

546.3.535

ВЛИЯНИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. М. Бродский, М. И. Урбах

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	413
2. Исходные соотношения	418
Закон дисперсии поверхностных плазмонов (421).	
3. Оптические модуляционные методы	423
Связь отражения с микроскопическими характеристиками поверхности (425).	
1) Плазменный механизм электроотражения (425); 2) Влияние электронных переходов (427); 3) Электроотражение на монокристаллах (430).	
4. Микроскопическое описание влияния адсорбции	430
5. Влияние микрошероховатостей на оптические свойства	434
а) Различные методы учета шероховатостей (434). 6) Теория возмущений (435).	
в) Нахождение наблюдаемых величин (438). 1) Коэффициенты отражения (438); 2) Закон дисперсии поверхностных плазмонов (440); 3) Частотная зависимость фотоэмиссии (442).	
6. Поверхностные плазменные волны	443
7. Заключение	445
Приложение	447
Цитированная литература	449

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы оптика поверхности металлов вновь оказалась в центре внимания исследователей, занимающихся поверхностными явлениями. Это связано в первую очередь с тем, что экспериментальная техника исследований за прошедшее десятилетие совершила настоящий революционный скачок. Развитие эллипсометрии^{1, 2}, модуляционной спектроскопии^{3, 4}, спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)^{5, 6}, исследования внешней фотоэмиссии на границе металла с вакуумом и другими средами^{7, 8}, а также исследования поверхностного комбинационного рассеяния на адсорбированных на поверхности молекулах, приведшие к открытию так называемого аномально интенсивного комбинационного рассеяния*)^{9, 10}, позволили получить значительно более точные, чем ранее, количественные данные о коэффициентах отражения света и характеристиках поверхностных возбуждений. Для характеристики возможностей оптических исследований поверхности металлов достаточно упомянуть об исключительной точности результатов, получаемых в перечисленных выше экспериментах. Например, при использовании модуляционной методики точность измерения сдвига фазы отраженного света, обусловленного изменением свойств поверхности, достигает

*) В английской литературе это явление носит название surface enhanced Raman scattering (SERS).

$\gamma = 10^{-6}$ рад или, если перейти к длинам, то $\gamma c/\omega \approx 10^{-12}$ см, где ω и c — частота и скорость света *).

Наблюдаемые относительные эффекты влияния электронной структуры поверхности металлов оказались в целом ряде случаев значительно большими естественного параметра $\delta\omega/c$, где δ — величина порядка атомных размеров. Указанное развитие эксперимента существенно стимулировалось потребностями теории и приложений микроэлектроники, физики металлов, катализа, адсорбции и т. д. Было выяснено, что по результатам оптических измерений можно определять важнейшие характеристики

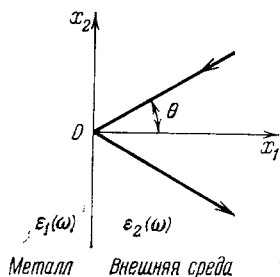


Рис. 1. Схематическое изображение отражения света от границы металл — внешняя среда.

Ось x_1 направлена по нормали к поверхности металла, занимающего полупространство $x_1 < 0$. Плоскость падения света совпадает с плоскостью $\{x_1, x_2\}$, θ — угол падения света.

электронного строения поверхности металлов, влияния на него адсорбции и внешних полей. Для интерпретации новых экспериментальных данных оказалось необходимым развить электродинамику поверхности металлов, учитывающую микроскопическую структуру поверхности. Следует здесь подчеркнуть, что до последнего времени эксперимент значительно опережал теорию. Целый ряд экспериментальных результатов, в частности, аномально интенсивное комбинационное рассеяние, не нашел еще не только количественного, но и однозначного, общепринятого качественного объяснения. Ввиду сложности описываемых явлений при интерпретации экспериментов часто использовались феноменологические модели с неясными границами применимости.

В последние годы теория оптики поверхности металлов начала развиваться особенно интенсивно. Были получены существенные результаты, позволившие не только дать количественное или полуквантовое описание различных явлений, но и предсказать ряд новых эффектов. Описание и анализ основных результатов развития теории в данной области за последнее десятилетие составляет основное содержание обзора. При этом мы ограничиваемся обсуждением задач, в которых размеры переходной области от металла к внешней среде много меньше длины волны света, и не касаемся, например, влияния на отражение достаточно толстых пленок на поверхности металла. Поскольку мы рассматриваем оптический диапазон частот, то основное внимание мы будем уделять электронному отклику на внешнее электромагнитное поле.

Напомним схему вывода известных ¹¹ формул Френеля для коэффициентов отражения света, которые будут в дальнейшем при теоретическом описании использоваться в качестве нулевого приближения. Рассматривается отражение света в геометрии, представленной на рис. 1. Отражение описывается макроскопическими уравнениями Максвелла с диэлектриче-

*) Если результаты исследований с использованием эллипсометрии, фотоэмиссии и НПВО сравнительно хорошо известны ^{1, 2, 5-8}, то развитие в самое последнее время модуляционные методы, такие, как электроотражение (ЭО) и электромодуляция фазы отражения (ЭФО) не получили пока должного отображения в обзорной физической литературе. В связи с этим в разделе 3 мы специально описываем различные возможности применения ЭО и ЭФО.

ской функцией $\varepsilon(x_1, \omega)$, имеющей на поверхности скачок

$$\varepsilon(x_1, \omega) = \varepsilon_1 \theta(-x_1) + \varepsilon_2 \theta(x_1), \quad (1.1)$$

где $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon_1(\omega)$ и ε_2 — диэлектрические постоянные соответственно металла и внешней среды, $\theta(x_1)$ — функция скачка. Используя непрерывность тангенциальных компонент электрического поля $\vec{\mathcal{E}}_{||} = \{\mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3\}$ и нормальной к поверхности компоненты индукции D_1 , можно без труда получить¹¹ следующие выражения для коэффициентов отражения R_s и R_p соответственно s- и p-поляризованного света:

$$R_s^F = |r_s^F|^2, \quad r_s^F = \frac{\left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2\right)^{1/2} - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2\right)^{1/2}}{\left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2\right)^{1/2}},$$

$$R_p^F = |r_p^F|^2, \quad r_p^F = \frac{\varepsilon_2 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2\right)^{1/2} - \varepsilon_1 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2\right)^{1/2}}{\varepsilon_2 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2\right)^{1/2} + \varepsilon_1 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2\right)^{1/2}}; \quad (1.2)$$

здесь $\mathbf{k}_{||} = \{k_2, k_3\}$ — тангенциальные компоненты волнового вектора в падающей монохроматической волне. Укажем сразу существенные для дальнейшего особенности вывода и структуры формул (1.2). Во-первых, при выводе (1.2) рассматриваются только непрерывные на поверхности компоненты поля, что можно интерпретировать как перестройку уравнений Максвелла с выбором в качестве искоемых функций непрерывных величин $\vec{\mathcal{E}}_{||}$ и \mathcal{D}_1 . Необходимость аналогичного перехода к рассмотрению только непрерывных в нулевом порядке по $\delta\omega/c$ величин возникает в дальнейшем при учете микроскопической структуры переходного слоя на поверхности.

Во-вторых, величина амплитуды коэффициента отражения p-поляризованного света $r_p^F(k_{||})$ обращается в бесконечность при

$$k_{||}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (1.3)$$

т. е. тогда, когда частота ω и волновой вектор $\mathbf{k}_{||}$ связаны законом дисперсии поверхностных плазмонов¹². Как будет выяснено в дальнейшем, выполнение соотношения (1.3) эквивалентно появлению полюса в компонентах Фурье по $x_{||}$ функции Грина для уравнения Максвелла. Появление такого полюса в функции Грина оказывается самым общим условием возникновения поверхностных возбуждений. В-третьих, из формул (1.2) вытекает существенная зависимость тангенциальной $\mathcal{E}_{||}(0)$ и нормальной $\mathcal{E}_1(+0) = \mathcal{D}_1(0)/\varepsilon_2$ составляющих полей вблизи поверхности от частоты ω , обусловленная интерференцией падающей на металл волны с отраженной. Например, для p-поляризованного света имеем

$$|\mathcal{E}_1(+0)|^2 = |1 - r_p^F(k_{||})|^2 \sin^2 \theta \cdot \mathcal{E}_p^2,$$

$$|\mathcal{E}_{||}(0)|^2 = |1 + r_p^F(k_{||})|^2 \cos^2 \theta \cdot \mathcal{E}_p^2, \quad k_{||} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_2} \sin \theta, \quad (1.4)$$

где \mathcal{E}_p — амплитуда поля в падающей волне и θ — угол падения света. Насколько существенна зависимость вида (1.4) для эффектов, определяемых значением поля вблизи поверхности, видно из рис. 2, построенного по данным работ^{13, 14}, в которых рассматривалась фотоэмиссия с поверхностных уровней. Чтобы подчеркнуть нетривиальность явной корреляции между обращением в нуль нормальной составляющей поля и подавлением

фотоэмиссии (рис. 2), отметим, что до самого последнего времени частотная зависимость фотоэмиссии связывалась только с особенностями поведения электронных плотностей состояний в металлах. Наиболее подробно общие закономерности влияния структуры поверхностного слоя на пространственное распределение электромагнитного поля и коэффициенты отражения света в рамках микроскопической теории рассматривались в рабо-

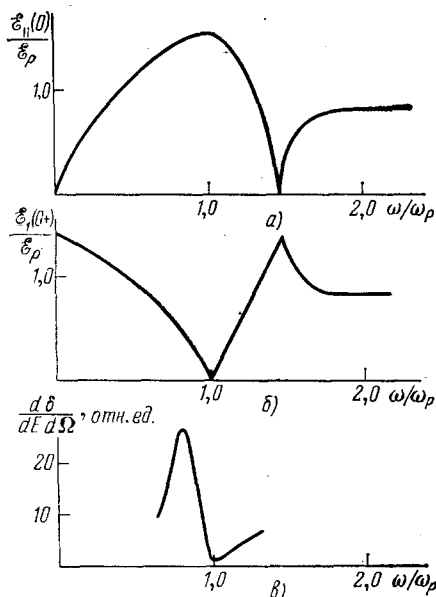


Рис. 2. Частотные зависимости тангенциальной $|E_{\parallel}(0)|$ и нормальной $|E_{\perp}(0+)|$ составляющих полей вблизи поверхности, задаваемые соотношениями (1.4).

На рис. 3) представлена экспериментально измеренная ¹⁴ частотная зависимость сечения фотоэмиссии из поверхностных состояний, локализованных на (100)-поверхности Al. Угол падения $\theta = 45^\circ$, и плазменная частота $\hbar\omega_p = 15$ эВ.

тах ¹⁵⁻²². Так же как и авторы цитированных работ, мы будем исходить из следующей записи уравнений Максвелла в среде для монохроматического поля $\vec{E}(x, \omega)$ с частотой ω :

$$\Delta \vec{E}(x, \omega) - \text{grad div } \vec{E}(x, \omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} \int d^3x' \epsilon(x, x', \omega) \vec{E}(x', \omega). \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) получается в первом порядке теории возмущений по взаимодействию электромагнитного поля с веществом. В дальнейшем основную роль будет играть не само уравнение (1.5), а отвечающая ему функция Грина, через которую выражаются наблюдаемые макроскопические величины ²³. Входящий в (1.5) тензор нелокальной диэлектрической про-

ницаемости $\epsilon(x, x', \omega)$ описывает отклик рассматриваемой системы на внешнее электромагнитное поле. Согласно схеме Кубо ²³ величина

$\epsilon(x, x', \omega)$ выражается через усредненные по гиббсовскому ансамблю значения коммутаторов электронных токов. Подобным образом возникает возможность учета микроскопических эффектов ²³ в рамках различных моделей. Уравнение (1.5) должно быть в общем случае дополнено динамическим уравнением для вещества (электронов), включающим свою функцию отклика. Последнее уравнение может описывать независимые электронные возбуждения, динамическая связь которых с полем $\vec{E}(x, \omega)$ возникает только в высших порядках теории возмущений. Встающие при этом проблемы пока еще далеки от своего разрешения. Мы их коснемся в разделе 6, посвященном спектру поверхностных возбуждений.

Входящую в (1.5) величину $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)$ оказывается удобным для дальнейшего представить в виде

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) + \delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega), \quad (1.6)$$

где

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \varepsilon_{ij}^m(\mathbf{x} - \mathbf{x}', \omega) \theta(-x_i) + \varepsilon_2 \delta_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \theta(x_i) \quad (1.7)$$

и координата x_1 направлена по нормали к поверхности металла, объемные свойства которого характеризуются тензором нелокальной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ij}^m(\mathbf{x} - \mathbf{x}', \omega)$. Мы будем считать, что в рассматриваемом интервале частот диэлектрическая постоянная внешней среды ε_2 является вещественной величиной. Учитывающий влияние поверхностной области член $\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)$ быстро убывает на атомных расстояниях от поверхности $|x_1|, |x'_1| < \delta$. Величина δ имеет смысл расстояния, на котором внешнее возмущение экранируется электронами металла и, соответственно, δ много меньше как длины волны света во внешней среде $\lambda_2 = (1/\sqrt{\varepsilon_2}) \cdot 2\pi c/\omega$, так и длины волны в металле $\lambda_1 = (1/\sqrt{|\varepsilon_1|}) \cdot 2\pi c/\omega$. В рассматриваемом интервале частот можно также исключить особенности отражения света, связанные с аномальным скин-эффектом.

