

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

535.375

ЭФФЕКТ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МОЛЕКУЛАМИ, АДСОРБИРОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общая характеристика эффекта	345
2. Теоретические модели, описывающие эффект гигантского комбинационного рассеяния	347
3. Эксперименты, подтверждающие электромагнитную природу эффекта ГКР	350
4. Эффект ГКР и локальные поля коллективных электронных колебаний (тео- ретическое рассмотрение)	354
5. Заключение	357
Цитированная литература	359

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТА

Эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) состоит в огромном (в 10^5 — 10^6 раз) возрастании эффективного сечения комбинационного рассеяния (КР) света молекулами, адсорбированными на поверхности благородных металлов: серебра (Ag), золота (Au), меди (Cu) ¹⁻⁴. Это явление привлекает в настоящее время большой интерес специалистов по спектроскопии КР и химиков и активно исследуется. Достаточно сказать, что на последней (VII) международной конференции по спектроскопии комбинационного рассеяния света в Оттаве (август 1980 г.) эффекту ГКР была посвящена отдельная секция, где были заслушаны 20 докладов (из них — 7 приглашенных). К настоящему времени уже имеется несколько обзоров на эту тему ⁵⁻⁷. Такой интерес вызывается, главным образом, двумя обстоятельствами.

С физической точки зрения столь сильный эффект оказался неожиданным, и его открытие стимулировало новые исследования и появление новых представлений в оптике поверхностей. С практической точки зрения метод ГКР после полного выяснения механизма этого эффекта и установления соответствующего экспериментального контроля обещает стать мощным спектроскопическим методом исследования поверхностей металла, поверхностей раздела твердых тел, а также поверхностей раздела электродов и рабочих смесей при электрохимических реакциях. Он обладает высокой спектральной разрешающей способностью и чувствительностью к детальной картине молекулярного окружения поверхности. Гигантское усиление сигнала КР на поверхности металла может быть использовано для детектирования малого числа молекул и обнаружения очень слабых липидов.

Внимание к рассматриваемому здесь эффекту было привлечено после установления того факта, что монослой молекул пиридина, адсорбированных на электрохимически приготовленной шероховатой поверхности серебра, дает сигнал КР на порядки превосходящие те, которые можно ожидать от столь малого количества рассеивающих молекул (поверхностная плотность — порядка 10^{14} мол/см²)¹.

В последующих работах^{2-4, 8} были зарегистрированы значительно большие усиления. В случае монослой молекул пиридина на Ag при возбуждении линией 5145 Å с мощностью 50 мВт наблюдается сигнал ГКР порядка 10^5 фотоотсчетов с ФЭУ в секунду, что соответствует возрастанию

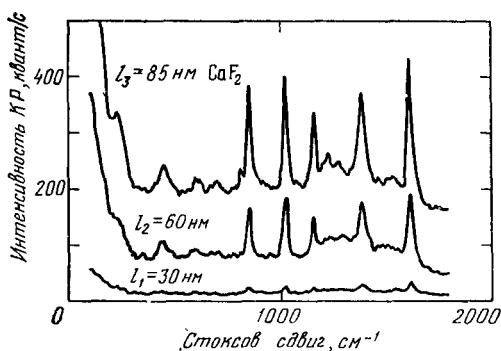


Рис. 1. Сигнал ГКР от молекул 4-пиридина — СОН на поверхности Ag при трех различных толщинах l слоя CaF_2 ($l_1 = 30$ нм $< l_2 < l_3$), соответствующих трем различным амплитудам h , поверхностной шероховатости Ag ($h_1 < h_2 < h_3$)²².

эффективного молекулярного сечения КР в 10^6 раз по сравнению со случаем возбуждения КР в объеме жидкости^{2,3, 8-11}. Эффект ГКР на поверхности зарегистрирован для широкого класса молекул различного типа: пиразина¹² (при этом, помимо разрешенных, наблюдались также линии, запрещенные в КР на свободных молекулах), CO^{13} , метилпиридина¹⁴, CN^{15} (здесь наблюдались дополнительные либрационные низкочастотные моды), этилена и пропилена¹⁶, CO_2 , Cl^- , изоникотиновой кислоты, бензойной кислоты, адсорбированных на поверхности Ag, Au, Cu, (причем наиболее сильный эффект ГКР вне зависимости от типа молекул дает Ag).

Помимо электрохимического способа адсорбции молекул на поверхности из раствора^{1-4, 8-10}, использовался также метод адсорбции из паров на поверхность, находящуюся в воздухе¹, а также в вакуумных камерах^{13, 18, 19} (с давлением паров 10^{-6} — 10^{-7} Торр). Последний метод позволяет особенно точно контролировать поверхностную плотность числа молекул и изучать зависимость от нее эффекта ГКР¹⁹. Эффект ГКР наблюдался также на островковых пленках⁶ и металлических коллоидных частицах^{20, 21} и в диодных структурах²². Общим свойством перечисленных выше случаев является наличие на поверхности (или в объеме) квазимикроскопических (со случайными размерами порядка 100—1000 Å) металлических зерен в форме выступов или сфероидов, хаотично распределенных в пространстве с расстоянием между ними того же порядка, что и размеры зерен. Такая картина выявляется, например, при исследовании поверхности методами электронной микроскопии⁵.

Эффект ГКР на достаточно гладкой поверхности металла, по-видимому, не наблюдался. С другой стороны, как показали эксперименты²², с уменьшением степени шероховатости поверхности металла интенсивность сигнала ГКР монотонно убывает (рис. 1).

В этих экспериментах эффект ГКР наблюдался в туннельных диодных структурах, которые изготавливались нанесением последовательных слоев Al, окисла Al с монослоем молекул и слоя CaF_2 на поверхность сте-

клянной подложки. Модуляция рельефа поверхности создавалась предварительным нанесением слоя CaF_2 на стеклянную подложку. При этом поверхность Ag имела случайную холмистую форму с высотой «холмов» $h \sim 1\text{--}100$ нм и радиусом поперечной корреляции $30\text{--}80$ нм.

С увеличением толщины слоя CaF_2 высота «холмов» росла и соответственно возрастал сигнал ГКР, достигая насыщения при h порядка нескольких десятков нанометров. (Эти же структуры одновременно исследовались и методом спектроскопии неупругого электронного туннелирования.) Аналогичное поведение отмечено и в работе ¹⁹, где было установлено, что сигнал ГКР полностью теряется в шуме при размерах поверхностных шероховатостей порядка $20\text{--}2 \text{ \AA}$, в то время как при размерах $500\text{--}2000 \text{ \AA}$ получалось усиление в $5 \cdot 10^4$ раз.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ЭФФЕКТ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Сейчас, по-видимому, можно считать твердо установленным тот факт, что наличие на поверхности (или в объеме) геометрически ограниченных металлических структур с субмикроскопическими размерами играет решающую роль в проявлении эффекта ГКР (см. ²⁵, а также обзор теоретических моделей ГКР ⁷). Этот факт, а также ряд других (см. ниже), позволяют сделать выбор между несколькими возможными механизмами ГКР, которые были предложены к настоящему моменту.

Теории ГКР разделяются на следующие категории в зависимости от основного физического механизма, положенного в основу теории.