Тензор $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)$ при фиксированной точке \mathbf{x} обычно существенно отличен от нуля лишь в некоторой области с размерами порядка δ около точки $\mathbf{x}' = \mathbf{x}$. Влияние нелокальности или, что то же самое, простран-

ственной дисперсии диэлектрической проницаемости $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)$ определяется параметром δ/λ_1 . Обычно δ порядка постоянной решетки $\delta \sim \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ см, поэтому в оптической области параметр δ/λ_1 весьма мал. Учет пространственной дисперсии оказывается тем не менее необходимым при рассмотрении тех случаев, когда в металле могут одновременно распространяться несколько типов волн, например поперечные и продольные²⁴. Кроме того, роль пространственной дисперсии возрастает вблизи линий поглощения (резонансов), так как при этом возрастает показатель преломления металла $\sqrt{\varepsilon_1}$, а значит, и параметр δ/λ_1 . Указанные эффекты должны сказываться на оптических характеристиках границ раздела. Вследствие этого необходимо построение теории, которая позволяла бы одновременно учитывать как дисперсию диэлектрической проницаемости в металле, так и микроскопические эффекты на его поверхности. При этом возникает ряд серьезных проблем. Эти проблемы обсуждаются в^{17, 24, 25}. Общее решение соответствующей задачи с использованием метода краевой задачи Римана дано в¹⁷. Как вытекает из результатов^{17, 24, 25}, вне интервала частот объемных плазмонов и вдали от линий поглощения, как правило, можно пренебречь пространственной дисперсией в объеме металла вдали от его границы. Соответственно ниже всюду, кроме раздела 6, для простоты предполагается, что объемные свойства металла описываются диагональным тензором диэлектрической проницаемости без пространственной дисперсии $\varepsilon_1(\omega) \delta_{ij}$. В таком случае в (1.7) можно положить

$$\varepsilon_{ij}^m(\mathbf{x} - \mathbf{x}', \omega) = \varepsilon_1(\omega) \delta_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (1.8)$$

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \varepsilon_0(x_1, \omega) \delta_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}').$$

Общие выражения для наблюдаемых величин, получающиеся при подстановке (1.8) в уравнения Максвелла, рассмотрены в гл. 2. Полученные в гл. 2 формулы используются в гл. 3 при анализе результатов модуляционных спектроскопических исследований. При этом оказывается необходимым введение конкретного выражения для $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)$. Обычно

используется простейшее выражение для нелокального тензора диэлектрической проницаемости, получающееся в так называемом приближении случайных фаз (ПСФ)^{23, 26} без учета релятивистских эффектов. Это приближение позволяет получить разумную количественную связь между особенностями спектра системы электронов в неоднородной среде и поведением коэффициентов отражения света при относительно простых промежуточных формулах*).

В гл. 4 рассмотрено влияние адсорбции в электродинамике поверхностей металлов. Оказывается, что по экспериментально измеряемым оптическим величинам можно эффективным образом определять важнейшие электронные характеристики адсорбции. В этом разделе указана также связь между влиянием адсорбции на поверхности металлов на отражение света и аномально интенсивным комбинационным рассеянием на адсорбированных молекулах.

Реальные границы раздела сред всегда обладают некоторой шероховатостью, размер которой зависит от конкретного материала, способа обработки поверхности, наличия на поверхности адсорбированных частиц. Изучению влияния шероховатостей на оптические свойства поверхностей металлов посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ. В гл. 5 мы обсудим влияние микрошероховатостей поверхности, средний размер которых $(\bar{\xi}^2)^{1/2}$ много меньше длины волны света $(\bar{\xi}^2)^{1/2} \ll \ll \lambda_1$. В гл. 6 анализируется зависимость спектра поверхностных плазмон-ов от микроскопических характеристик поверхности. В заключение перечислены те еще нерешенные проблемы, которые по мнению авторов заслуживают в настоящее время наибольшего внимания.

2. ИСХОДНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Исходя из уравнений (1.5), рассмотрим отражение света от металла, объемные свойства которого описываются локальной диэлектрической проницаемостью (1.8). При отсутствии шероховатостей можно считать, что в направлениях вдоль поверхности выполнено усреднение по двумерной кристаллической ячейке и соответственно $\delta\epsilon_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \delta\epsilon_{ij}(x_1, x'_1, x_{||} - x'_{||}, \omega)$. Для простоты мы в дальнейшем будем предполагать, что $\delta\epsilon_{ij}(x_1, x'_1, x_{||} - x'_{||}, \omega) = \delta\epsilon_i(x_1, x'_1, x_{||} - x'_{||}, \omega) \delta_{ij}$. Общий случай рассмотрен в¹⁷. При сделанных предположениях уравнения (1.5) эквивалентны интегральным уравнениям:

$$\mathcal{E}_i(x_1, \mathbf{k}_{||}) = \mathcal{E}_i^0(x_1, \mathbf{k}_{||}) - \frac{\omega^2}{c^2} \sum_{j=1}^3 \int dx'_1 d\mathbf{x}''_{||} \mathcal{D}_{ij}^0(x, x'_1, \mathbf{k}_{||}) \delta\epsilon_j(x'_1, x''_{||}, \mathbf{k}_{||}) \mathcal{E}_j(x'_1, \mathbf{k}_{||}), \quad (2.1)$$

где

$$(2\pi)^2 \delta^2(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{k}'_{||}) \mathcal{E}_i(x_1, \mathbf{k}_{||}) = \int d^2\mathbf{x}_{||} e^{i\mathbf{k}_{||}\mathbf{x}_{||}} \mathcal{E}_i(\mathbf{x}),$$

$$\delta\epsilon_i(x'_1, x''_{||}, \mathbf{k}_{||}) = \int d^2\mathbf{x}_{||} e^{i\mathbf{k}_{||}\mathbf{x}_{||}} \delta\epsilon_i(x'_1, x'_1, x_{||}).$$

*) Если ограничиваться изучением поведения различных величин вблизи особенностей электронного спектра, то получающиеся при использовании ПСФ результаты являются в значительной мере безмодельными. При этом ПСФ выступает только как удобный язык для представления закладываемой информации об электронном спектре. До настоящего времени при рассмотрении экспериментов по отражению света от поверхности металлов учет корреляционных эффектов, выходящих за рамки ПСФ, реально не производился.

В (2.1) через $\mathcal{E}_i^0(x_1, \mathbf{k}_{||})$ и $\mathcal{D}_{ij}^0(x_1, x'_1, \mathbf{k}_{||})$ обозначены соответственно решение и функция Грина уравнений Максвелла с резкой границей, т. е. при $\delta\varepsilon \equiv 0$, отвечающие заданному значению проекции волнового вектора $\mathbf{k}_{||} = \mathbf{k}_{||}^0$ на плоскость поверхности. Ниже значение $\mathbf{k}_{||}$ в аргументах функций будет часто опускаться. Вид $\mathcal{E}_i^0(x_1, \mathbf{k}_{||})$ определяется выбором граничных условий для электромагнитного поля. Выражение для функции Грина приведено в Приложении.

Для решения задачи оказывается необходимым перестроить уравнения (2.1) так, чтобы они содержали только медленно меняющиеся на атомных расстояниях вблизи поверхности функции, в качестве которых могут быть выбраны

$$\mathcal{E}_2(x_1, \mathbf{k}_{||}), \mathcal{E}_3(x_1, \mathbf{k}_{||}) \text{ и } \mathcal{D}_1(x_1, \mathbf{k}_{||}) = \int dx'_1 \varepsilon_1(x_1, x'_1, \mathbf{k}_{||}) \mathcal{E}_1(x'_1, \mathbf{k}_{||}). \quad (2.3)$$

При этом из (2.1) получается (см. Приложение) система интегральных уравнений^{15, 21}:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_1(x_1) = \mathcal{D}_1^0(x_1) - \frac{\omega^2}{c^2} \int dx'_1 dx''_1 \tilde{\mathcal{D}}_{11}^0(x_1, x'_1) \delta\varepsilon_1^{-1}(x'_1, x''_1) \mathcal{D}_1(x''_1) - \\ - \frac{\omega^2}{c^2} \sum_{i=2,3} \int dx'_1 dx''_1 \tilde{\mathcal{D}}_{1i}^0(x_1, x'_1) \delta\varepsilon_i(x'_1, x''_1) \mathcal{E}_i(x''_1), \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_j(x_1) = \mathcal{E}_j^0(x_1) - \frac{\omega^2}{c^2} \int dx'_1 dx''_1 \tilde{\mathcal{D}}_{j1}^0(x_1, x'_1) \delta\varepsilon_1^{-1}(x'_1, x''_1) \mathcal{D}_1(x''_1) - \\ - \frac{\omega^2}{c^2} \sum_{i=2,3} \int dx'_1 dx''_1 \tilde{\mathcal{D}}_{ji}^0(x_1, x'_1) \delta\varepsilon_i(x'_1, x''_1) \mathcal{E}_i(x''_1), \quad j=2, 3; \end{aligned}$$

здесь через $\tilde{\mathcal{D}}_{ij}^0$ обозначены элементы перестроенной функции Грина, явный вид которой приведен в Приложении. Существенно, что все матричные элементы $\tilde{\mathcal{D}}_{ij}^0$ являются непрерывными функциями x_1 и x'_1 при $x_1 \neq x'_1$. В уравнениях (2.4) кроме $\delta\varepsilon_i(x_1, x'_1)$ входит также функция

$$\delta\varepsilon_1^{-1}(x_1, x'_1) = \varepsilon_1^{-1}(x_1, x'_1) - \frac{\delta(x_1 - x'_1)}{\varepsilon_0(x_1)}, \quad (2.5)$$

где $\varepsilon_1^{-1}(x_1, x'_1)$ определяется равенством

$$\int \varepsilon_1^{-1}(x_1, x''_1) \varepsilon_1(x''_1, x'_1) dx''_1 = \delta(x_1 - x'_1). \quad (2.6)$$

Зависящая от микроскопического строения поверхности функция $\delta\varepsilon_1^{-1}(x_1, x'_1)$, так же как и $\delta\varepsilon_i(x_1, x'_1)$, отлична от нуля только при x_1 и x'_1 , отстоящих на атомные расстояния от поверхности.

Решения уравнений (2.4) можно искать в виде итерационного ряда, причем параметром разложения оказывается, как показывает простая оценка интегралов, величина $\delta\omega/c \ll 1$. Чтобы получить наблюдаемые величины (коэффициенты отражения света, эллипсометрические параметры и т. д.), достаточно рассмотреть асимптотики полей вдали от металла при $x_1 \rightarrow \infty$. В частности, в случае падения р-поляризованного света из (2.4) находим

$$\mathcal{E}_2(x_1)_{x_1 \rightarrow \infty} \approx \mathcal{E}_p [e^{-i(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2)^{1/2} x_1} + r_p(k_{||}) e^{i(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2)^{1/2} x_1}] \cos \theta, \quad (2.7)$$

где r_p — амплитуда коэффициента отражения р-поляризованного света, которая с точностью до членов первого порядка по параметру $\delta\omega/c$ равна

$$r_p(k_{||}) = r_p^F(k_{||}) \left\{ 1 - i \frac{2\varepsilon_2 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2}}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) k_{||}^2 - (\omega^2/c^2) \varepsilon_1 \varepsilon_2]} \times \right. \\ \left. \times \left[\left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right) \Delta \varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_1^2 k_{||}^2 \Delta \varepsilon_1^{-1}(\omega) \right] \right\}; \quad (2.8)$$

здесь введены величины $\Delta \varepsilon_i$ и $\Delta \varepsilon_i^{-1}$, имеющие размерность длины и равные

$$\Delta \varepsilon_i(\omega) = \int dx_1 dx'_1 \delta \varepsilon_i(x_1, x'_1, \omega), \quad (2.9)$$

$$\Delta \varepsilon_i^{-1}(\omega) = \int dx_1 dx'_1 \delta \varepsilon_i^{-1}(x_1, x'_1, \omega). \quad (2.9')$$

Аналогичным образом амплитуда коэффициента отражения s-поляризованного света записывается в виде

$$r_s(k_{||}) = r_s^F(k_{||}) \left[1 + i \frac{2 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \Delta \varepsilon_3(\omega) \right]. \quad (2.10)$$

Отметим, что при выводе формул (2.8) и (2.10) существенно использовалось то обстоятельство, что относительные приращения всех входящих в (2.4) полей (2.3) при x_1 , изменяющемся вблизи поверхности на атомные расстояния, имеют порядок $\delta\omega/c$. Это позволяет с рассматриваемой точностью считать их постоянными в пределах поверхностного слоя и выносить из-под интегралов, содержащих $\delta \varepsilon_i(x_1, x'_1, \omega)$ и $\delta \varepsilon_i^{-1}(x_1, x'_1, \omega)$.

В случае поверхностного слоя со строго определенными границами выражения вида (2.8) и (2.10) могут быть получены несколько проще посредством интегрирования дифференциальных уравнений Максвелла по слою и введения поправок в граничные условия для полей \mathcal{E}_2 , \mathcal{E}_3 и \mathcal{D}_1 по схеме ^{20, 24, 34}. Однако описанный метод интегральных уравнений обладает рядом преимуществ, так как он дает возможность рассматривать поверхностные слои с размытыми границами и непосредственно обобщается на случай сред с пространственной дисперсией в объеме ¹⁷ и на случай шероховатых поверхностей (см. гл. 4). Кроме того, использование данного метода позволяет вычислять члены более высокого порядка по $\delta\omega/c$ и находить поведение полей в поверхностной области, что необходимо, например, для анализа фотоэмиссии из поверхностных состояний ^{13, 14}.

Можно провести формальный анализ итерационного решения для $r_s(k_{||}, \omega)$ и $r_p(k_{||}, \omega)$, точно так же, как это делается в квантово-механической теории потенциального рассеяния при рассмотрении свойств S-матрицы с помощью уравнения типа Липпмана — Швингера ²⁷. Из такого анализа вытекает, что величины $r_{s,p}(k_{||}, \omega)$ как функции частоты на комплексной плоскости могут обладать только теми же точками ветвления, что и $r_{s,p}^F(k_{||}, \omega)$. Кроме того, $r_p(k_{||}, \omega)$ может иметь полюса, которые отвечают поверхностным поляритонам, рассматриваемым ниже. Указанные свойства $r_{s,p}$ позволяют (при учете того обстоятельства, что они являются функциями отклика и обращаются в нуль при $\omega \rightarrow \infty$) построить для них очевидные дисперсионные соотношения.

Через величины r_s и r_p выражаются коэффициенты отражения s- и р-поляризованного света $R_s = |r_s|^2$ и $R_p = |r_p|^2$, а также эллипсометрические параметры Δ и ψ , определяемые равенством

$$\operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}. \quad (2.11)$$

В частности, для относительных изменений коэффициентов отражения света по сравнению с формулами Френеля $\Delta R_s/R_s$ и $\Delta R_p/R_p$ из (2.8) и (2.10) получаются следующие выражения:

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} \equiv \frac{R_s - R_s^F}{R_s} = -\frac{4\omega \sqrt{\varepsilon_2}}{c} \cos \theta \cdot \operatorname{Im} \left(\frac{\Delta \varepsilon_3(\omega)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right), \quad (2.12)$$

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} \equiv \frac{R_p - R_p^F}{R_p} = -\frac{4\omega \sqrt{\varepsilon_2}}{c} \cos \theta \cdot \operatorname{Im} \{ [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \sin^2 \theta) \Delta \varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_2 \varepsilon_1^2 \Delta \varepsilon_1^{-1}(\omega) \sin^2 \theta] [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 \sin^2 \theta - \varepsilon_1 \cos^2 \theta)]^{-1} \}. \quad (2.13)$$

Из полученных формул вытекает, что зависимость характеристик отражения света и поведения поля вблизи однородной поверхности металла от структуры этой поверхности задается комплексными величинами $\Delta \varepsilon_i(\omega)$ и $\varepsilon_i^{-1}(\omega)$, в которые микроскопические характеристики поверхности входят в усредненном, интегральном виде. При этом величина $\Delta \varepsilon_i^{-1}(\omega)$ имеет значительно более сложное строение, чем $\Delta \varepsilon_i(\omega)$, с возможным резкими максимумами при определенных $\omega = \omega_l$, отвечающих собственным частотам системы.