1) Объяснение ГКР как резонансного КР, возникающего при сдвиге и уширении электронных уровней молекулы при адсорбировании ^{26–29}. Одним из механизмов, который может приводить к уширению и сдвигу электронных уровней адсорбированных молекул, является взаимодействие с электромагнитными модами поверхности — поверхностными плазмонами ^{23, 24, 26, 27}. Другим возможным механизмом сдвига уровней является образование комплекса молекула — металл (химическая связь) ^{28, 29}.

2) Теория модулированного поверхностного отражения ³⁰, основанная на предположении, что колебания заряда химической связи молекулы с металлом модулируют коэффициент отражения металлической поверхности за счет модуляции восприимчивости комплекса молекула — металл.

3) Теория поля изображающих диполей ^{31–33}, которая использует идею о сингулярном возрастании поляризуемости молекулы при приближении ее к поверхности металла за счет влияния полей диполей изображения.

4) Микроскопические теории эффекта ГКР, основанные на рассмотрении процессов возбуждения и релаксации электронных и вибронных состояний в металле и молекуле ^{34–36}.

5) Электромагнитные теории ГКР, в которых ключевую роль играют поля, создаваемые электронными колебаниями в геометрически ограниченных субмикроскопических структурах (шероховатостях поверхности или коллоидных частицах ^{37, 25, 30, 38, 46}). По существу, теории последнего класса базируются на явлении резонансного возрастания «локального», т. е. действующего на адсорбированную молекулу светового поля, возникающего в системе близко расположенных субмикроскопических частиц благородных металлов (это же явление ответственно за специфические оптические свойства тонко измельченных металлических суспензий — например, мелкодисперсного золота, входящего в состав рубиновых стекол, и т. п. ³⁹, § 13.5). Именно теория последнего класса полнее всего

описывают всю совокупность экспериментов по ГКР. Например, механизмы, на которых базируются теории (1)–(4), никак не связаны со степенью шероховатости поверхности, поэтому теории предсказывают эффект ГКР также и на гладкой поверхности металла. Этот вывод находится в противоречии с экспериментом.

В электромагнитной же теории действующего поля наличие геометрически ограниченных металлических структур на поверхности металла или в объеме пленок является ключевым фактором, определяющим эффект ГКР.

Физическая суть эффекта ГКР с точки зрения модели может быть объяснена следующим образом (количественное рассмотрение см. ниже, гл. 4).

Шероховатая металлическая поверхность может быть упрощенно представлена как совокупность субмикроскопических металлических частиц, например, в форме эллипсоидов (или сфероидов) со случайными размерами (меньшими длины волны света), хаотически распределенных по поверхности металла.

Размеры этих частиц должны быть в то же время достаточно большими по сравнению с межатомным расстоянием, чтобы в них имелся свободный электронный газ в зоне проводимости.

Локализованные колебания электронной плотности таких эллипсоидов обладают осциллирующими дипольными моментами, которые взаимодействуют друг с другом через кулоновское поле, образуя коллективные моды. Благодаря этому шероховатые металлические поверхности должны обладать максимумами оптического поглощения, соответствующими возбуждению продольных и поперечных (по отношению к поверхности) мод плазменных колебаний. Такие резонансы вполне аналогичны оптическим полосам поглощения тонких (толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$) островковых пленок Ag, Au, Cu, состоящих, как показывает электронная микроскопия, из субмикроскопических «островков», поперечные размеры которых значительно меньше длины волны видимого света⁴⁰. Эти дополнительные полосы поглощения, которые отсутствуют у металлов в объеме, лежат в желто-красной (или в ближней ИК) областях спектра. В последнее время они активно исследовались (см. например, ^{41–43}). Было выяснено, что они обусловлены возбуждением под действием световой волны продольных (по отношению к поверхности) коллективных электронных колебаний в металлических «островках» или локализованных поверхностных плазмонов. Соответствующие частоты «перпендикулярных» колебаний лежат для этих металлов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и, вследствие сильного межзонного поглощения в этом диапазоне, дополнительных резонансов там не наблюдается.

Аналогичные дополнительные резонансы поглощения в видимом диапазоне демонстрируют и другие системы, образованные тонко измельченными металлическими порошками и суспензиями.

Основы теории аномального дополнительного поглощения системами, состоящими из металлических частиц с размерами меньше длины волны света, фактически были заложены еще в работах Максвелла — Гарнетта⁴⁴ и Ми⁴⁵ около 80 лет назад (см. также ³⁹, с. 693).

Важно подчеркнуть, что в области частот, где расположены эти полосы поглощения, обычная («объемная») диэлектрическая проницаемость металлов не испытывает никаких резонансов, и возникновение полос целиком связано с появлением здесь резонансов локального электрического поля световой волны внутри металлических частиц.

Если на поверхности таких частиц адсорбированы молекулы, то они испытывают действие резонансно возросшего локального поля $E_{\text{лок}}$ (на

частоте падающей световой волны ω_i). Возбужденные полем $E_{\text{лок}}$ осцилляции молекулярных диполей на стоксовой частоте $\omega_s = \omega_i - \Omega$ (где Ω — частота внутримолекулярных колебаний, активных в КР) в свою очередь возбуждают за счет своего кулоновского поля коллективные моды электронных колебаний в поверхностных структурах, которые, излучая на частоте ω_s , усиливают излучение молекулярных диполей. Таким образом, локализованные на поверхности (или в объеме) субмикроскопические металлические структуры действуют как аккумуляторы энергии и эффективно усиливают как падающее, так и рассеянное излучение, что и приводит к наблюдаемому эффективному возрастанию сечения КР.

В случае КР на свободной молекуле сечение рассеяния (мощность, рассеиваемая в единицу телесного угла) имеет вид

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{КР}} = k_s^4 |d_s|^2, \quad (1)$$

где $k_s = \omega_s/c$, $\omega_s = \omega_i - \Omega$, $d_s = rE_i$ — амплитуда стоксова молекулярного диполя, r — свертка тензора КР, E_i , ω_i — амплитуда и частота возбуждающей световой волны. В случае КР на адсорбированной на шероховатой поверхности металла молекуле амплитуда стоксова диполя равна $d_s = \tilde{r}E_{\text{лок}}$, где \tilde{r} — тензор КР адсорбированной молекулы (в котором учтен возможный сдвиг уровней молекулы), $E_{\text{лок}} = L(\omega_i)E_i$ — локальное поле. Эффективный излучающий на частоте ω_s дипольный момент

$$d_{\text{эфф}}(\omega_s) = L(\omega_s)d_s = L(\omega_s)L(\omega_i)\tilde{r}E_i, \quad (2)$$

где $L(\omega_s)$ учитывает вклад от дипольных моментов геометрически ограниченных металлических структур.

Подставляя (2) в (1), получаем сечение КР молекулы, находящейся на шероховатой поверхности металла (или поверхности коллоидных частиц):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ГКР}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{КР}} \left| \frac{\tilde{r}}{r} \right|^2 |L(\omega_s)|^2 |L(\omega_i)|^2. \quad (3)$$

Если пренебречь изменением тензора КР при адсорбировании ($\tilde{r} = r$), то коэффициент усиления КР, как это следует из (3), равен

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ГКР}} / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{КР}} \equiv G = |L(\omega_i)|^2 |L(\omega_s)|^2. \quad (4)$$

Как следует из работ ^{25, 46} (см. также гл. 4), для определенных металлов при резонансных условиях коэффициент «усиления» G может оказаться порядка 10^6 — 10^8 .

Другой моделью шероховатой металлической поверхности, которая приводит к появлению дополнительных оптических резонансов, эквивалентных описанным выше, является представление ее в виде суперпозиции большого набора регулярных синусоидальных решеток с различными амплитудами, ориентациями «штрихов» и расстояниями между соседними «штрихами» ^{46, 22}. Возникновение в такой системе дополнительной полосы поглощения света связывается с возбуждением в какой-либо одной фурье-компоненте (характеризуемой вектором обратной решетки \mathbf{q}) связанной поверхностной волны коллективных возбуждений электронной плотности и электромагнитных колебаний — так называемых поверхностных плазмонов ⁴⁷ — в условиях выполнения закона сохранения квазиимпульса: $\mathbf{k}_t = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, где \mathbf{k}_t — тангенциальная составляющая волнового вектора падающей электромагнитной волны, \mathbf{K} — собственный волновой вектор поверхностного плазмона.

При падении света из вакуума на металлическую поверхность уравнение дисперсии поверхностного плазмона имеет вид ¹⁷

$$K^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{\epsilon}{\epsilon + 1}, \quad (5)$$

где ω — частота плазмона, совпадающая с частотой ω_i падающей световой волны, ϵ — диэлектрическая проницаемость металла. В области существования поверхностных плазмонов $\text{Re } \epsilon \equiv \epsilon' < 0$, поэтому при всех углах падения $|K| > |k_t|$, откуда следует, что возбуждение поверхностных плазмонов световой волной, падающей из вакуума на ровную металлическую поверхность, невозможно из-за невозможности выполнения условия сохранения квазиимпульса. Однако при наличии возмущения поверхности металла регулярной решеткой с определенным вектором q , либо случайной шероховатостью, имеющей фурье-компоненту с вектором q , условие сохранения квазиимпульса удовлетворяется, и поверхностный плазмон может быть возбужден световой волной, что эквивалентно возрастанию действующего, т. е. локального поля световой волны. Испытывают резонансное возрастание и все эффекты, определяемые локальным полем световой волны — в том числе и эффективность комбинационного рассеяния адсорбированными на металле молекулами.

3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНУЮ ПРИРОДУ ЭФФЕКТА ГКР

В последнее время были проведены эксперименты, результаты которых служат сильным подтверждением гипотезы об электромагнитном характере эффекта ГКР, причем они отчетливо выявляют роль поверхностных плазмонов. В работе ²² использовались регулярно модулированные поверхности (голографические решетки с периодом 200—800 нм и амплитудой

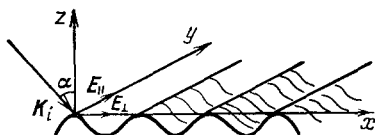


Рис. 2. Возбуждение световой волной с x -проекцией вектора напряженности E_{\perp} поверхностных плазмонов на синусоидально модулированной поверхности Ag.

Поле E_{\parallel} не возбуждает поверхностные плазмоны. Сигнал ГКР наблюдается только в конфигурации с E_{\perp} ²².

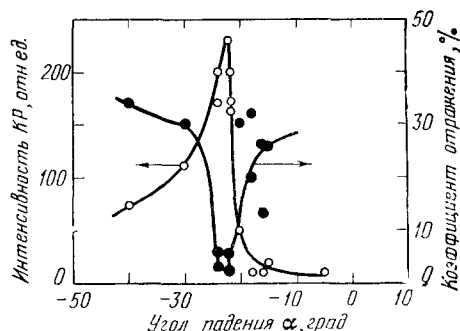
0—500 нм), на которые наносился тонкий слой серебра, повторявший профиль модуляции, и на него — исследуемые молекулы (рис. 2). Если падающая волна была поляризована вдоль оси y (E_{\parallel}), то поверхностные плазмоны в Ag не возбуждаются, и сигнал КР не регистрируется. Если вектор поляризации волны имеет составляющую, перпендикулярную гребню модуляции (E_{\perp}), то свет возбуждает поверхностные плазмоны, и, наблюдается сильный сигнал ГКР (фактор «усиления» $G \sim 10^5$), причем положение углового максимума интенсивности ГКР соответствует дисперсионному уравнению поверхностного плазмона. При этом угловой максимум ГКР совпадает с угловым максимумом поглощения света шероховатой поверхностью, при котором световая энергия трансформируется в энергию поверхностных плазмонов (рис. 3).

В эксперименте ⁴⁸ для проверки механизма ГКР снималась частотная зависимость интенсивности сигнала ГКР для различных молекул, адсорбированных на поверхности Ag. Несмотря на сильное различие в электронных структурах молекул, максимумы ГКР незначительно смещены друг относительно друга и лежат в области поверхностного плазмонного резонанса (рис. 4). Для Au и Cu наблюдается такая же картина, но максимумы ГКР

сдвинуты в длинноволновую сторону, как и максимумы поверхностного плазмонного поглощения.

Как показано в работах ³⁷, металлами, которые обладают коллективными электронными резонансами в видимой области, являются Ag, Au и Cu, на которых и наблюдается эффект ГКР. В работе ⁴⁹ проведено изучение возможностей наблюдения ГКР на переходных металлах V, Cr, Ti,

Рис. 3. Зависимость интенсивности ГКР и коэффициента отражения света от угла падения α лазерного пучка на синусоидально модулированную поверхность Ag с адсорбированными молекулами 4-нитробензойной кислоты ²² (ср. с рис. 2).



Mn, Ni, Co, Fe, Pd. Полученные данные показывают, что резонансы поверхностных плазмонов для них лежат в ультрафиолетовой области ($\hbar\omega_i \sim 3-4$ эВ), причем наилучшим кандидатом оказывается Pd (пик поглощения и усиления КР лежит при 3,3 эВ, т. е. при $\lambda_i = 375$ нм).

Отметим, однако, что положение резонанса должно зависеть от геометрии и статистики поверхностных неоднородностей (см. гл. 4, форму-

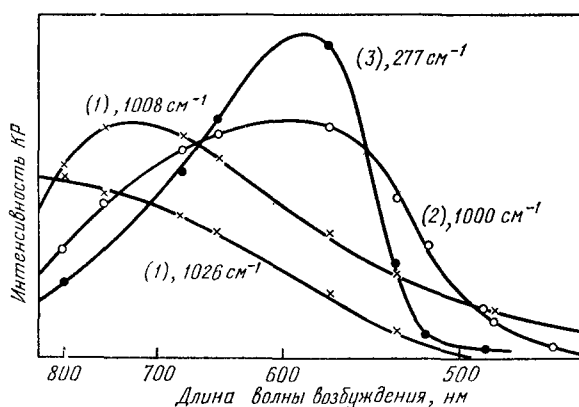


Рис. 4. Зависимость интенсивности ГКР на Ag от длины волны возбуждающего излучения для молекул с сильно различающимися электронными структурами ⁴⁸.

1 — пиридин, 2 — трифенилфосфин, 3 — молекула $[(NH_3)_5 RuOR_4(NH_3)_4OR_4(NH_3)_5]^{3+}$. Указаны частоты исследованных линий КР.

лы (14)). Поэтому, в принципе, возможно смещение резонанса в длинноволновую сторону. В работе ⁵⁰, например, сообщается о первом наблюдении ГКР (на молекулах CO, C₂H₄ и др.) на поверхности малых (порядка 100 Å в диаметре) коллоидных частиц Ni при возбуждении светом в видимом диапазоне (рис. 5). Для наблюдения эффекта ГКР важно, чтобы резонансная частота лежала ниже порога поглощения за счет межзонных переходов (коротковолновая граница эффекта ГКР). Если это условие не выполняется, поверхностные плазмоны эффективно не возбуждаются световой волной.