З а к о н д и с п е р с и и д л я п о в е р х н о с т н ы х п л а з м о н о в

На поверхности твердых тел в некоторых случаях могут возникать особые поверхностные волны (поверхностные поляритоны). В случае металлов наиболее известны так называемые поверхностные плазмоны. Поверхностные поляритоны локализованы вблизи границы раздела сред и распространяются вдоль нее с волновым вектором $k_{||} = k_s(\omega)$, связанным с частотой ω законом дисперсии $\omega = \omega_s(k_{||})$. В том случае, когда толщина слоя, где локализована поверхностная волна, значительно превышает постоянную решетки металла, условия существования таких волн могут быть найдены из уравнений вида (1.5). В работе ¹² впервые было замечено, что волновым векторам поверхностных поляритонов отвечают полюса амплитуды коэффициента отражения р-поляризованного света, рассматриваемой как функция частоты. Действительно, как видно из (2.7), в этом случае существует решение уравнений Максвелла, не содержащее падающей волны и пропорциональное $\exp \left[i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2} x_1 \right]$ при $x_1 \rightarrow \infty$ и $\exp \left[-i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right)^{1/2} x_1 \right]$ при $x_1 \rightarrow -\infty$. Для этого достаточно взять коэффициент \mathcal{E}_p в (2.7) пропорциональным r_p^{-1} . Разрезы функций $\left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right)^{1/2}$, $\left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2}$, входящих в показатели приведенных выше экспонент, выбраны так, что на физическом листе $\operatorname{Im} \left\{ \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right)^{1/2}, \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2} \right\} \geq 0$. Из условия сохранения потока энергии следует, что решение, не содержащее падающей волны, должно обязательно затухать при удалении от поверхности (при $|x_1| \rightarrow \infty$). Для выполнения условия затухания необходимо, чтобы волновой вектор поверхностной волны удовлетворял неравенству $k_{||}^2 > (\omega^2/c^2) \varepsilon_2$. Учет этого обстоятельства приводит к тому, что на гладкой поверхности металла поверхностные поляритоны не могут возбуждаться полем падающей электромагнитной волны ²⁸.

Как нетрудно проверить, используя (П.2), полюса амплитуды коэффициента отражения $r_p(k_{||})$ являются в то же время полюсами функции Грина уравнений Максвелла, которые, как известно, задают спектр соб-

ственных возбуждений системы. Амплитуда коэффициента отражения r_p , рассматриваемая как функция комплексного переменного $q = \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2}$, обладает следующим свойством:

$$r_p(q) = \frac{1}{r_p(-q)}. \quad (2.14)$$

Приведенное соотношение не зависит от модели границы и получается точно так же, как и соответствующее условие для матричных элементов T -матрицы в теории потенциального рассеяния²⁷. В случае резкой границы металл — внешняя среда условие $r_p(q) \rightarrow \infty$ (или $r_p(-q) = 0$) приводит к хорошо известной зависимости (1.3). При наличии поверхностного слоя спектр поверхностных поляритонов усложняется. Общее выражение для закона дисперсии, справедливое при произвольной структуре поверхностного слоя, было получено в работах^{17, 29}. При этом использовалась изложенная выше схема расчета амплитуд коэффициентов отражения. В соответствии с результатами цитированных работ подстановка выражения (2.8) в равенство *) $r_p(-q) = 0$ приводит к следующему уравнению для нахождения закона дисперсии поверхностных поляритонов:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_1} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right)^{1/2} + \frac{1}{\varepsilon_2} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2} = \\ = i \left[\frac{1}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right)^{1/2} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2} \Delta \varepsilon_2(\omega) - k_{||} \Delta \varepsilon_1^{-1}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

В так называемой трехслойной модели поверхности, характеризуемой введением не зависящей от координат x_1 и x'_1 диэлектрической постоянной ε_l промежуточного слоя с конечным поперечным размером d , уравнение (2.15) переходит в уравнения, полученные в^{25, 30}. Используя малость по параметру $\delta\omega/c$ правой части (2.15) **), закон дисперсии для частоты поверхностных плазмонов можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega_s(k_{||}) = \omega_s^0(k_{||}) - B(\omega_s^0) |k_{||}| [\Delta \varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \Delta \varepsilon_1^{-1}(\omega)]_{\omega=\omega_s^0}, \\ B(\omega) = \frac{2\varepsilon_2^{1/2} (-\varepsilon_1)^{1/2}}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \{ \varepsilon_2 d \ln \varepsilon_1(\omega)/d\omega + [2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/\omega] \}}; \end{aligned} \quad (2.16)$$

здесь $\omega_s^0(k_{||})$ — частота поверхностного плазмона, распространяющегося вдоль границы двухфазной системы $\varepsilon_1/\varepsilon_2$, являющаяся решением уравнения (1.3). Из (2.16) видно, что наличие поверхностного слоя приводит к появлению линейного по $|k_{||}|$ слагаемого в законе дисперсии. Соответственно, влияние строения поверхностного слоя на закон дисперсии должно быть особенно существенным при больших $|k_{||}|$, при которых величина $\text{Re } \varepsilon_1(\omega_s)$ приближается к $-\varepsilon_2$. Отметим характерную для поверхностных волн неаналитичность по $k_{||}$ в нуле в законе дисперсии. Эта неаналитичность специально обсуждалась в³²⁻³⁴.

*) Выражение (2.8) представляет собой сумму первых двух членов разложения точного выражения для $r_p(q)$ по параметру $\delta\omega/c$. Вследствие этого условие $[r_p(q)]^{-1} = 0$ оказывается неудобно использовать для нахождения закона дисперсии.

**) Если собственные частоты колебаний в поверхностном слое ω_l (полюса $\Delta \varepsilon_2(\omega)$ и $\Delta \varepsilon_1^{-1}(\omega)$) попадают в зону поверхностного поляритона $\omega_s(k_{||})$, правая часть уравнения (2.15) перестает быть малой и, соответственно, уравнение (2.16) теряет силу. В этом случае при решении (2.15) необходимо явным образом учитывать вид зависимости $\Delta \varepsilon_2$ и $\Delta \varepsilon_1^{-1}$ от $\omega - \omega_l$, причем в спектре поверхностных плазмонов может возникать расщепление³¹.

3. ОПТИЧЕСКИЕ МОДУЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Влияние изменений, происходящих на атомных расстояниях от поверхности, на параметры отражения света было обнаружено в пионерской работе Файнлейба³⁵, который впервые исследовал отражение света от металлов в электрохимических системах. Им измерялись не непосредственно коэффициенты отражения света, а их приращения при изменении скачка потенциала ϕ в двойном слое на границе металл — электролит. Этот скачок потенциала сосредоточен на атомных расстояниях и может достигать нескольких вольт³⁶. Файнлейбом была применена техника, основанная на модуляции указанного скачка потенциала, что позволило более чем на два порядка повысить точность измерений и увеличить их разрешение. Подобный метод, в котором измеряется $(1/R) dR/d\phi$, получил название электроотражения (ЭО). Несколько раньше³⁷ аналогичная техника начала развиваться для исследования границы полупроводник — электролит, что позволило впоследствии получить значительную информацию об электронной структуре поверхностных слоев полупроводника. В качестве модулируемых параметров, кроме скачка потенциала, могут выступать: магнитное поле, всестороннее сжатие или одноосная деформация, дополнительная подсветка, изменения температуры или параметров луча — длины волны, состояния поляризации, угла падения, а также ориентации поверхности. Основные принципы модуляционной спектроскопии изложены в^{3, 38}.

За прошедшие после работы Файнлейба годы было выполнено большое число экспериментальных работ по ЭО. Результаты этих работ суммированы в ряде обзоров^{39–45}. При использовании метода ЭО экспериментально определяются производные от коэффициентов отражения s - и p -поляризованного света $(1/R_s) dR_s/d\phi$ и $(1/R_p) dR_p/d\phi$ как функции частоты и потенциала. Информация о еще четырех функциях — зависимостях фаз коэффициентов отражения от частоты и потенциала — в этих экспериментах теряется. В принципе фазы могут быть связаны с коэффициентами отражения посредством дисперсионных соотношений^{3, 45}. Однако применение дисперсионных соотношений требует привлечения дополнительных предположений, строгость которых трудно оценить. В самые последние годы начал развиваться метод модуляционной интерферометрии (ЭФО), позволяющий непосредственно измерять производные по потенциалу от сдвигов фаз для s - и p -компонент по отдельности. (Производные от разности сдвигов фаз для s - и p -компонент световой волны измеряются с помощью достаточно хорошо известного метода модуляционной эллипсометрии.) Впервые этот весьма перспективный метод был реализован в экспериментальной работе⁴⁶, где использовался интерферометр Майкельсона. На рисунках 3 и 4 приведены типичные примеры кривых ЭО от металлов.

До недавнего времени обработка экспериментальных данных по влиянию микроскопической структуры поверхности на отражение света производилась обычно в рамках так называемой трехслойной модели, использованной, в частности, для описания ЭО Макинтайром и Ашнесом^{46, 47}. В этой модели получаются⁴⁸ точные выражения для коэффициентов отражения света R_s и R_p от трехслойной системы (формулы Друде). Обычно ограничиваются использованием линейного по параметру $d\omega/c$ приближения, которое выводится из формул Друде при условии

$$\frac{d\omega}{c} \ll 1. \quad (3.1)$$

При выполнении (3.1) получаются следующие выражения для относительных изменений коэффициентов отражения s - и p -поляризованного

света по сравнению с формулами Френеля:

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} \equiv \frac{R_s - R_s^F}{R_s} = -\frac{4d\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_2} \cos \theta \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right), \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R_p}{R_p} \equiv \frac{R_p - R_p^F}{R_p} = & -\frac{4d\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_2} \cos \theta \operatorname{Im} \left\{ \left(\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) \times \right. \\ & \times \left. \left[\frac{1 - (\varepsilon_2/\varepsilon_l \varepsilon_1) (\varepsilon_1 + \varepsilon_l) \sin^2 \theta}{1 - (1/\varepsilon_l) (\varepsilon_2 + \varepsilon_l) \sin^2 \theta} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Формулы (3.2) и (3.3) формально получаются также из общих выражений (2.12) и (2.13) при подстановке

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_i(\omega) &= d(\varepsilon_l - \varepsilon_2), \quad i = 2, 3, \\ \Delta \varepsilon_1^{-1}(\omega) &= d \left(\frac{1}{\varepsilon_l} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Если выражения (2.12) и (3.2) для отражения s-поляризованного света сходны по своей структуре, то выражение (2.13) для р-поляризованного света резко отличается от выражения (3.3), получающегося в трехслойной

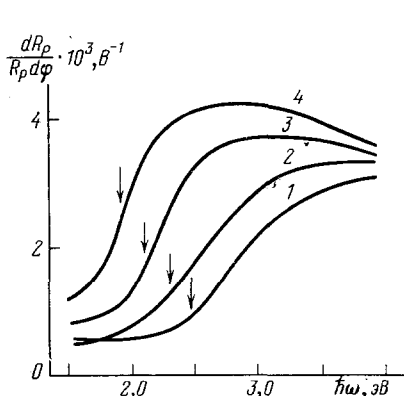


Рис. 3. Спектры ЭО индиевого электрода в 0,1 N-растворе Na_2SO_4 для р-поляризованного света.

Потенциалы электрода (В): —0,1 (1), —1,2 (2), —1,4 (3), —1,6 (4). Стрелками показано положение порога фотоэмиссии. $\theta = 70^\circ$.

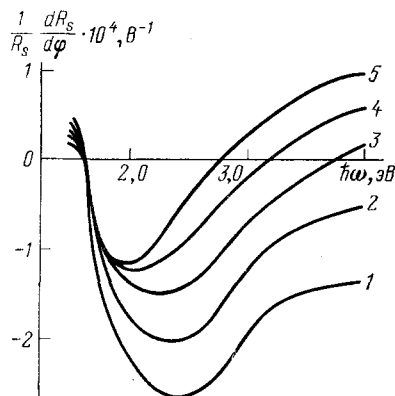


Рис. 4. Спектры ЭО свинцового электрода в 0,1 N-растворе Na_2SO_4 для s-поляризованного света при потенциалах (В): —0,8 (1), —1,0 (2), —1,2 (3), —1,4 (4) и —1,6 (5). $\theta = 70^\circ$.

модели. Указанное различие связано с тем, что в реальных системах входящая в (2.13) величина $\Delta \varepsilon_1^{-1}(\omega)$ не выражается посредством (3.4) через среднее по слою значение от диэлектрической проницаемости ε_l . Отмеченные недостатки трехслойной модели приводят к ряду противоречий при обработке оптических экспериментов по формулам (3.2) и (3.3). Во-первых, для одной и той же системы значения ε_l , найденные из экспериментов, в которых применялся только s-поляризованный свет (измерялись коэффициенты отражения и пропускания), оказываются отличными от значений ε_l , полученных в экспериментах, использующих одновременно s- и р-поляризованный свет⁴⁹. Во-вторых, значения ε_l оказываются зависящими от угла падения света⁵⁰.

Связь отражения с микроскопическими характеристиками поверхности

Для извлечения из экспериментов по отражению света информации о микроскопических свойствах границы раздела необходимо связать величины $\Delta\epsilon_i(\omega)$ и $\Delta\epsilon_i^{-1}(\omega)$ с конкретными характеристиками рассматриваемой системы и проанализировать различные механизмы модуляции оптических свойств поверхностной области. Основное внимание мы уделим опытам по ЭО, для которых имеется наиболее обширная экспериментальная информация.