Если за эффект ГКР ответствен механизм локального поля плазменных, то небольшое удаление молекулы от поверхности металла не должно критическим образом влиять на эффект ГКР (в противоположность случаю химической связи молекулы с металлом). При удалении молекулы от

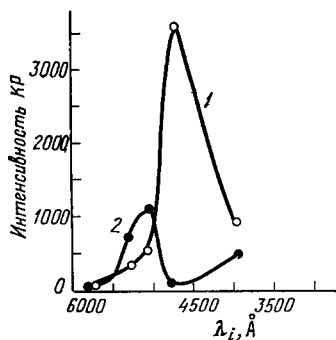


Рис. 5. Зависимость интенсивности ГКР от молекулярных комплексов $\text{CO} : \text{H}_2$ на поверхности коллоидных частиц никеля от длины волны возбуждающего излучения λ_i ⁵⁰.

Линия КР $\nu = 2912 \text{ см}^{-1}$. Кривые соответствуют различным пропорциям CO и H_2 . 1 — $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$; 2 — $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 4$.

поверхности на достаточно малое расстояние R фактор усиления G должен уменьшаться по закону $G \sim (r_0/R)^{12}$, где r_0 — характерный геометрический размер неоднородности. Например, для поляризованной сферы радиуса r_0 кулоновское поле $E \sim r_0^3/R^3$, следовательно, $d_s \sim (r_0/R)^3$, $d_{\text{эфф}}(\omega_s) \sim (r_0/R)^6$ и $G \sim (r_0/R)^{12}$ (см., например, ⁵¹). Это означает, в частности, что эффект ГКР могут проявлять сразу несколько монослоев молекул, нанесенных на поверхность металла.

Зависимость ГКР от расстояния молекул до поверхности изучалась в работе ⁵² с использованием многослойных структур. В ней показано, что удаление молекул от поверхности даже на 50—100 Å существенно не меняло интенсивность сигнала ГКР. Это говорит о том, что для проявления эффекта ГКР достаточно просто близости молекулы к шероховатой поверхности (физическая адсорбция).

Недавно группа исследователей из лаборатории фирмы Белл (США) провела серию экспериментов ⁴⁰, результаты которых определенно свидетельствуют в пользу электромагнитной природы ГКР. В этих экспериментах в условиях контролируемого изменения поверхностной плотности островковой пленки Ag , осаждаемой на диэлектрическую подложку (это в определенном смысле моделировало регулярное изменение шероховатости сплошной металлической поверхности), проводилось параллельное измерение интенсивности комбинационного рассеяния молекулами, адсорбированными на поверхности металлических островков (радикалы CN^-), упругого релеевского рассеяния света и оптического поглощения в пленке. Результаты такого сравнительного исследования проведены на рис. 6. По оси абсцисс здесь отложена величина $d_m = m/\rho$ (где m — масса металла, осажденного на единицу поверхности подложки, ρ — объемная плотность). Она характеризует средний размер островков серебра. Отчетливо видна немонотонная зависимость всех оптических характеристик от d_m . Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, при $d_m < 60 \text{ Å}$ пленка была образована отдельными островками полуэллипсоидальной формы со средними размерами порядка расстояния между соседними островками. При $d_m > 60 \text{ Å}$ островки начинали сливаться, образуя при $d_m \geq 150 \text{ Å}$ сплошной достаточно ровный металлический слой.

Данные по пропускательной и отражательной способности пленки могут быть использованы для вычисления (по формулам Френеля) эффек-

тивной комплексной диэлектрической проницаемости пленки $\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}' + i\tilde{\epsilon}''$ и по ней — фактора локального поля $|L(\omega)|^4$. Соответствующие зависимости $\tilde{\epsilon}''$ и $|L|^4$ от d_m приведены на рис. 7. Обращает на себя практически полное совпадение зависимостей фактора локального поля и интенсивности КР от d_m при $d_m \leq 60$ Å; при больших значениях d_m имеется некоторое количественное различие этих зависимостей, однако их качественный ход

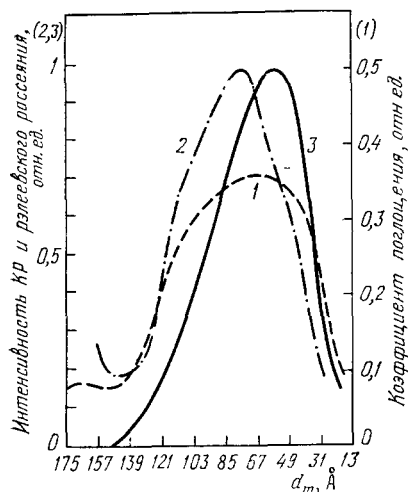


Рис. 6. Зависимость коэффициента оптического поглощения (1), интенсивностей рэлеевского рассеяния (2) и КР (линия 2144 см^{-1} молекулы CN^-) (3) от размеров зерен d_m пленки Ag.

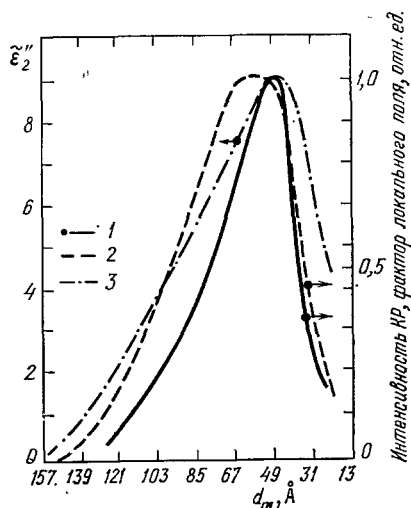


Рис. 7. Сравнение теоретической зависимости мнимой части эффективной диэлектрической проницаемости пленки ϵ'' и фактора локального поля $|L|^4$ с экспериментальной зависимостью интенсивности КР от размеров зерен пленки d_m .

1 — $\epsilon''(\omega)$, 2 — КР, 3 — фактор локального поля.

везде одинаков. Авторы ⁴⁰ с полным основанием делают вывод, что полученные ими данные являются сильным аргументом в пользу модели ГКР, основанной на учете резонансного возрастания локального поля вблизи шероховатых металлических поверхностей.

Необходимо, однако, отметить, что в ряде случаев для эффекта ГКР оказывается важен характер связи адсорбированной молекулы с поверхностью металла. Так, в работах ^{6, 9} показано, что молекулы бензойной кислоты проявляют эффект ГКР на Ag при наличии химической связи с поверхностью посредством COOH -группы (химическая адсорбция) и не дают эффекта ГКР в случае простой близости бензольного кольца к поверхности (физическая адсорбция). Эти результаты говорят о том, что на эффект ГКР в частных случаях могут оказывать влияние и другие механизмы, помимо электромагнитного. Например, механизм модуляции поверхностного отражения ³⁰ позволяет качественно и количественно интерпретировать результаты эксперимента ⁶³, в котором молекула CN^- находилась в сильной химической связи с поверхностью Ag (через атом углерода) и наблюдались две моды: ω_+ и ω_- (ω_+ — относительные колебания атомов, ω_- — колебания молекулы как целого относительно металла). Экспериментально измеренное отношение интенсивностей линий ГКР $(I_+/I_-) \approx 0,1$; находится в хорошем согласии с теорией ³⁰ $(I_+/I_-)_{\text{ор}} \approx 0,15$.

Возможны и ситуации, когда электромагнитный механизм комбинируется с другими механизмами усиления ГКР. Так при ГКР в диодных структурах ²² наблюдаются усиления $G \sim 10^5$. В то же время по оценкам авторов для чисто электромагнитного механизма фактор усиления $G \approx 10^3$. Дополнительное усиление могут дать поля изображающих диполей ³¹⁻³³. Кроме этого, авторами ²² рассмотрен новый механизм гигантского КР ($G \sim 10^4-10^8$) молекул, находящихся в области барьерного потенциала диода, за счет модуляции барьерного потенциала молекулярными колебаниями ⁴⁶.

1. ЭФФЕКТ ГКР И ЛОКАЛЬНЫЕ ПОЛЯ КОЛЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОЛЕБАНИЙ (ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ)

Обзор экспериментальных данных, проведенный выше, показывает, что основным механизмом, лежащим в основе эффекта ГКР, является механизм резонансного возрастания локального поля световой волны вблизи шероховатых металлических поверхностей и в коллоидных пленках.

В настоящем разделе мы на основе простой модели рассчитаем основные характеристики такого механизма.

Среду, в которой имеет место эффект ГКР, мы представим в виде тонкой диэлектрической пленки, содержащей хаотично распределенные коллоидные металлические частицы (с размерами меньшими длины волны

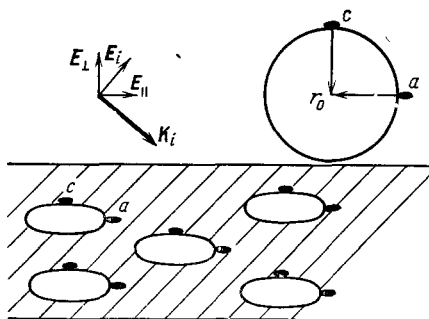


Рис. 8. Модель диэлектрической пленки с металлическими коллоидными частицами в поле световой волны E_i .

Металлические эллипсоиды вращения (светлые овалы) — в диэлектрике (заштрихован). Рассматриваются молекулы в точках a и c . Вверху справа — сферическая коллоидная частица с адсорбированными молекулами.

света и толщины пленки). Для упрощения расчетов мы будем считать эти частицы одинаково ориентированными эллипсоидами вращения (с полуосями r_a и r_c и объемом v_0 (рис. 8)), полагая, что молекулы, изучаемые с помощью КР, адсорбированы на поверхности этих частиц. (Отметим, что близкие модели использовались в работах ^{37, 25} для расчета резонанса оптического поглощения тонких коллоидных пленок и при рассмотрении ГКР на поверхности металла.)

Пусть на такую систему падает световая волна с вектором напряженности $E_i = E_{||}$, параллельным поверхности пленки (аналогично можно рассмотреть и случай E_{\perp} (см. рис. 8)). Поле внутри эллипсоида (локальное поле, $E_{\text{лок}}$) состоит из поля падающей волны, поля деполяризации данного эллипсоида и «поля Лоренца», обусловленного вкладом от дипольных моментов окружающих эллипсоидов (коллективный эффект):

$$E_{\text{лок}}(\omega_1) = E_1 - \mathcal{L} 4\pi P_0 + \beta 4\pi P, \quad (6)$$

где $\mathcal{L} = \mathcal{L}_{||}$ — фактор деполяризации, определяемый геометрией частицы, ($\mathcal{L} = 1/3$ для шара и $\mathcal{L} \ll 1$ для вытянутого эллипсоида), P_0 — дипольный момент единицы объема эллипсоида, т. е. его поляризация, β — константа поля Лоренца, $P = n_0 d_0$, n_0 — число эллипсоидов в единице объема, $d_0 = P_0 v_0$ дипольный момент эллипсоида.

Поляризация эллипсоида связана с локальным полем соотношением

$$\mathbf{P}_3 = \frac{\varepsilon(\omega_1) - 1}{4\pi} \mathbf{E}_{\text{лок}}, \quad (7)$$

где $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость металла. Соответственно

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} q \mathbf{E}_{\text{лок}}, \quad (8)$$

где $q = v_0 n_3$ — объем, занимаемый металлом в единице объема пленки. Для простоты мы положим диэлектрическую проницаемость диэлектрика, заполняющего пространство между эллипсоидами, равной единице.

Из (6) и (7), (8) получаем для локального поля

$$\mathbf{E}_{\text{лок}}(\omega_1) = \frac{\mathbf{E}_1}{1 + (\varepsilon(\omega_1) - 1)(\mathcal{L} - \beta q)} \equiv L(\omega_1) \mathbf{E}_1. \quad (9)$$

Значения эффективных локальных полей, действующих на молекулы, находящиеся на поверхности эллипсоида в точках a и c , (см. рис. 8) будут отличаться друг от друга. В точке c , вследствие непрерывности тангенциальной компоненты, действующее поле \mathbf{E}_c равно

$$\mathbf{E}_c = \mathbf{E}_{\text{лок}} = L(\omega_1) \mathbf{E}_1 \equiv L_c \mathbf{E}_1, \quad (10)$$

а в точке a , вследствие скачка нормальной компоненты,

$$\mathbf{E}_a = \mathbf{E}_{\text{лок}} + 4\pi\sigma n = \mathbf{E}_{\text{лок}} + 4\pi \operatorname{Re} \mathbf{P}_3. \quad (11)$$

Из (7) и (11) имеем для действующего поля

$$\mathbf{E}_a = \varepsilon'(\omega_1) \mathbf{E}_{\text{лок}} = \varepsilon'(\omega_1) L(\omega_1) \mathbf{E}_1 \equiv L_a \mathbf{E}_1. \quad (12)$$

Из (9) следует, что фактор локального поля $|L(\omega_i)|$ достигает максимума при резонансном значении $\omega_i = \omega_r$, которое определяется из условия обращения в нуль реальной части знаменателя:

$$1 + [\varepsilon'(\omega_r) - 1](\mathcal{L} - \beta q) = 0. \quad (13)$$

На этой же частоте должен наблюдаться «дополнительный» (не связанный с резонансом $\operatorname{Im} \varepsilon$) максимум поглощения света пленкой. Действительно, коэффициент поглощения равен отношению мощности, диссипируемой в единице объема, к мощности, проходящей через единицу поверхности:

$$\alpha_{\text{полг}}(\omega) = \frac{\varepsilon'' q \omega |\mathbf{E}_{\text{лок}}|^2}{4\pi} \left(\frac{c |\mathbf{E}_1|^2}{4\pi} \right)^{-1} = q \varepsilon''(\omega) \frac{\omega}{c} |L(\omega)|^2.$$

Поскольку $\varepsilon''(\omega)$ изменяется монотонно в зависимости от ω в области резонансного изменения $|L(\omega)|^2$, то резонанс оптического поглощения действительно определяется формулой (13).