1) Плазменный механизм электроотражения. Наиболее физически мотивированные механизмы ЭО основываются на представлениях о модуляции поведения электронов проводимости вблизи поверхности металла. Электронную часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(x, x', \omega)$ можно записать в виде суммы двух членов⁵¹:

$$\epsilon_{ij}(x, x', \omega) = \epsilon_p(x_1, \omega) \delta_{ij} \delta(x - x') + \epsilon_{ij}^{tr}(x, x', \omega), \quad (3.5)$$

где первое слагаемое представляет собой плазменную составляющую, а второе отвечает оптическим переходам. Макинтайр и Аспнес⁴⁷ и следом за ними целый ряд авторов предположили, что ϵ_{ij}^{tr} не модулируется электрическим полем двойного слоя и, следовательно, эффект ЭО связан с модуляцией $\epsilon_p(x_1, \omega)$ из-за изменения электронной плотности вблизи границы при наложении внешнего низкочастотного поля. Такое предположение может быть оправдано только в ограниченном интервале параметров ω и ϕ , лежащем вдали от порога внешней фотоэмиссии и от частот, отвечающих оптическим переходам в поверхностном слое. Для плазменной части диэлектрической проницаемости $\epsilon_p(x_1, \omega)$ авторы⁴⁷ использовали выражение, получающееся из электронной теории Друде⁵²:

$$\epsilon_p(x, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + (i/\tau)]},$$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi\rho(x_1)e^2}{m^*}, \quad \omega\tau \gg 1, \quad (3.6)$$

где τ — время релаксации, m^* и e — эффективная масса и заряд электронов металла, $\rho(x_1)$ — зависящая от расстояния до поверхности плотность электронов. При принятых предположениях усредненное вдоль поверхности изменение диэлектрической проницаемости поверхностного слоя может быть записано в виде

$$\Delta\epsilon_p(x_1, \omega) = (\epsilon_p(\omega) - 1) \frac{\Delta\rho(x_1)}{N}. \quad (3.7)$$

В (3.7) $\epsilon_p(\omega)$ и N — соответственно плазменная часть диэлектрической постоянной и концентрация электронов в объеме металла, а $\Delta\rho(x_1)$ — изменение концентрации электронов в точке x_1 вблизи поверхности, вследствие изменения скачка потенциала на величину $\Delta\phi$. В случае нормального падения света на металл описанная модель дает следующее выражение для относительного изменения коэффициента отражения света:

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{4\omega\sqrt{\epsilon_2}}{c} \frac{\Delta Q}{eN} \operatorname{Im} \left(\frac{\epsilon_p - 1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \right) = -\frac{4\omega\sqrt{\epsilon_2}}{c} \frac{C_{dl}\Delta\phi}{eN} \operatorname{Im} \left(\frac{\epsilon_p - 1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \right); \quad (3.8)$$

здесь

$$\Delta Q = -e \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \Delta\rho(x_1), \quad C_{dl} = \frac{dQ}{d\phi}, \quad (3.9)$$

ΔQ — изменение поверхностного заряда при изменении скачка потенциала на $\Delta\varphi$ и C_{dl} — так называемая дифференциальная емкость двойного слоя⁵⁶.

Согласно (3.8), сигнал интегрального ЭО линейно зависит от плотности поверхностного заряда и соответственно сигнал дифференциального ЭО пропорционален дифференциальной емкости. Эти предсказания были качественно подтверждены для ряда систем^{53–55}. В частности, в работах^{54, 55} было показано, что для свинцового электрода, помещенного в 0,1 и 0,25 М-раствор NaF, наблюдается линейная зависимость $\Delta R/R$ от заряда ΔQ в области отрицательных потенциалов, где нет специфической адсорбции.

В работе⁵⁶ показано, что хотя результаты измерения $(1/R_s) dR_s/d\varphi$ на индии не описываются формулами (3.8), производная от фазы r_s , $dd_s/d\varphi$, оказывается пропорциональной дифференциальной емкости C_{dl} . Этот факт может быть понят при учете следующего обстоятельства: из уравнений (2.10) и (2.12) вытекает, что при $\text{Im } \varepsilon_1 \ll |\text{Re } \varepsilon_1|$ (а это условие выполняется для In при $1,5 \text{ эВ} < \hbar\omega < 3 \text{ эВ}$) сигнал ЭО $(1/R_s) dR_s/d\varphi$ пропорционален $\text{Im } \Delta\varepsilon(\omega)$, а $dd_s/d\varphi \sim \text{Re } \Delta\varepsilon(\omega)$. Соответственно учитывая (3.7), получаем, что модуляция плазменной составляющей $\varepsilon_p(x_1, \omega)$ дает значительно больший вклад в $dd_s/d\varphi$, чем в $(1/R_s) dR_s/d\varphi$. В результате изменение фазы хорошо описывается плазменной моделью, хотя величина $(1/R_s) dR_s/d\varphi$ может определяться оптическими переходами.

Величина $\Delta\varepsilon^{-1}(\omega)$, входящая в выражение для сигнала ЭО в р-поляризованном свете, в отличие от $\Delta\varepsilon(\omega)$, существенно зависит не только от поверхностного заряда Q , но и от вида распределения электронной плотности $\rho(x_1)$ вблизи поверхности. Ограничимся здесь рассмотрением простой модели для $\rho(x_1)$, в которой^{57, 58}

$$\rho(x_1) = \begin{cases} N - \left(\frac{\beta Q}{2e} + \frac{N}{2} \right) \exp(\beta x_1), & x_1 < 0, \\ \left(\frac{N}{2} - \frac{\beta Q}{2e} \right) \exp(-\beta x_1), & x_1 > 0; \end{cases} \quad (3.10)$$

здесь β — вариационный параметр, определяемый из условия минимума энергии основного состояния электронного газа, находящегося во внешнем поле⁵⁸. Для таких металлов, как In, Ag . . . , объемные свойства которых хорошо описываются плазменной частью диэлектрической постоянной ε_p , имеем

$$\frac{d}{d\varphi} \Delta\varepsilon^{-1}(\omega) \approx \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \frac{C_{dl}}{eN} + \frac{1}{\beta^2} \frac{d\beta}{d\varphi} \left[\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \ln \left(-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \right) - \frac{1}{\varepsilon_1} \ln(-\varepsilon_1) - \frac{1}{\varepsilon_2} \ln \varepsilon_2 + \frac{i\pi}{\varepsilon_2} \right] \quad \text{при } |\beta Q| < eN. \quad (3.11)$$

Из (3.11) видно, что основной вклад в $\text{Im}(d\Delta\varepsilon^{-1}(\omega)/d\varphi)$ при $\text{Re } \varepsilon_1 < 0$ и малом объемном затухании дает область вблизи точки $x_1 = x_1^0$, определяемой как решение уравнения $\text{Re } \varepsilon_p(x_1, \omega) = 0$. Обращение в нуль $\text{Re } \varepsilon_p(x_1, \omega)$ приводит к появлению в $(1/R_p) dR_p/d\varphi$ положительного слагаемого, пропорционального $(1/\beta^2) d\beta/d\varphi$, не исчезающего даже при чисто вещественных значениях ε_1 *). В работе⁶⁰ был проведен расчет $(1/R_p) dR_p/d\varphi$ для In с использованием $\rho(x_1)$ вида (3.10). Оказалось, что при $d\beta/d\varphi = 0$ величина $(1/R_p) dR_p/d\varphi$ отрицательна, при $d\beta^{-1}/d\varphi < -0,02 \text{ \AA/V}$ становится в согласии с результатами экспериментов^{61, 62}

*) Этот эффект, обсуждавшийся ранее в^{15, 59} и связанный с резким увеличением нормальной компоненты поля в точке $x_1 = x_1^0$, принципиально не может быть описан трехслойной моделью.

положительной. В области частот, лежащей ниже порога внешней фотоэмиссии (вблизи порога сигнал ЭО определяется другим эффектом, см. ниже), вычисленные в ⁶⁰ значения $(1/R_p) dR_p/d\phi$ при $d\beta^{-1}/d\phi = -0,06 \text{ \AA/V}$ согласуются с полученными экспериментально ^{61, 62} и представленными на рис. 3.

Как показывают экспериментальные исследования, далеко не все эффекты, наблюдаемые при отражении света от металлов, могут быть объяснены простой модуляцией поверхностного заряда. В работах ^{63, 64} при измерении спектров электроотражения и электропропускания s-поляризованного света для серебряного электрода в 1*N*-растворе Na₂SO₄ было показано, что величины $\text{Re } \Delta\epsilon_3(\omega)$ и $\text{Im } \Delta\epsilon_3(\omega)$ одного порядка и имеют одинаковые знаки в широком интервале частот. Последний результат качественно противоречит выводам, следующим из плазменной модели, в которой эти величины должны иметь разные знаки. В работах ^{61, 62} в противоречии с плазменной моделью было получено положительное значение сигнала $(1/R_s) dR_s/d\phi$ при ЭО на индии. Чтобы объяснить замеченное ими отсутствие согласия с плазменной моделью, авторы ⁶⁴ предположили, что при изменении скачка потенциала может изменяться не только концентрация электронов вблизи поверхности, но также и их время релаксации *).

Для описания влияния свойств поверхности на время релаксации τ , а через него и на проводимость поверхностного слоя, в ^{64, 66} применялся метод Фукса — Больцмана ^{67, 68}, состоящий в использовании классического кинетического уравнения Больцмана с граничным условием Фукса для отыскания функции распределения электронов. При изменении скачка потенциала меняется концентрация адсорбированных ионов, атомов и дефектов на поверхности, которые служат дополнительными центрами рассеяния для электронов. Это и приводит, согласно ^{64, 65}, к модуляции рассеяния, а соответственно и времени релаксации электронов вблизи поверхности.

Отметим, что использование классического метода Фукса — Больцмана для описания рассеяния электронов на поверхности не может быть строго обосновано на квантовом уровне и, как показано в ⁶⁸, даже в рамках модели почти свободных электронов модуляцию рассеяния на поверхности не удастся учесть просто с помощью введения зависящего от внешних условий времени релаксации.

Другие до настоящего времени не рассмотренные возможности объяснения положительности сигнала ЭО в s-поляризованном свете в интервале частот, в котором несущественен вклад оптических переходов и должна работать плазменная модель, связаны с учетом корреляционных эффектов в функции отклика и (или) с учетом зависимости эффективной массы электрона от x_1 в области поверхности металла. Выяснение указанных выше проблем представляет значительный общий интерес для физики металлов.

2) В л и я н и е э л е к т р о н н ы х п е р е х о д о в. В описанных выше моделях, учитывающих модуляцию поверхностного заряда и времени релаксации, оптические характеристики поверхностного слоя являются гладкими функциями частоты ω . Таким образом, эти модели заведомо не позволяют объяснить наличие максимумов и минимумов в полученных из экспериментальных данных по ЭО функциях $\Delta\epsilon(\omega)$ и $\Delta\epsilon^{-1}(\omega)$. Для описания таких эффектов необходимо учитывать зависимость от скачка

*) На возможное влияние модуляции времени релаксации в ЭО впервые, по-видимому, было указано в ⁶⁵.

потенциала ϕ той части диэлектрической проницаемости ϵ^{tr} , которая связана с оптическими переходами.

Одна из первых теоретических моделей описания модуляции межзонных переходов была предложена Хансеном и Простаком⁶⁵. Анализируя спектры электроотражения золотой пленки, полученные в³⁵, Хансен и Простак сделали вывод⁶⁹, что наблюдаемые эффекты могут быть объяснены частотным сдвигом оптических постоянных тонкого поверхностного слоя металла из-за изменения заряда этого слоя, причем $\Delta\epsilon(\omega)$ переходит в $\Delta\epsilon(\omega + \Delta\omega)$.

В⁶⁵ для оправдания такого частотного сдвига принималось, что при изменении поверхностной концентрации электронов смещается уровень Ферми поверхностного слоя, но границы зон остаются неизменными. При этом пороговые энергии переходов из заполненных зон в свободную часть зоны проводимости также изменяются. Описанная модель вызывает возражения, так как введение зависимости уровня Ферми от расстояния до поверхности физически не обосновано. Попытки применения теории Хансена и Простака для объяснения спектров ЭО других металлов, кроме золота, также не были успешными^{4, 70}.

В последнее время вопрос о модуляции электронных переходов начал анализироваться более тщательно. В работах^{61, 62, 71-74} было показано, что в ряде случаев основной вклад в $d\epsilon^{tr}/d\phi$ дают прямые внутризонные переходы. Такие переходы становятся возможными из-за нарушения трансляционной инвариантности в полугораниченном металле и, соответственно, особенно чувствительны к состоянию поверхности, которое может изменяться локализованным вблизи поверхности, внешним полем. При этом, хотя первое слагаемое в (3.5) для металлов в области частот видимого света и ближнего ультрафиолета больше второго, эффект экранирования приводит к тому, что первое слагаемое слабо зависит от скачка потенциала ϕ . В результате производная по ϕ от второго слагаемого в (3.5) может оказаться больше производной от первого слагаемого, особенно вблизи порога внешней фотоэмиссии. Именно производная от второго слагаемого должна определять особенности кривых ЭО вблизи порога фотоэмиссии.

В работах^{62, 71-74} удалось получить соотношение между выражениями для тока фотоэмиссии и сигнала ЭО. Входящие в это соотношение параметры содержат информацию о микроскопическом механизме фотоэмиссии и строении поверхности металла. Оказалось, что для сравнения с экспериментом наиболее удобно рассматривать вторые производные $(1/R) d^2R/d\phi^2$, которые также могут непосредственно измеряться⁶². Во вторые производные входит меньшее число параметров, и в них более резко проявляется пороговая особенность. Вблизи порога внешней фотоэмиссии для $(1/R) d^2R/d\phi^2$ получаются формулы следующего вида:

$$\frac{1}{R} \frac{d^2R}{d\phi^2} = A + B (\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\phi)^{1/2} \theta(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\phi) + \\ + C (\hbar\omega_0 + e\phi - \hbar\omega)^{1/2} \theta(\hbar\omega_0 + e\phi - \hbar\omega); \quad (3.12)$$

здесь через ω_0 обозначена пороговая частота фотоэмиссии при потенциале $\phi = 0$ (потенциал отсчитывается от так называемого потенциала нулевого заряда поверхности³⁶, при котором $Q(\phi) = 0$). Введенные в (3.12) функции частоты и угла падения (A , B и C) не зависят от ϕ и выражаются через объемные диэлектрические проницаемости металла и электролита и матричные элементы оптических переходов, входящие также в выражение для фототока. Явный вид этих функций приведен в⁷². Выписанные формулы справедливы в окрестности порога фотоэмиссии с точностью до

слагаемых порядка

$$\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\varphi}{\hbar\omega_0} \right)^2.$$

Появление особенности при $\hbar\omega = \hbar\omega_0 + e\varphi$ в $(1/R) d^2R/d\varphi^2$ имеет качественный характер и не связано с деталями расчета. Экспериментальное обнаружение такой особенности как на спектрах ЭО, так и на зависимости ЭО от φ служит подтверждением правильности избранного физического механизма ЭО. На рис. 5 и 6 представлено сравнение теоретических кривых $(-1/R_p) d^2R_p/d\varphi^2(\omega, \varphi)/d\varphi^2$ с экспериментальными данными по ЭО

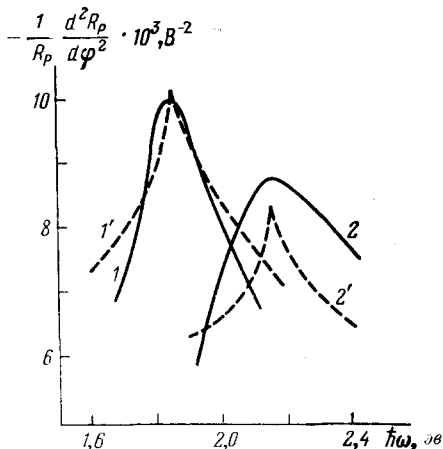


Рис. 5. Сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей $(1/R_p) d^2R_p/d\varphi^2$ от частоты.

Сплошные кривые соответствуют экспериментальным данным по ЭО индия в 0,01 N-растворе Na_2SO_4 ⁶². Штриховые кривые получены теоретически ⁷². Кривые 1 и 1' отвечают потенциалу $\varphi = -1,6$ В, кривые 2 и 2' — потенциалу $\varphi = -1,3$ В. Положение максимума соответствует пороговой частоте фотоэмиссии $\hbar\omega = \hbar\omega_0 + e\varphi$.

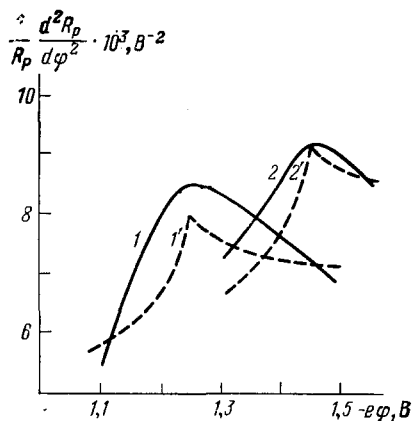


Рис. 6. Сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей $(1/R_p) d^2R_p/d\varphi^2$ от потенциала.

Сплошные кривые соответствуют экспериментальным данным по ЭО индия в 0,01 N-растворе Na_2SO_4 ⁶². Штриховые кривые получены теоретически ⁷². Кривые 1 и 1' отвечают частоте $\hbar\omega = 2,2$ эВ. Кривые 2 и 2' отвечают частоте $\hbar\omega = 2$ эВ. Положение максимума соответствует пороговому потенциалу $e\varphi = \hbar\omega - \hbar\omega_0$.

индия ⁶². При этом величины матричных элементов были взяты из независимых экспериментов по фотоэмиссии ⁷⁵. Подгоночным параметром была фаза матричного элемента оптического перехода, возбуждаемого нормальным к поверхности полем δ_1 . Оказалось, что $\text{tg } \delta_1/2 = -0,7$. Эта величина качественно согласуется с развитой в ^{76, 77} моделью фотоэмиссии, отвечающей оптическим переходам на ионных остовах, и противоречит результатам, отвечающим поверхностному механизму фотоэмиссии. Как видно из рис. 5 и 6, поведение экспериментальных и теоретических кривых согласуется друг с другом. Подчеркнем, что анализ зависимости δ_1 от состояния поверхности может дать информацию об ее электронном строении. В работе ⁷⁴ было показано, что пороговая особенность должна также проявляться в модуляционной эллипсометрии и интерферометрии.

Рассмотрим далее некоторые обобщения формулы (3.12), которые необходимы для объяснения ряда наблюдаемых экспериментальных фактов. При записи (3.12) считалось, что как вблизи порога фотоэмиссии при энергии $E = E_F + \hbar\omega_0 + e\varphi$, так и вблизи поверхности Ферми $E = E_F$, спектр металла не имеет особенностей, в частности, отсутствуют поверхностные электронные уровни. При такой ситуации единственной учитываемой особой точкой остается порог фотоэмиссии. Однако на спектрах ЭО в зависимости ЭО от потенциала в некоторых случаях имеются дополни-

тельные особенности, которые можно связывать с особенностями электронного спектра границы металл-электролит. В частности, при ЭО свинца наблюдалась дополнительная особая точка — минимум ^{62, 78}. В ⁶² было высказано качественное предположение, что этот минимум связан с существованием поверхностного электронного уровня с энергией, лежащей вблизи порога фотоэмиссии. Другим возможным кандидатом на подобный уровень является локализованное электронное состояние в воде — электрон в сольватированном или предсольватированном состоянии ⁷⁹.

Важной качественной особенностью экспериментальных кривых, видной на рис. 5 и 6, является более плавное по сравнению с развитой теорией спадание величины $(1/R_p) d^2R_p(\omega, \varphi)/d\varphi^2$ как функции ω или φ при отходе от максимума, отвечающего порогу фотоэмиссии. Как показал специальный анализ ⁶², указанное противоречие полностью не устраняется при учете конечности температуры электронов. Естественнo предположить, что рассматриваемое явление, по крайней мере частично, связано с коллективными эффектами, влияние которых особенно важно непосредственно вблизи порога. Наиболее существенным эффектом такого рода должно быть влияние флуктуаций поляризации (продольных оптических фононов) в полярной среде, в которую происходит эмиссия, а также влияние различных поверхностных колебаний. Таким образом оказывается, в принципе, возможным непосредственное определение корреляционной функции для флуктуаций поляризации вблизи поверхности металла ⁸⁰. В связи со сказанным, весьма актуальным является отделение и уменьшение вклада в ширину пиков $(1/R) d^2R(\omega, \varphi)/d\varphi$, связанного с инструментальными эффектами.

3) Э л е к т р о о т р а ж е н и е н а м о н о к р и с т а л л а х. До самого последнего времени спектры ЭО измерялись на поликристаллических материалах, что приводило к потере части информации (вследствие усреднения по различным граням) и в определенной степени затрудняло интерпретацию экспериментов. В настоящее время начаты работы по экспериментальному изучению ЭО монокристаллов ^{43, 81-84}. Показано, что на таких металлах, как Ag, Au, Cu, величина и вид сигнала ЭО зависят от ориентации поверхности монокристалла. Отмеченный эффект может быть вызван тем, что, как известно, дифференциальные емкости, работы выхода, матричные элементы фотоэмиссии и двумерные сечения зон Брюллиена различны для различных граней. В работах ^{43, 81-84}, при заданной ориентации поверхности, была обнаружена также анизотропия спектров ЭО чистых Ag, Au и Cu, т. е. зависимость ЭО от направления вектора напряженности электромагнитного поля в падающей волне относительно кристаллографических осей металла. Кроме того, показано, что анизотропия ЭО может возникать в результате адсорбции ⁸⁵.

4. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИИ

При измерениях относительных изменений коэффициентов отражения света, вызванных появлением на поверхности металла адсорбированных атомов или ионов (адатомов), наблюдается немонотонное поведение коэффициента отражения света в зависимости от частоты, с характерными максимумами, отсутствующими при отражении от чистых металлов ⁸⁶⁻⁹³. В тех случаях, когда измерения проводятся на границе металл-электролит, указанные максимумы смещаются и деформируются при изменении скачка потенциала в двойном слое.

Для описания этих явлений заведомо необходимо использование микроскопических моделей. Первыми, кто при изучении отражения света

от субмонослойных пленок адатомов отказался от применения макроскопической трехслойной модели, были Страхан⁹⁴ и Сивухин⁹⁵. В их работах поверхностный слой описывается посредством модели двумерной решетки взаимодействующих со светом диполей. Мы не будем здесь обсуждать результаты, получающиеся в моделях, предложенных Страханом и Сивухиным и развитых далее в работах⁹⁶⁻⁹⁸. Это сделано в обзорах^{4, 42, 99}. Отметим только, что, как показывают теоретические и экспериментальные исследования, выполненные в последнее время¹⁰⁰⁻¹⁰³, электронные свойства адатомов, которые проявляются в оптическом диапазоне, не могут быть описаны в модели диполей.

В ряде работ⁸⁶⁻⁹³ эффекты адсорбции были связаны с появлением дополнительных электронных переходов с резонансных уровней адатомов, в которые трансформируются при адсорбции уровни изолированных атомов. Если это предположение оправдано, то анализ экспериментов должен позволять получать важную информацию о микроскопических свойствах адатомов. Для этого необходимо связать величины $\Delta\epsilon(\omega)$ и $\Delta\epsilon_1^{-1}(\omega)$, входящие в выражения (2.12) и (2.13), для относительных изменений коэффициентов отражения света с электронными характеристиками системы металл + адатом. С этой целью в работах^{104, 105} для вычисления нелокального тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)$ использовалось приближение случайных фаз. При этом величину $\text{Im } \Delta\epsilon(\omega)$, характеризующую изменение оптического поглощения при введении адатомов, можно записать в виде

$$\begin{aligned} \text{Im } \Delta\epsilon_{33}(\omega) \equiv \Delta\epsilon_{33}''(\omega) = & \frac{8e^2 N_a}{m^2 \omega^4} \int dE \theta(-E) [1 - \theta(-E - \hbar\omega)] \times \\ & \times \left\{ \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{x}' \frac{\partial V_a(|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|)}{\partial x_3} \text{Im} \langle \mathbf{x} | G_a(E) | \mathbf{x}' \rangle \frac{\partial V_a(|\mathbf{x}' - \mathbf{x}_0|)}{\partial x'_3} \times \right. \\ & \left. \times \text{Im} \langle \mathbf{x}' | G_a(E + \hbar\omega) | \mathbf{x} \rangle \right\}; \quad (4.1) \end{aligned}$$

здесь $G_a(E)$ — одночастичная функция Грина системы металл + адатом, $V_a(|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|)$ — самосогласованный потенциал адатома и N_a — поверхностная концентрация адатомов. При записи (4.1) предполагается, что концентрация адатомов на поверхности достаточно мала, так что взаимодействием между ними можно пренебречь. Энергия E отсчитывается от уровня Ферми, так что при температуре, равной абсолютному нулю, функция распределения имеет вид $2\theta(-E)$. Следует отметить, что формулы, аналогичные (4.1), использовались также в¹⁰⁷ для описания оптических свойств адатомов. Однако в¹⁰⁷ при вычислении $\Delta\epsilon''(\omega)$ был сделан ряд вызывающих возражения приближений, и конечные результаты не были доведены до вида, допускающего сопоставление с экспериментом.

Для вычисления функции Грина $G_a(E)$, входящей в (4.1), авторами^{104, 105} был развит квантово-механический метод описания системы кристалл + адатом, основанный на полюсном приближении *) для амплитуд рассеяния на адатоме^{108, 109}. При этом учитывалось, что в результате адсорбции электронные уровни атомов не только смещаются на величину Λ , но также расщепляются и размываются в резонансные состояния с шириной Γ , ввиду возможности туннелирования электронов между адатомом и металлом. Величины Λ и Γ являются основными микроскопическими характеристиками адатома. Они зависят от электронного состояния изолированного атома, зонной структуры металла и от скачка потенциала ϕ .

*) Полюсное приближение является развитием и уточнением хорошо известной модели Андерсона^{100, 101, 110}, часто применяемой в последнее время в задачах об адсорбции.

Определение смещения уровня и его ширины весьма существенно для решения многих проблем термодинамики и кинетики поверхностных явлений.

Изменение оптических свойств поверхности вследствие адсорбции, описываемое уравнением (4.1), также может быть связано с величинами Λ и Γ . В простейшем случае адатома, имеющего один s -уровень, лежащий ниже уровня Ферми металла и вдали от границ зон, мнимая часть $\Delta\epsilon(\omega)$ записывается в виде ^{104, 105}

$$\Delta\epsilon''_{22}(\omega) = \Delta\epsilon''_{33}(\omega) = \frac{\pi e^2 N_a}{3\hbar^2 m \omega^4} \frac{|E_0 + \Lambda + \hbar\omega - \hbar\omega_0|^{3/2}}{|E_0 + \Lambda - \hbar\omega_0|^{1/2}} \Gamma_{l=1} \times \\ \times \left(\arctg \frac{E_0 + \Lambda + \hbar\omega}{\Gamma} - \arctg \frac{E_0 + \Lambda}{\Gamma} \right), \quad (4.2)$$

где E_0 — положение уровня изолированного атома относительно уровня Ферми в металле и $\Gamma_{l=1}$ — ширина, которую имел бы уровень адатома с орбитальным моментом $l = 1$ и $E = 0$. В рассматриваемом случае величина $\Delta\epsilon''(\omega)$ отвечает оптическому переходу с заполненного (или частично заполненного) уровня адатома в зону проводимости металла *).

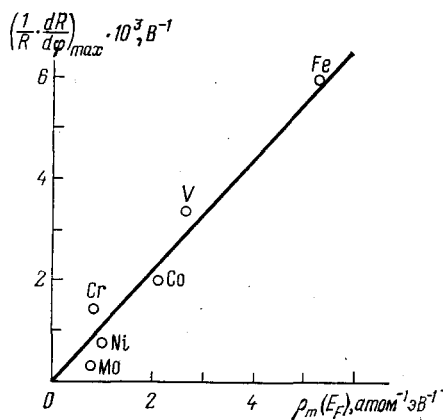


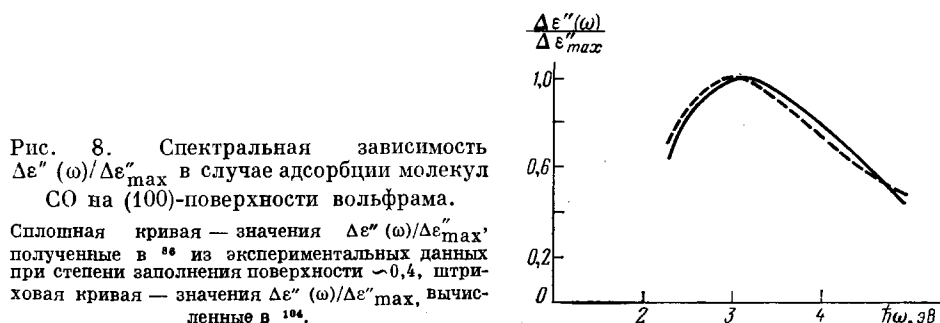
Рис. 7. Зависимость максимального значения $((1/R)dR/d\varphi)_{\max}$ от плотности электронных состояний на уровне Ферми металла, полученная в ¹¹¹ при изучении адсорбции воды на различных переходных металлах.