Для вычисления значения ω_r используем в (9) явное выражение для $\varepsilon'(\omega)$, которое фигурирует в теории бесстолкновительной плазмы электронов проводимости металла: $\varepsilon' = \varepsilon_0 - \omega_p^2/\omega^2$, где ε_0 — вклад в диэлектрическую проницаемость за счет межзонных переходов (в области резонанса $\varepsilon_0 \approx \text{const}$), $\omega_p^2 = 4\pi n_e e^2/m_e$ — квадрат плазменной частоты электронного газа. Тогда вблизи ω_r из (9) с учетом (13) получим

$$|L(\omega)|^2 = \frac{(\varepsilon'(\omega_r) - 1)^2 \omega^4 \omega_r^4 / \omega_p^4}{(\omega^2 - \omega_r^2)^2 + (\omega^4 \omega_r^4 / \omega_p^4) [\varepsilon''(\omega)]^2}, \quad (14)$$

где

$$\omega_r = \omega_p \left(\varepsilon_0 + \frac{\beta q - \mathcal{L} + 1}{\mathcal{L} - \beta q} \right)^{-1/2}. \quad (14')$$

В частном случае $\mathcal{L} = 1/3$ (шар), $\beta = 1/3$ (поле Лоренца) формула (14') переходит в формулу для резонансной длины волны оптического поглощения коллоидной пленки, полученную в работе ³⁷.

Из (14') видно, что резонанс имеет место только при наличии в среде металлических частиц ограниченных размеров, которые характеризуются фактором деполяризации \mathcal{L} и фактором взаимного влияния β (при «выключении» взаимодействия между частицами ($\beta = 0$) из (14) получаем резонанс поглощения одной такой частицы). При переходе к сплошной среде ($\mathcal{L} \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow 0$, $q \rightarrow 1$) резонанс исчезает.

Отметим, что формула (14') предсказывает длинноволновый сдвиг ω_r при переходе от Ag к Au и Cu (поскольку для $\text{Ag}\epsilon_0 = 4$, для $\text{Au}\epsilon_0 = 8$, а для $\text{Cu}\epsilon_0 = 10,9$), что действительно наблюдается на эксперименте.

При $\omega_1 = \omega_r$ фактор усиления КР в точке a , как это следует из (12), (9) и (13), будет максимален и равен

$$|L_a|^2 = \frac{\epsilon'^2(\omega_r)(\epsilon'(\omega_r) - 1)^2}{\epsilon''^2(\omega_r)}, \quad (15)$$

а максимальный фактор усиления КР в точке c

$$|L_c|^2 = \frac{(\epsilon'(\omega_r) - 1)^2}{\epsilon''^2(\omega_r)^2}. \quad (16)$$

Дополнительное усиление КР возникает вследствие того, что молекулярные стоксовы диполи (возбужденные локальными полями (10) или (12)), в свою очередь, индуцируют дипольные моменты эллипсоидов, осциллирующие и излучающие на частоте ω_s . Для оценки этого эффекта мы рассмотрим вместо эллипсоида простой случай шара радиуса r_0 , а затем по аналогии перейдем к случаю эллипсоида. Молекулярный диполь \mathbf{d}_s расположенный в начале координат, создает в точке \mathbf{R} поле

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}) = \frac{-\mathbf{d}_s + 3(\mathbf{d}_s \hat{\mathbf{R}})\hat{\mathbf{R}}}{R^3}, \quad \hat{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|}.$$

Если молекула находится в конфигурации c на поверхности шара (см. рис. 8), то поле в центре шара

$$|\mathbf{E}_s(r_0)| = -\frac{d_s}{r_0^3}. \quad (17)$$

Локальное поле внутри шара задается формулой, аналогичной (6), (9):

$$\mathbf{E}_{\text{лок}}(\omega_s) = \mathbf{E}_s(r_0) - \mathcal{L}_{\text{ш}} 4\pi \mathbf{P}_{\text{ш}}(\omega_s) + \beta 4\pi \mathbf{P}(\omega_s).$$

Дипольный момент шара с учетом (17) и значения $\mathcal{L}_{\text{ш}} = 1/3$, можно записать в виде

$$d_{\text{ш}}(\omega_s) = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \frac{\epsilon(\omega_s) - 1}{4\pi} |\mathbf{E}_{\text{лок}}(\omega_s)| = \mathcal{L}_{\text{ш}} (\epsilon(\omega_s) - 1) L(\omega_s) d_s.$$

Для эллипсоида в этом выражении производится замена $\mathcal{L}_{\text{ш}} \rightarrow \mathcal{L}_s$. Таким образом, эффективный излучающий на частоте ω_s дипольный момент молекулы в положении c равен

$$d_c(\omega_s) = d_s + d_s = \{1 - \mathcal{L}[\epsilon(\omega_s) - 1] L(\omega_s)\} d_s. \quad (18)$$

Аналогично можно показать, что для молекулы в точке a

$$d_a(\omega_s) = \{1 + (1 - \mathcal{L})[\epsilon(\omega_s) - 1] L(\omega_s)\} d_s. \quad (19)$$

Из (19) или (18) с учетом (2) получаем второй фактор усиления КР в формуле (5), который зависит от положения молекулы на поверхности коллоидной частицы:

В точке a (см. рис. 8)

$$|L_a(\omega_s)|^2 = |1 + (1 - \mathcal{L})(\epsilon(\omega_s) - 1)L(\omega_s)|^2 \approx \\ \approx (1 - \mathcal{L})^2 |\epsilon(\omega_s) - 1|^2 |L(\omega_s)|^2. \quad (20)$$

В точке c

$$|L_c(\omega_s)|^2 = |1 - \mathcal{L}(\epsilon(\omega_s) - 1)L(\omega_s)|^2 \approx \mathcal{L}^2 |\epsilon(\omega_s) - 1|^2 |L(\omega_s)|^2 \quad (2.1)$$

Из (5) с помощью (15) и (20) или (16) и (21) получаем выражение для максимального коэффициента усиления КР ($\omega_s \approx \omega_i = \omega_r$) в точке a :

$$G_a = (1 - \mathcal{L})^2 \left[\frac{\epsilon'(\omega_r)}{\epsilon''(\omega_r)} \right]^4 [\epsilon'(\omega_r) - 1]^2 |\epsilon(\omega_r) - 1|^2 \quad (22)$$

или в точке c :

$$G_c = \mathcal{L}^2 \left[\frac{\epsilon'(\omega_r)}{\epsilon''(\omega_r)} \right]^4 |\epsilon(\omega_r) - 1|^2. \quad (23)$$

Как видно из (22), (23), молекулы, адсорбированные в точке a , имеют гораздо больший коэффициент усиления КР:

$$\frac{G_a}{G_c} = \frac{(1 - \mathcal{L})^2}{\mathcal{L}^2} |\epsilon(\omega_r) - 1|^2 \sim \frac{\epsilon'^2(\omega_r)}{\mathcal{L}^2} \gg 1,$$

поскольку $|\epsilon'(\omega_r)| \gg 1$, а $\mathcal{L} \ll 1$ (например, $\mathcal{L} = 0,2$ при отношении полуосей эллипса $r_a/r_c \sim 2,5$). Сходные результаты могут быть получены и для шероховатой металлической поверхности²⁵.

Проведем теперь численные оценки коэффициентов усиления ГКР и резонансного значения $\lambda_r = 2\pi c/\omega_r$, ориентируясь на значения параметров, характерные для Ag. Для частного случая $\beta = \mathcal{L} = 1/3$ (действующее поле Лоренца в случае металлических сфер) из (14) получаем

$$\lambda_r = \lambda_p \sqrt{\epsilon_0 + \frac{q+2}{1-q}},$$

где $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$. Для Ag характерные значения λ_r составляют 600—700 нм (см. рис. 4), а $\lambda_p = 136$ нм (т. е. $\lambda_r/\lambda_p \approx 5$), $\epsilon_0 = 4$ (см. 37). Тогда $q \approx 0,86$ и $\epsilon'(\omega_i) \approx -20$. Значения ϵ'' для тонких пленок значительно больше, чем для объема вследствие поверхностного рассеяния плазмонов и увеличения числа дефектов решетки⁵⁴⁻⁵⁶. Взяв $\epsilon'' = 5$ (что на порядок превышает значения для ϵ'' в объеме), получаем из (22) и (23), что $G_c \sim 5 \cdot 10^2$ и $G_a \sim 10^6$. Эффективное значение усиления получается путем усреднения по всем положениям молекулы на поверхности.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект ГКР, которому посвящен данный обзор, является ярким примером сильного изменения оптических характеристик молекул при их сближении с поверхностью субмикроскопических металлических структур, которые служат аккумуляторами и усилителями падающего и рассеянного излучения.

В аналогичных условиях должно происходить усиление и других линейных и нелинейных оптических эффектов. Например, как сообщается в работах^{57, 58}, интенсивность люминесценции монослоя молекул красителя возрастала на порядок, когда он наносился на шероховатую поверхность Ag. Подобные же эффекты усиления имеют место и при неупругом рассеянии света (или люминесценции) на электронно-дырочных возбуждениях на поверхности металла^{4, 8}.

Р. Шенс с сотрудниками⁵⁹ наблюдали резкое возрастание эффективности генерации второй гармоники (ГВГ) на шероховатой серебряной поверхности по сравнению с эффективностью ГВГ на полированной поверхности, причем величина этого эффекта ($G \sim 10^4$) находилась в близком соответствии с оценками, сделанными на основе модели локального поля. В последующей работе этой же группы⁶⁰ наблюдалось дальнейшее увеличение эффективности ГВГ при помещении на шероховатую серебряную поверхность монослоя нецентросимметричных молекул.

Резюмируя, можно сделать вывод, что в настоящее время основная причина возникновения гигантских резонансов в комбинационном рассеянии света молекулами, адсорбированными на шероховатых металлических поверхностях, островковых и коллоидных пленках, выяснена: она состоит в резком увеличении локального поля световой волны вблизи перечисленных поверхностных структур за счет резонанса с локализованными коллективными колебаниями электронов проводимости (т. е. с локализованными поверхностными плазмонами). Частоты таких резонансов для желтых благородных металлов (Cu, Au) и серебра (Ag) лежат в видимом диапазоне; для других металлов они, по-видимому, располагаются в более коротковолновой области спектра *).

Однако целый ряд особенностей эффекта ГКР и некоторые сопутствующие явления еще ждут своего адекватного описания. Это относится, прежде всего, к выяснению природы широкополосного некогерентного свечения, сопровождающего ГКР и обладающего сходной с ГКР зависимостью от шероховатости и длины волны возбуждающего света. Хотя имеются веские доводы в пользу того, что это свечение порождено люминесценцией поверхностей⁶¹, есть и противоречащие этому толкованию факты. Не до конца ясна роль хемисорбции и, вообще, характера и силы химической связи молекулы с металлом в явлении ГКР. Существующие теории локального поля достаточно грубы и не учитывают некоторых тонких характеристик поверхностей и адсорбированных молекул и т. д.

Именно эти несовершенства представлений, основанных на «классической» теории локального поля, дают в некоторых случаях основание сомневаться в универсальности и всеобъемлющем характере этой теории. В ряде экспериментов, которые, однако, были выполнены с электролитически приготовленными поверхностями, а не с осажденными из вакуума пленками (см. обзор⁶⁷ и статьи⁶⁸⁻⁷⁴), были получены свидетельства того, что важную роль в ГКР играют шероховатости металлических подложек с размерами 100 \AA и менее и, в частности, такие дефекты поверхностей, как адатомы. В этих же работах подчеркивается и важность хемисорбции, которая в ряде случаев, наряду с механизмом локального поля, приводит к появлению ГКР.

Тем не менее, достигнутое в последнее время ясное понимание важной роли, которую играют резонансы локального поля вблизи поверхностей раздела, составляет, по существу, основу новой концепции в оптике поверхностей, а также открывает широкие перспективы изучения связанных приповерхностных молекулярных состояний методами оптической спектроскопии.

*) Очевидно, локальные поля могут резонансно возрастать не только вследствие возбуждения поверхностных плазмонов на шероховатой металлической поверхности, как в описываемом случае, но и в силу других причин, приводящих к росту фактора локального поля $L(\omega)$. В частности, рост мнимой части обычной «объемной» диэлектрической проницаемости сплошной среды $\text{Im } \epsilon(\omega)$ (например, окрашенной жидкости или кристалла с дефектами) в области полос поглощения также должен приводить к возрастанию локального поля световой волны, действующей на молекулы непоглощающей компоненты раствора или кристалла, ибо в модели Лоренца $L(\omega) = (\epsilon(\omega) + 2)/3$.

Хотя ставшие уже традиционными методы электронной спектроскопии поверхностей и адсорбированных молекул хорошо развиты и обладают достаточной чувствительностью для обнаружения малых долей монослоев молекул (см., например, ⁶², ⁶³), привлечение в эту область оптических методов исследования крайне желательно. Это позволит получить новую информацию, дополнительную к данным электронной спектроскопии, повысить спектральное разрешение (для спектроскопии КР вполне достижимым является разрешение в 1 см^{-1} и менее по сравнению с разрешением $\sim 50\text{ см}^{-1}$ в спектроскопии неупругого рассеяния электронов), даст возможность исследования поверхностей раздела, расположенных внутри многослойных структур и т. д.

Особенно перспективными в этом отношении являются нелинейно-оптические методы исследования. Распространение на монослои адсорбированных молекул техники когерентной активной спектроскопии КР (АСКР) ⁶⁴ позволит реализовать многие проекты, казавшиеся до последнего времени неосуществимыми ⁶⁵. Одним из наиболее интересных направлений здесь является применение методов нестационарной АСКР с накачкой от лазеров с синхронизацией мод для прямого определения пикосекундных времен релаксации колебательных мод адсорбированных молекул. Уже имеются первые результаты по оценке этих времен для молекул в условиях ГКР ⁶¹; успешно продвигаются работы, направленные на обнаружение с помощью техники нелинейной модуляционной спектроскопии КР монослоев молекул, не демонстрирующих ГКР ⁶⁶. Мы уже упоминали об интересных попытках развития чувствительной методики обнаружения малых долей монослоев адсорбатов с помощью генерации второй гармоники в них ⁶⁰.

Таким образом, есть все основания ожидать в ближайшее время бурного прогресса в развитии оптических методов исследования поверхностных явлений, и, по-видимому, основная роль в этом процессе будет принадлежать методам нелинейной оптики.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. a) Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J.— *Chem. Phys. Lett.*, 1974, v. 26, p. 26.
b) Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J., Paul R. L., Reide E. S.— *J. Raman Spectr.*, 1976, v. 4, p. 269.
2. Jeanmaire D. J., van Duyne R. P.— *J. Electroanal. Chem.*, 1977, v. 84, p. 1.
3. Albrecht M. G., Creighton J. A.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 5215.
4. Маринюк В. В., Лазаренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М.— *Электрохимия*, 1978, т. 14, с. 452, 1019.
5. Van Duyne R. P.— In: *Chemical and Biological Applications of Lasers*/Ed. C. B. Moore.— N. Y.; San Francisco: Academic Press, 1979.— V. 4, ch. 5.
6. Burstein E., Chen C. Y., Lundqvist S.— In: *Light Scattering in Solids*/Ed. J. L. Birman, H. Z. Cummins, K. K. Rebane.— N. Y.: Plenum Press, 1979.— P. 479.
7. Furtak T. E., Reyes J.— *Surface Sci.*, 1980, v. 93, p. 351.
8. Pettinger B., Wenning V.— *Chem. Phys. Lett.*, 1978, v. 56, p. 253.
9. Chen C. Y., Burstein E., Lundqvist S.— *Sol. State Comm.*, 1979, v. 32, p. 63.
10. Furtak T. E.— *Ibid.*, 1978, v. 28, p. 903.
11. Otto A.— *Surface Sci.*, 1978, v. 75, p. L392.
12. Erdheim G. R., Birke R. L.— *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 69, p. 495.
13. Wood T. A., Klein M. V.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1979, v. 16, p. 459.
14. Bunding K. A., Lombardi J. K., Birke R. L.— *Chem. Phys.*, 1980, v. 49, p. 1.