анальна плотности электронных состояний металла на уровне Ферми $\rho_m(0)$. Из того, что $\Delta\epsilon'(\omega)$ связано с $\Delta\epsilon''(\omega)$, посредством преобразования Крамерса — Кронига нетрудно получить вблизи максимума неравенство $|\Delta\epsilon'(\omega_m)| \ll |\Delta\epsilon''(\omega_m)|$. При учете сказанного из (4.2) следует, что $\Delta R_s/R_s$ имеет экстремум при $\omega \simeq \omega_m$, причем в случае адсорбции одинаковых атомов на различных металлах значение $\Delta R_s/R_s(\omega_m)$ пропорционально $\rho_m(0)$. Такое поведение $\Delta R_s/R_s(\omega_m)$ экспериментально наблюдалось в ¹¹¹ при изучении адсорбции воды на различных переходных металлах (рис. 7). Кроме того, измерения спектров ЭО железа в щелочных растворах ¹¹² показали, что положение экстремума $\Delta R_s/R_s(\omega_m)$, связанного с переносом электрона с воды на железо, зависит от электродного потенциала φ . Этот результат также согласуется с представлениями, развитыми в ^{100, 104, 105}. В ряде работ ^{86, 87, 89, 90}, посвященных изучению влияния адсорбции на отражение света от металлов, изменение диэлектрической

*) При выводе (4.2) предполагалось, что частота падающего света удовлетворяет неравенству $\hbar\omega < |E_0 + \Lambda - \hbar\omega_0|$, т. е. не рассматривались переходы с уровня адатома во внешнюю среду.

проницаемости в поверхностной области $\Delta\epsilon(\omega)$ представлялось в виде суммы лоренцевских осцилляторных функций, причем параметры этих функций связывались с электронными характеристиками адатомов. Из (4.2) видно, что $\Delta\epsilon(\omega)$ не имеет лоренцевской формы и, следовательно, использовавшийся в цитированных работах способ обработки данных может приводить к неправильным значениям положений и, особенно, ширины уровней адатомов.

С целью проверки развитой теории в ^{104, 105} с помощью полученных формул (2.12) и (4.2) были обработаны результаты экспериментов ⁸⁶ по отражению s-поляризованного света от (100)-поверхности вольфрама, покрытой молекулами СО и помещенной в вакуум. Для этой системы параметры Λ и Γ известны из независимых фотоэмиссионных измерений ¹¹³:



$|E_0 + \Lambda| = 3$ эВ, $\Gamma = 0,6$ эВ. Как видно из рис. 8, значения $\Delta\epsilon''(\omega)$, вычисленные с помощью (4.2) при заданных параметрах Λ и Γ , хорошо согласуются со значениями $\Delta\epsilon''(\omega)$, полученными экспериментально ⁸⁶. Другая группа обработанных в рамках рассматриваемой теории экспериментов отвечает исследованиям адсорбции атомарного кислорода на платине ¹¹⁴.

Развитая в ^{104, 105} теория легко обобщается и на случай, когда в рассматриваемой области частот возможны несколько переходов. При этом в спектре $\Delta R/R$ появятся несколько максимумов, возможно не всегда разрешенных друг относительно друга. Такой эффект экспериментально наблюдался в ⁹³ при изучении оптического отражения от платинового электрода, покрытого атомами меди (степень покрытия меньше монослоя). В этом случае, по-видимому, наблюдаются переходы из 3d-уровней Си в 4p-уровни Си и в свободную часть зоны проводимости платины, а также перехода из 4s-уровней Си в 4p-уровни Си. В области частот, отвечающей каждому из указанных переходов, вид функции $\Delta\epsilon''(\omega)$ качественно согласуется с предсказанным в ^{104, 105}. К сожалению, обработка экспериментальных данных в ⁹³ проводилась с помощью трехслойной модели, неприменимой в данной области. Поэтому для извлечения количественной информации о параметрах адатомов Си нельзя пользоваться полученными в ⁹³ значениями $\Delta\epsilon'(\omega)$ и $\Delta\epsilon''(\omega)$. В работе ¹¹⁵ проведен расчет величины $\Delta\epsilon(\omega)$ для того случая, когда на поверхности металла образуются упорядоченные двумерные решетки адатомов. Исходя из ПСФ для тензора диэлектрической проницаемости показано, к каким качественным особенностям в коэффициентах отражения могут приводить ван-хововские сингулярности в двумерной зонной структуре поверхностного слоя адатомов.

Весьма интересно, что обсуждаемые в настоящем разделе оптические переходы на адатомах могут проявляться в поверхностном комбинационном рассеянии на адсорбированных молекулах. Согласно представлениям ¹¹⁶⁻¹¹⁸, возникающее при этом резкое увеличение сечения комбина-

ционного рассеяния носит резонансный характер и обусловлено электронным переходом между уровнем некоторого адатома и объемом металла. Одновременно с этим переходом происходит изменение состояния колебательных степеней свободы связанных с данным адатомом адсорбированных молекул, приводящее к смещению частоты отраженного света. Используя в матричных элементах представление волновых функций в виде произведения электронных волновых функций на волновые функции движения ядер, можно показать¹¹⁹, что сечение комбинационного рассеяния будет пропорциональным сечению поглощения при электронном переходе $\text{Im } \Delta \epsilon(\omega)$. Таким образом с помощью формул вида (4.2), при учете соображений^{116, 117}, удастся количественно объяснить явление аномально интенсивного комбинационного рассеяния на адсорбированных молекулах. При этом необходимо также учитывать обусловленное либо шероховатостью, либо наличием колебаний поверхности усиление поля вблизи поверхности из-за рождения поверхностных плазмонов¹²⁰⁻¹²², которое обсуждается в разделе 5. Только при учете такого усиления удастся объяснить абсолютную величину эффекта в резонансной области, а также повышение фона во внерезонансной области.

5. ВЛИЯНИЕ МИКРОШЕРОХОВАТОСТЕЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

а) Различные методы учета шероховатостей

Микрошероховатость поверхности металлов приводит к ряду качественных эффектов. Во-первых, при отражении света возникает не только зеркально отраженная волна, как в случае идеально гладкой поверхности, но и диффузно отраженные волны. Измерение потока диффузно рассеянного света позволяет оценить степень шероховатости поверхности^{123, 124}. Во-вторых, наличие шероховатости приводит к возможности рождения поверхностных плазмонов падающей на металл электромагнитной волной, а также к рассеянию плазмонов, в результате которого они переходят в объемные возбуждения или в другие состояния поверхностного плазмона. Эти эффекты приводят к экспериментально наблюдаемым значительным изменениям вида коэффициентов зеркального отражения света¹²⁵⁻¹²⁷ и закона дисперсии поверхностных плазмонов¹²⁸⁻¹³⁰. Рождение поверхностных плазмонов может приводить, в результате резкого усиления поля у поверхности, к увеличению на несколько порядков таких наблюдаемых поверхностных эффектов, как фотоэмиссия¹³¹⁻¹³³ и сечение комбинационного рассеяния на адсорбированных молекулах^{121, 122}.

Проблема рассеяния волн от шероховатой поверхности возникает, помимо металлооптики, в целом ряде других разделов физики: в теории дифракции на решетках¹³⁴, акустике^{135, 136}, при интерпретации радарных сигналов¹³⁷, в теории рассеяния атомов поверхностью¹³⁸, при рассмотрении рассеяния электронов от поверхности металла^{68, 139}. Встающие при этом математические задачи во многом аналогичны. В частности, возникают два предельных случая. В первом случае шероховатость имеет масштаб много больший длины падающей волны. В этом случае применяются квазиклассическое приближение или приближение лучевой оптики с использованием принципа Гюйгенса — Френеля (обычно с сохранением первой зоны Френеля^{140, 141}). Подобный подход развивался целым рядом авторов (см. ¹⁴², а также цитированную в ¹⁴³⁻¹⁴⁵ литературу). Во втором предельном случае характерный размер шероховатости много меньше длины волны. Здесь естественно использовать тот или иной вариант теории возмущений по отношению среднего размера шероховатости к длине волны. Мы посвятим основное внимание рассмотрению данного случая, теория

которого в приложении к рассеянию света от металлов интенсивно развивалась в последние годы ^{120, 146-163}.

Довольно большое число работ было посвящено также модельному рассмотрению шероховатостей ¹⁶⁴⁻¹⁶⁷. В этих работах шероховатость поверхности учитывается в рамках моделей с малыми частицами сферической ¹⁶⁴ или какой-либо другой простой формы ¹⁶⁵⁻¹⁶⁷, расположенных определенным образом на гладкой поверхности металла. В рамках тех или иных приближений вычисляются сечения рассеяния на данных частицах, через которые затем выражаются изменения коэффициентов отражения. При этом, как правило, не учитываются существенные эффекты многократного рассеяния. Другой модельный подход ¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ состоит в замене шероховатостей эквивалентным поверхностным слоем из малых частиц, эффективная диэлектрическая постоянная которого вычисляется в рамках теорий эффективной среды типа Максвелла — Гарнета *) ¹⁷¹. После этого коэффициенты отражения находятся по стандартным формулам, полученным в трехслойной модели. Подробное обсуждение этих работ можно найти в обзоре ¹⁴⁵. Отметим здесь только, что при указанном подходе удается добиться согласно с экспериментом лишь после введения целого ряда подгоночных параметров, не имеющих непосредственного физического смысла.

б) Теория возмущений

При использовании теории возмущений по отношению среднего размера шероховатости $(\xi^2)^{1/2}$ к c/ω поверхность металла обычно описывается посредством введения локальной диэлектрической функции следующего вида:

$$\varepsilon(x, \omega) = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) f(x_1 + \xi(x_{||})), \quad (5.1)$$

где координата x_1 направлена по нормали к сглаженной поверхности металла. Функция $f(x_1)$, задающая закон изменения диэлектрических свойств на микроскопических расстояниях при переходе от металла к внешней среде, обращается в нуль при $x_1 \rightarrow \infty$ и в единицу при $x_1 \rightarrow -\infty$. В предельном случае френелевского отражения $f(x_1) = \theta(-x_1)$. Функция $\xi(x_{||})$, введенная в (5.1), описывает шероховатость — отклонение координаты положения поверхности $x_1 = -\xi(x_{||})$ от среднего значения, принятого за начало отсчета, так что

$$\int d^2x_{||} \xi(x_{||}) = 0. \quad (5.2)$$

Разложение электромагнитного поля по малой шероховатости выполнялось в литературе одним из следующих способов: (1) С помощью метода, предложенного Релеем ¹³⁵ и развитого Фано ¹³⁴. Этот метод основан на использовании граничных условий для тангенциальных компонент электрического и магнитного полей на поверхности $x_1 = -\xi(x_{||})$ ^{150, 151, 158-160}. Он применялся только для френелевского случая, когда $f(x_1) = \theta(-x_1)$. (2) С помощью теоремы погашения Эвальда — Озеена ¹⁶⁰⁻¹⁶². (3) С помощью интегральных уравнений, аналогичных рассмотренным в гл. 2 ^{120, 148, 149, 152-155}.

Если при расчетах используются только непрерывные на поверхности функции \mathcal{E}_2 , \mathcal{E}_3 и \mathcal{H}_1 , все три метода приводят к одинаковым результатам. Для единообразия изложения, так же как и в случае гладких поверхностей при рассмотрении шероховатостей, мы остановимся на

*) Первоначально ¹⁷¹ теория Максвелла — Гарнета была предложена для описания свойств тонких неоднородных пленок.

третьем из указанных выше подходов. Введем функции $\delta\epsilon$ и $\delta\epsilon^{-1}$, где

$$\begin{aligned}\delta\epsilon(x_1, \xi(x_{||})) &= \epsilon(x) - \epsilon_0(x_1) \approx \xi(x_{||}) \frac{d}{dx_1} \epsilon_0(x_1), \\ \delta\epsilon^{-1}(x_1, \xi(x_{||})) &= \frac{1}{\epsilon(x)} - \frac{1}{\epsilon_0(x_1)} \approx \xi(x_{||}) \frac{d}{dx_1} \frac{1}{\epsilon_0(x_1)}, \\ \epsilon_0(x_1) &= \epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2) f(x_1).\end{aligned}\quad (5.3)$$

В окончательном результате после усреднения в наблюдаемые величины при учете влияния шероховатости в первом исчезающем приближении будут входить слагаемые, пропорциональные $\bar{\xi}^2$. Сохранение членов только первого порядка по $\xi(x_{||})$ в правой части (5.3) мотивируется тем, что добавление членов второго порядка по $\xi(x_{||})$ в $\delta\epsilon$ и $\delta\epsilon^{-1}$ может быть сведено к введению некоторых специальных поверхностных токов и зарядов. Возникающие при этом дополнительные эффекты оказываются несущественными в наиболее интересной области частот, отвечающих рождению поверхностных плазмонов.

Члены в уравнениях Максвелла, включающие $\delta\epsilon$ и $\delta\epsilon^{-1}$, могут рассматриваться как возмущения. Уравнения (1.5) можно записать в интегральной форме, причем таким образом, чтобы в полученные уравнения входили только медленно меняющиеся вблизи поверхности функции \mathcal{E}_2 , \mathcal{E}_3 и \mathcal{J}_1 . При этом нулевое приближение отвечает гладкой поверхности, а ядро уравнений содержит $\xi(x_{||})$ в первой степени. Отметим, что в работах ^{152-155, 163} соответствующие интегральные уравнения были записаны не для \mathcal{E}_2 , \mathcal{E}_3 и \mathcal{J}_1 , а для полей \mathcal{E}_2 , \mathcal{E}_3 , \mathcal{E}_1 . Вследствие разрывности нормальной компоненты поля, \mathcal{E}_1 , возникают неопределенности в интегралах вида

$$\int \mathcal{E}_1(x) \delta\epsilon(x_1, \xi(x_{||})) \mathcal{E}_i(x) d^3x \sim \int \mathcal{E}_1(x) \delta(x_1) \xi(x_{||}) \mathcal{E}_i(x) d^3x. \quad (5.4)$$

Данное обстоятельство заставило авторов работ ^{152-155, 163} формально доопределять соответствующие интегралы, причем оказалось, что от способа такого доопределения зависят окончательные выражения для наблюдаемых величин ^{155, 160}.

Для построения наблюдаемых величин необходимо выполнить усреднение по поверхности. В случае гауссовского распределения шероховатостей, отвечающего стационарному стохастическому процессу, все средние значения выражаются через парную корреляционную функцию:

$$\begin{aligned}\langle \xi(\mathbf{k}_{||}) \xi(\mathbf{k}') \rangle &= (2\pi)^2 \delta^2(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{k}') \bar{\xi}^2 a^2 \pi e^{-a^2 k_{||}^2/4}, \\ \xi(\mathbf{k}_{||}) &= \int d^2x_{||} e^{i\mathbf{k}_{||} \cdot \mathbf{x}_{||}} \xi(x_{||}).\end{aligned}\quad (5.5)$$

В (5.5) угловые скобки означают усреднение, $\bar{\xi}^2$ — среднее квадратичное значение шероховатости и a — длину корреляции. Подобно тому как это было сделано в ^{144, 155}, уравнения для усредненных функций Грина и других величин можно представить с помощью графической техники, во многих отношениях аналогичной используемой в квантовой теории поля ¹⁷². Записывая решение уравнения для функции Грина $\mathcal{G}_{ij}(x_1, x'_1; \mathbf{k}_{||}, \mathbf{k}'_{||})$ в виде итерационного ряда и выполняя затем усреднение по поверхности,

получаем выражение, которое графически можно представить в виде *)

$$\langle \mathcal{D}_{ij}(x_i, x'_i, k_{||}, k'_{||}) \rangle \equiv \text{diagram with shaded box} = \text{diagram with line} + \text{diagram with arc} + \text{diagram with two arcs} + \text{diagram with three arcs} + \dots \quad (5.6)$$

Смысл входящих в (5.6) диаграмм вытекает из следующих равенств:

$$\begin{aligned} \text{diagram with line} &= (2\pi)^2 \delta^2(k_{||} - k'_{||}) \tilde{\mathcal{D}}_{ij}(x_i, x'_i, k_{||}), \\ \text{diagram with arc} &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \sum_{l, m=1}^3 \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \frac{d^2 k_{||}^{(1)}}{(2\pi)^2} dx_1'' dx_1''' \left\{ (2\pi)^2 \times \right. \\ &\times \delta^2(k_{||} - k_{||}^{(1)} - q) (2\pi)^2 \delta^2(k'_{||} - k_{||}^{(1)} - q) \tilde{\mathcal{D}}_{il}(x_i, x_1'', k_{||}) d_l(x_1'') \times \\ &\times \tilde{\mathcal{D}}_{lm}(x_1'', x_1''', k_{||}^{(1)}) d_m(x_1''') \tilde{\mathcal{D}}_{mj}(x_1''', x'_i, k'_{||}) \cdot \pi \bar{\xi}^2 a^2 e^{-a^2 q^2/4} \Big\} = \\ &= (2\pi)^2 \delta^2(k_{||} - k'_{||}) \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \bar{\xi}^2 a^2 \pi \sum_{l, m=1}^3 \int \frac{d^2 k_{||}^{(1)}}{(2\pi)^2} dx_1'' dx_1''' \times \\ &\times \left\{ \tilde{\mathcal{D}}_{il}(x_i, x_1'', k_{||}) d_l(x_1'') \tilde{\mathcal{D}}_{lm}(x_1'', x_1''', k_{||}^{(1)}) \times \right. \\ &\times d_m(x_1''') \tilde{\mathcal{D}}_{mj}(x_1''', x'_i, k'_{||}) \exp \left[-\frac{a^2}{4} (k_{||} - k_{||}^{(1)})^2 \right] \Big\}, \quad (5.7) \end{aligned}$$

где

$$d_1(x_1) = \frac{d}{dx_1} \frac{1}{\varepsilon_0(x_1)}, \quad d_2(x_1) = d_3(x_1) = \frac{d}{dx_1} \varepsilon_0(x_1) \quad (5.8)$$

и $\tilde{\mathcal{D}}_{ij}$ — функция Грина для случая гладкой поверхности. Свертывая ряд (5.6), мы получаем уравнение

$$\text{diagram with shaded box} = \text{diagram with line} + \text{diagram with circle } \delta P \text{ and shaded box} \quad (5.9)$$

Введенный в (5.9) поляризационный оператор δP представляется в виде бесконечного ряда только по неприводимым диаграммам, т. е. диаграммам, никакое внутреннее сечение которых не содержит только одну линию. Оператор $\delta P_{ij}(x_1, x'_1; k_{||}, k'_{||})$ пропорционален $\delta^2(k_{||} - k'_{||})$

$$\delta P_{ij}(x_1, x'_1; k_{||}, k'_{||}) = (2\pi)^2 \delta^2(k_{||} - k'_{||}) \delta P_{ij}(x_1, x'_1, k_{||}), \quad (5.10)$$

т. е. после усреднения восстанавливается трансляционная инвариантность относительно движений по направлениям $x_{||}$. Кроме того, δP не

*) Получающаяся аналогия с фейнмановскими диаграммами теории поля возникает потому, что при гауссовском усреднении, например, полиномов от $\xi(x_{||})$, $\xi(x'_{||})$ и т. д. равноправно входят средние от всевозможных парных сочетаний $\xi(x_{||})$, $\xi(x'_{||})$ точно так же, как это требуется для выполнения теоремы Вика в теории поля¹⁷². При этом парная корреляционная функция $\bar{\xi}^2 \exp[-(x_{||} - x'_{||})/a^2]$ играет роль свободного пропагатора для «поля» $\xi(x_{||})$.

имеет полюсных сингулярностей при $k_{||} = k_s$. Учитывая, что $\delta P_{ij}(x_1, x'_1, \mathbf{k}_{||})$ отлично от нуля только на микроскопических расстояниях $|x_1|, |x'_1| < \delta$ от поверхности, в (5.9) можно вынести медленно меняющиеся функции x_1 и x'_1 , $\tilde{\mathcal{Z}}_{ij}(x_1, x'_1, \mathbf{k}_{||})$ и $\langle \mathcal{Z}_{ij}(x_1, x'_1; \mathbf{k}_{||}, \mathbf{k}'_{||}) \rangle$ из-под знаков интегралов по x_1 и x'_1 . В результате получается алгебраическое уравнение

$$\langle \mathcal{Z}_{ij}(x_1, x'_1; \mathbf{k}_{||}, \mathbf{k}'_{||}) \rangle = (2\pi)^2 \delta^2(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{k}'_{||}) \tilde{\mathcal{Z}}_{ij}(x_1, x'_1, \mathbf{k}_{||}) + \sum_{l, m=1}^3 \tilde{\mathcal{Z}}_{lm}(x_1, 0, \mathbf{k}_{||}) \delta P_{lm}(\mathbf{k}_{||}) \langle \mathcal{Z}_{mj}(0, x'_1; \mathbf{k}_{||}, \mathbf{k}'_{||}) \rangle, \quad (5.11)$$

где

$$\delta P_{lm}(\mathbf{k}_{||}) = \int dx_1 dx'_1 \delta P_{lm}(x_1, x'_1, \mathbf{k}_{||}). \quad (5.12)$$

Из уравнения (5.11), рассматриваемого при $x_1 = 0$, вытекает равенство

$$\langle \mathcal{Z}_{ij}(0, x'_1, \mathbf{k}_{||}, \mathbf{k}'_{||}) \rangle = (2\pi)^2 \delta^2(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{k}'_{||}) \{ [\tilde{\mathcal{Z}}^{-1}(0, 0, \mathbf{k}_{||}) - \delta \vec{P}(\mathbf{k}_{||})^{-1} \tilde{\mathcal{Z}}^{-1}(0, 0, \mathbf{k}_{||}) \tilde{\mathcal{Z}}(0, x'_1, \mathbf{k}_{||})]_{ij} \}. \quad (5.13)$$

в) Нахождение наблюдаемых величин

1) Коэффициенты отражения. Приведенные выше формулы позволяют получить выражения для наблюдаемых величин при наличии шероховатостей — для коэффициентов отражения света, закона дисперсии поверхностных плазмонов, фотоэмиссии. В случае малого объемного поглощения в металле ($\text{Im } \epsilon_1 \ll 1$) относительные изменения коэффициентов зеркального отражения, связанные с появлением шероховатостей, могут быть записаны в виде

$$\frac{\Delta R_\alpha}{R_\alpha} = -\frac{1}{R_\alpha} \int \frac{dR_{\alpha-\alpha}}{d\Omega} d\Omega - \frac{1}{R_\alpha} \int \frac{dR_{\alpha-\beta}}{d\Omega} d\Omega - \frac{\Delta R_\alpha^{s,p}}{R_\alpha}; \quad \alpha, \beta = s, p. \quad (5.14)$$

Слагаемые $(1/R_\alpha) dR_{\alpha-\beta}/d\Omega$ ($\alpha, \beta = s, p$) в (5.14) показывают, какая часть энергии падающего α -поляризованного света превращается в β -поляризованный свет, диффузно рассеивающийся в телесный угол $d\Omega = \sin^2 \theta_s d\theta_s d\varphi$. Правильные выражения для них приведены, как мы считаем, в работах ^{159, 160, 162}. В окрестности собственной частоты поверхностных плазмонов $\omega_s = \omega_s(k_{||})|_{k_{||} \rightarrow \infty}$ основной вклад в (5.14) дают слагаемые $\Delta R_s^{s,p}/R_s$ и $\Delta R_p^{s,p}/R_p$, которые показывают, какая доля падающего, соответственно s- и p-поляризованного света превращается в поверхностные плазмоны. Соответствующие величины имеют вид

$$\Delta R_s^{s,p} = \frac{\omega^4}{c^4} \bar{\xi}^2 a^2 \cos \theta \frac{|\epsilon_1|^2 \epsilon_2^{5/2}}{(|\epsilon_1| - \epsilon_2)^{5/2}} \int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi \times \times \exp \left[-\frac{a^2}{4} (k_s^0 \hat{\mathbf{k}}_{||} - \mathbf{k}_{||}^0)^2 \right] d\varphi \theta(-\epsilon_1 - \epsilon_2), \quad (5.15)$$

$$\Delta R_p^{s,p} = \frac{\omega^4}{c^4} \bar{\xi}^2 a^2 \cos \theta \frac{|\epsilon_1|^2 \epsilon_2^{5/2}}{(|\epsilon_1| - \epsilon_2)^{5/2}} \frac{1}{\epsilon_2 \sin^2 \theta + |\epsilon_1| \cos^2 \theta} \times \times \int_0^{2\pi} [(\epsilon_2 \sin^2 \theta - \epsilon_1)^{1/2} \cos \varphi - |\epsilon_1|^{1/2} \epsilon_2^{1/2} \sin \theta]^2 \times \times \exp \left[-\frac{a^2}{4} (\mathbf{k}_s^0 \hat{\mathbf{k}}_{||} - \mathbf{k}_{||}^0)^2 \right] d\varphi \theta(-\epsilon_1 - \epsilon_2); \quad (5.16)$$

здесь k_s^0 — волновой вектор поверхностного плазмона на гладкой поверхности, определяемый равенством (1.3), $k_{||}^0$ — проекция волнового вектора в падающей волне на плоскость поверхности и $\hat{k}_{||} = (\cos \varphi, \sin \varphi)$ — единичный вектор в плоскости поверхности.

Следует отметить, что хотя формула (5.15) для $\Delta R_s^{s,p}$ и выражения для $(1/R_s) dR_{s-s}/d\Omega$, $(1/R_s) dR_{s-p}/d\Omega$ и $(1/R_p) dR_{p-s}/d\Omega$, приведенные в ^{159, 160, 162}, совпадают с соответствующими результатами работы ¹⁵², выражения (5.16) для $\Delta R_p^{s,p}$ и выражения для $(1/R_p) dR_{p-p}/d\Omega$ из ^{159, 160, 162} отличаются от полученных в ¹⁵². Указанное различие связано с появле-

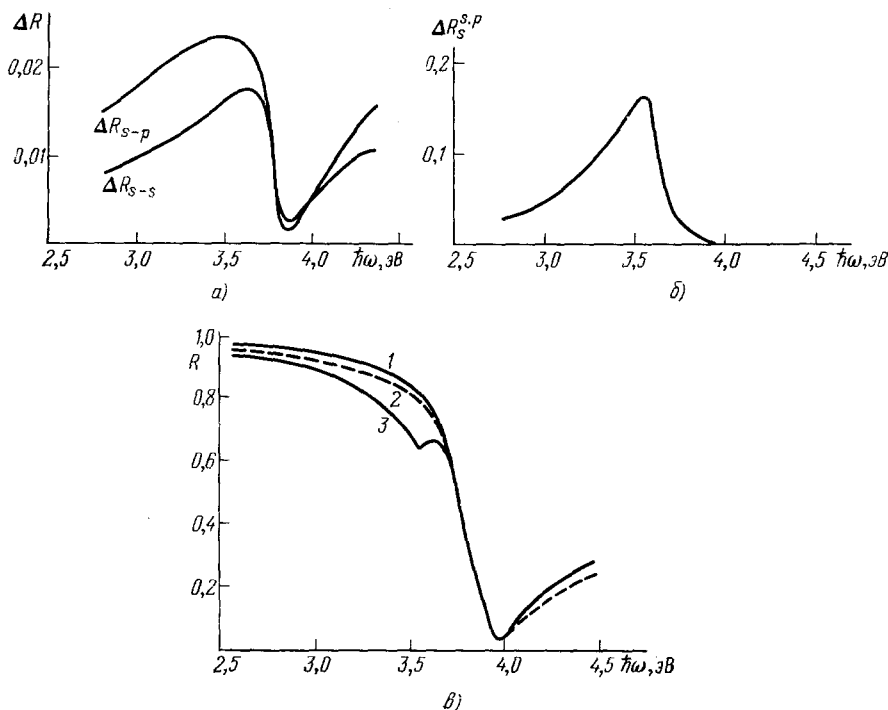


Рис. 9. Иллюстрация к расчету отражения света от шероховатой поверхности серебра. а) Вид функций ΔR_{s-s} и ΔR_{s-p} , описывающих превращение нормально падающего света в s- и p-поляризованный свет, диффузно рассеивающийся от металла; б) вид функции $\Delta R_s^{s,p}$, задающей долю энергии падающего света, которая поглощается поверхностными плазмонами; в) коэффициенты зеркального отражения от гладкой поверхности серебра (кривая 1), при учете только слагаемых ΔR_{s-s} и ΔR_{s-p} (2) и при учете одного только слагаемого $\Delta R_s^{s,p}$ (3), из работы ¹²⁴.