15. Morawitz H., Kochler T. R.— Chem. Phys. Lett., 1980, v. 71, p. 64.
16. Moscovits M., Dilella D. P.— Ibid., v. 73, p. 500.
17. Loo B. H., Furtak T. E.— Ibid., v. 71, p. 68.
18. Swardewski T., Colton R. A., Murray J. R.— Ibid., 1979, v. 68, p. 53.
19. Zwemer D. A., Rowe J. E., Shank C. V., Murray J. R.— In: Proc. of VII Intern. Conference on Raman Spectroscopy. Ottawa, 1980/Ed. W. H. Murphy.— Amsterdam, N.Y.; North-Holland, 1980.— P. 414.
20. Greighton J. A., Blachford C. G., Albrecht M. G.— J. Chem. Soc. Farad., 1979, v. 11, p. 75, 790.
21. Lippitsh M. E.— Chem. Phys. Lett., 1980, v. 74, p. 125.
22. Kirtley J. R., Tsang J. C., Theis T. N., Jha S. S.— Цит. в ¹⁹ сб.— P. 386.
23. Hexter R. M., Albrecht M. G.— Spectrochim. Acta Ser. A, 1978, v. 35, p. 233.
24. Hexter R. M.— Sol. State Comm., 1979, v. 32, p. 56.
25. Burstein E., Chen C. Y.— Цит. в ¹⁹ сб.— P. 346.
26. Philippott M. R.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 1812.
27. Efrima S., Metiu H.— Surface Sci., 1980, v. 92, p. 433.
28. Pettinger B., Wenning V., Kolb D. M.— Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, Bd. 82, S. 1326.
29. King F. W., Schatz G. C.— Chem. Phys., 1979, v. 38, p. 245.
30. Platzmann P. M., McCall S. L., Wolf P. A.— Цит. в ¹⁹ сб.— P. 390.
31. King F. W., van Duyne R. P., Schatz G. C.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4472.
32. Eesley G. L., Smith J. R.— Sol. State Comm., 1979, v. 31, p. 815.
33. Efrima S., Metiu H.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 2297.
34. Gersten J. I., Birke R. L., Lombardi J. R.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, p. 147.
35. Burstein E., Chen Y. J., Chen C. Y., Lundqvist S., Tossatti E.— Sol. State Comm., 1979, v. 29, p. 567.
36. Fuch R.— Bull. Am. Phys. Soc., 1979, v. 24, p. 339.
37. Moscovits M.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4159; Sol. State Comm., 1979, v. 32, p. 59.
38. McCall S. L., Platzmann P. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 22, p. 1669.
39. Борн М., Вольф Э. Основы оптики.— М.: Наука, 1970.
40. Bergman J. G., Chemla D. S., Liao P. F., Glass A. M., Pinczuck A., Hart R. M., Olson D. H.— Opt. Lett., 1981, v. 6, p. 33.
41. Rouard R. P., Meesse A.— In: Progress in Optics. V. 15/Ed. E. Wolf.— Amsterdam: North-Holland, 1977.— P. 79.
42. Yamaguchi T. S., Yoshida S., Kimbara A.— Thin Sol. Films, 1974, v. 21, p. 173.
43. McCarthy S. L.— J. Vac. Sci. and Technol., 1976, v. 13, p. 135.
44. Maxwell-Garnett J. C.— Trans. Roy. Soc. Ser. A, 1904, v. 203, p. 385; 1906, v. 205, p. 237.
45. Mie G.— Ann. d. Phys., 1908, Bd. 35, S. 377.
46. Jha S. S., Kirtley I. R., Tsang I. C.— Цит. в ¹⁹ сб.— P. 356.
47. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. 2-е изд., испр. и перераб.— М.: Наука, 1979.
48. Greighton J. A., Blatchford C. G., Campbell J. B.— Цит. в ¹⁹ сб.— P. 398.
49. Moscovits M., Dilella, McBreen P., Lipson R., Gohin A.— Ibid., P. 394.
50. Knasser — Ibid. P. 421.
51. McCall S. L., Platzmann P. M., Wolf P. A.— Phys. Lett. Ser. A, 1980, v. 77, p. 381.
52. Murray C. A., Allara D. L., Rhinewine H.— Цит. в ¹⁹ сб.— P. 406.
53. Furtak T. E.— Sol. State Comm., 1978, v. 28, p. 903.
54. Kawabata A., Kubo R.— J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, p. 1765.
55. Kreibig V., Fragstein C. V.— Zs. Phys., 1969, Bd. 224, S. 307.
56. Zacharias P.— Ibid., 1970, Bd. 231, S. 128.
57. Ritchie G., Chen C. Y., Burstein E.— Bull. Am. Phys. Soc., 1980, v. 25, p. 259.
58. Glass A. M., Liao P. F., Bergman J. G., Olson D. H.— Opt. Lett., 1980, v. 5, p. 368.
59. Chen C. K., de Castro A. R. B., Shen Y. R.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 145.
60. Chen C. K., Heinz T. F., Ricard D., Shen Y. R.— Ibid., p. 1010.

61. Heritage J. P., Bergman J. G.— Цит. в ⁶ сб.— Р. 167.
62. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела.— М.: Мир, 1980.— Гл. 3.
63. Hansma P. K., Kirtley J. R.— Acc. Chem. Res., 1978, v. 11, p. 440.
64. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света.— М.: Наука, 1981.
65. Levine B. F., Shank C. V., Heritage J. P.— IEEE J. Quantum Electron; 1979, v. QE-15, p. 1418.
66. Levine B. F., Bethea C. G., Tretla A. R., Korngor M.— Appl. Phys. Lett., 1980, v. 37, p. 595.
67. Otto A.— Appl. of Surf. Science, 1980, v. 6, p. 309.
68. Wetzel H., Gerischer H., Pettinger B.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 78, p. 392.
69. Pockrand I., Otto A.— Solid State Commun., 1981, v. 37, p. 109.
70. Pettinger B., Wetzel H.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 78, p. 398.
71. Yamada H., Yamamoto Y.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 77, p. 520.
72. Лазаренко-Маневич Р. М., Маринюк В. В. Колотыркин Я. М.— ДАН СССР, 1979, т. 244, № 3, с. 641.
73. Marinyuk V. V., Lazarenko-Manevich R. M., Kolotyrskin Yu. M.— J. Electroanal. Chem., 1980, v. 110, p. 111.
74. Mal'shukov A. G.— Sol. State Comm., 1981, v. 38, No. 10.