нием в ¹⁵² уже отмечавшихся выше неопределенностей вида (5.4). Для случая нормального падения света результаты, совпадающие с приведенными в ^{159, 160, 162}, были получены также в работах ^{148, 149, 158, 161}.

Для того чтобы пояснить роль отдельных слагаемых в (5.14), приведем результаты численных расчетов ¹²⁴ величин

$$\Delta R_{s-\alpha} = \int \frac{dR_{s-\alpha}}{d\Omega} d\Omega$$

и $\Delta R_s^{s,p}$ для случая нормального падения света из вакуума на серебро. Эти результаты представлены на рис. 9. При расчетах использовались известные ¹⁷³ оптические постоянные серебра, а средний размер шероховатостей $(\xi^2)^{1/2}$ и корреляционная длина a были взяты равными 85 Å и 1000 Å соответственно. Из рис. 9 видно, что слагаемое $\Delta R_s^{s,p}$, описы-

вающее поглощение света поверхностными плазмонами, имеет резкий максимум и дает основной вклад в $\Delta R_s/R_s$ вблизи частоты ω_s^0 , для которой $\varepsilon_1 \simeq -1$. В работе ¹²⁴ показано, что при разумном выборе параметров $\bar{\xi}^2$ и a удастся добиться хорошего согласия между экспериментально измеренными и рассчитанными значениями коэффициентов отражения света. Кроме того, в ¹²⁴ были непосредственно измерены дифференциальные интенсивности рассеянного света $(1/R_\alpha) dR_{\alpha-\beta}/d\Omega$ ($\alpha, \beta = s, p$) на серебре как функции угла рассеяния θ_s при 5 различных частотах. Из этих зависимостей удалось восстановить с помощью полученных в ¹⁵⁹ формул для $(1/R_\alpha) dR_{\alpha-\beta}/d\Omega$ значения параметров $\bar{\xi}^2$ и a , причем они оказались практически одними и теми же во всех случаях ($(\bar{\xi}^2)^{1/2} = 39 \text{ \AA}$, $a = 200 \text{ \AA}$), что подтверждает справедливость теории. Следует также отметить, что согласно результатам ^{159, 160} величины $(1/R_s) dR_{s-s}/d\Omega$, $(1/R_p) dR_{p-s}/d\Omega$ являются монотонными функциями угла рассеяния θ_s , в то время как $(1/R_s) \times dR_{s-p}/d\Omega$ и $(1/R_p) dR_{p-p}/d\Omega$ имеют максимум при угле θ_s , удовлетворяющем уравнению $\text{tg } \theta_s = \varepsilon_1$. При $\text{Im } \varepsilon_1 \neq 0$ указанный максимум несколько смещается и расплывается. Отмеченное поведение дифференциальных интенсивностей $(1/R_\alpha) dR_{\alpha-\beta}/d\Omega$ было экспериментально обнаружено в ¹²⁴.

2) Закон дисперсии поверхностных плазмонов. Остановимся более подробно на влиянии микроскопических шероховатостей поверхности металлов на закон дисперсии поверхностных плазмонов $\omega = \omega_s(k_{||})$. Указанный закон определяется положением полюсов функции Грина (5.13), задаваемых условием

$$\text{Det} \{ \vec{\mathcal{D}}^{-1}(0, 0, \mathbf{k}_{||}) - \vec{\delta P}(\mathbf{k}_{||}) \} = 0. \quad (5.17)$$

Условие (5.17) можно переписать как уравнение, определяющее $\omega_s(k_{||})$, в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2} + \varepsilon_2 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right)^{1/2} = \\ = \pi (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 \bar{\xi}^2 a^2 \int \frac{d^2 \mathbf{k}'_{||}}{(2\pi)^2} \left\{ \exp \left[-\frac{a^2}{4} (\mathbf{k}_{||} - \mathbf{k}'_{||})^2 \right] \times \right. \\ \times \left[\varepsilon_1 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2} + \varepsilon_2 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right)^{1/2} \right]^{-1} \times \\ \times \left(\mathbf{k}_{||} \mathbf{k}'_{||} - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right)^{1/2} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2} \times \right. \\ \left. \left. \times \left(\mathbf{k}_{||} \mathbf{k}'_{||} - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 - k_{||}^2 \right)^{1/2} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{||}^2 \right)^{1/2} \right) \right] \right\}. \quad (5.18) \end{aligned}$$

Считая изменение закона дисперсии, вызванное появлением шероховатости, малым, из (5.18) при $|ak_s^0| < 1$ вне области частот, для которых $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \sim 0$, получаем

$$\begin{aligned} \omega_s(k_{||}) \approx \omega_s^0(k_{||}) + \frac{3}{4} \bar{\xi}^2 a^2 \left(\frac{\omega_s^0}{c} \right)^4 \omega_s^0 \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^3 \times \\ \times \frac{\varepsilon_1 [2 \ln(k_s^0/2) + i\pi]}{(\omega_s^0/2) \varepsilon_2 (d\varepsilon_1/d\omega) + \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \Big|_{\omega=\omega_s^0(k_{||})}; \quad (5.19) \end{aligned}$$

здесь $\omega_s^0(k_{||})$ — решение уравнения (5.10) при $\bar{\xi}^2 = 0$, задающее закон дисперсии на гладкой поверхности. Уравнения вида (5.18) для закона дисперсии $\omega_s(k_{||})$ были получены в работах ^{120, 151, 155, 160, 163}. К сожалению, для поверхности со случайной шероховатостью не было проведено

измерений закона дисперсии при независимом измерении *) автокорреляционных функций $\langle \xi(x_{||}) \xi(x'_{||}) \rangle$, что затрудняет сопоставление теории и эксперимента. Для поверхности с известным синусоидальным профилем теоретически рассчитанная ¹⁵¹ зависимость $\omega_s(k_{||})$ вида (5.18) была сопоставлена ¹⁷⁶ с экспериментально измеренным законом дисперсии поверхностных плазмонов. В этом случае было получено хорошее согласие теории и эксперимента.

В представляющей специальный интерес области частот, где $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \sim 0$, решение (5.18) из-за сингулярности функций, стоящих в правой части (5.18), при $|\varepsilon_1 + \varepsilon_2| \rightarrow 0$ требует особой осторожности. При этих частотах волновой вектор поверхностного плазмона $k_s \gg (\omega/c) |\varepsilon_1|, (\omega/c) |\varepsilon_2|$. Однако из-за наличия полюсного члена под интегралом в (5.18) переход к пределу $c \rightarrow \infty$ (при $\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2 \sim 0$ и конечном $(k_s^0)^2 = (\omega^2/c^2) \varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$) при вычислении правой части (5.18) нельзя производить до взятия интеграла, как это было фактически сделано в ¹⁵⁶. Отметим также, что если в уравнении (5.18) под интегралами перейти к пределу $c \rightarrow \infty$ и отбросить полюсные члены, то получающийся закон дисперсии будет в точности совпадать с найденным в работе ¹⁵⁷, где с самого начала использовались нерелятивистские уравнения. Однако, как уже было сказано, подобное отбрасывание не может быть оправдано при $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \sim 0$.

Чтобы выяснить возникающие здесь проблемы, на которые ранее не обращалось, как мы считаем, должного внимания, перепишем уравнение (5.18) в простейшем случае, когда выполняется неравенство $|k_{||}| > |\varepsilon_1| \omega/c$, но $k_{||}$ еще остается меньшим a^{-1} . Представляя $\omega_s(k_{||})$ в виде $\omega_s = \omega_s^0 + \Delta$, где ω_s^0 решение уравнения $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0$, из (5.18) получаем

$$\left[\Delta \frac{d\varepsilon_1(\omega_s^0)}{d\omega} \right]^{7/2} = -\frac{3}{2} i \bar{\xi}^2 a^2 \varepsilon_2 k_{||} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 \times \\ \times \left[\ln \left(\frac{a^2 \omega^2}{4 c^2} \varepsilon_1 \varepsilon_2 \right) - \frac{2}{7} \ln \left(\Delta \frac{d\varepsilon_1(\omega)}{d\omega} \right) + i\pi \right]_{\omega=\omega_s^0}. \quad (5.20)$$

Правая часть уравнения (5.20) имеет точку ветвления при $\Delta = 0$. Соответственно будем искать решение в неаналитическом по $\bar{\xi}^2 a^2 k_{||} (\omega/c)^3$ виде:

$$\left[\Delta \frac{d\varepsilon_1}{d\omega} \right] = \alpha \bar{\xi}^2 a^2 k_{||} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 \ln \left[\bar{\xi}^2 a^2 k_{||} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 \right] \left[1 + O \left(\bar{\xi}^2 a^2 k_{||} \frac{\omega^3}{c^3} \right) \right], \quad (5.21)$$

где α — подлежащий определению коэффициент. Подстановка (5.21) в (5.20) дает значение $\alpha = (3/7) i \varepsilon_2^5$. Из семи корней уравнения (5.21), имеющих различные фазы, поверхностным плазмонам с затуханием могут отвечать только два, мнимая часть которых отрицательна и мала. Появление нефизических решений с положительной мнимой частью ω_s , соответствующих неограниченному возрастанию поля во времени, является указанием на непригодность сохранения конечного числа слагаемых в ряде теории возмущений для δP_{ij} . Вклад старших членов ряда должен стать существенным вблизи $\omega = \omega_s^0$ из-за наличия в них дополнительных сингулярных множителей $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^{-n}$. Данный сложный вопрос в литературе не обсуждался. Отметим, что впервые расщепление спектра поверхностных плазмонов в присутствии шероховатостей было рассмотрено в ^{156, 157}. В цитированных работах расщепление спектра поверхностных плазмонов было двукратным и физически мотивировалось не очень ясным, как нам представляется, образом как следствие слияния из-за шероховатости вырождения между плазмонами с разными направлениями вектора $k_{||}$

*) Автокорреляционные функции шероховатостей были определены для ряда поверхностей с помощью интерференционного метода ^{174, 175}.

Согласно (5.21), величина расщепления равна

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(\Delta_1 - \Delta_2) &= \left(\frac{3}{7} \varepsilon_2^5\right)^{2/7} \left[\bar{\xi}^2 a^2 k_{||} \frac{\omega^3}{c^3} \ln \left(\bar{\xi}^2 a^2 k_{||} \frac{\omega^3}{c^3} \right) \right]_{\omega=\omega_s^0}^{2/7} \times \\ &\quad \times \left[\frac{d\varepsilon_1(\omega_s^0)}{d\omega} \right]^{-1} \left(1 + \cos \frac{\pi}{7} \right), \\ \operatorname{Im} \Delta_1 &\approx 0, \\ \operatorname{Im} \Delta_2 &= - \left(\frac{3}{7} \varepsilon_2^5\right)^{2/7} \left[\bar{\xi}^2 a^2 k_{||} \frac{\omega^3}{c^3} \ln \left(\bar{\xi}^2 a^2 k_{||} \frac{\omega^3}{c^3} \right) \right]_{\omega=\omega_s^0}^{2/7} \left[\frac{d\varepsilon_1(\omega_s^0)}{d\omega} \right]^{-1} \sin \frac{\pi}{7}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Отметим отличие (5.22) от результатов работы ¹⁵⁶, в которой расщепление было получено пропорциональным $(\bar{\xi}^2)^{1/2} \omega/c$. Следует также отметить, что согласно (5.22) величина $\operatorname{Im} \Delta_2$ оказывается сравнимой с величиной расщепления $\operatorname{Re}(\Delta_1 - \Delta_2)$, что должно затруднять его экспериментальное наблюдение. Указание об экспериментальном наблюдении расщепления спектра поверхностных плазмонов имеется в ^{129, 130, 177}. Следует здесь подчеркнуть, что вся проблема расщепления спектра плазмонов при появлении шероховатостей еще далеко не разъяснена и требует дальнейшего экспериментального и теоретического изучения.

Уравнение (5.18) может быть также использовано для определения зависимости волнового вектора поверхностного плазмона $k_{||} = k_s(\omega)$ от частоты ω . В работе ¹²⁴, исходя из уравнения вида (5.18), были проведены численные расчеты $\operatorname{Re} k_s(\omega)$ для шероховатой поверхности серебра при различных значениях параметров $\bar{\xi}^2$ и a . Оказалось, что наличие шероховатости приводит к увеличению волнового вектора $\operatorname{Re} k_s$ (при фиксированном ω) по сравнению со случаем гладкой поверхности. Это предсказание теории согласуется с результатами экспериментов ^{178, 179}. Из (5.18) может быть также определена длина затухания поверхностных плазмонов $l = (2 \operatorname{Im} k_s(\omega))^{-1}$ ^{154, 155}.

3) Частотная зависимость фотоэмиссии. При обсуждении угловой, поляризационной и частотной зависимостей фотоэмиссии на твердых металлах, во многих случаях необходимо учитывать влияние микроскопической шероховатости поверхности. Существенных эффектов в частотной зависимости фотоэмиссии с шероховатой поверхности можно ожидать в интервале частот образования поверхностных плазмонов. Эндриз и Спайсер ¹³¹ установили, что возбуждение поверхностных плазмонов приводит к возникновению максимума квантового выхода фотоэмиссии в области частоты ω_s^0 , при которой $\operatorname{Re}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = 0$. Этот эффект они экспериментально наблюдали для алюминия ¹³¹. На границе серебро — электролит значительное усиление фототока при образовании поверхностных плазмонов было обнаружено в работах Сасса и др. ^{132, 133}. Теоретическое описание данного явления было предложено в работе ¹²⁰. Как показывает выполненный в ¹²⁰ расчет, рождение поверхностных плазмонов может приводить, в результате резкого усиления поля у поверхности, к увеличению квантовых выходов фотоэмиссии до двух порядков. Этот согласующийся с экспериментом результат можно физически интерпретировать как следствие сложения амплитуд поверхностных волн, рождаемых падающей световой волной в различных точках поверхности металла. Выполненное в ¹²⁰ сопоставление результатов расчета с экспериментом ¹³² по фотоэмиссии из серебра в 0,5 М раствор K_2SO_4 показало, что при значении параметров $(\bar{\xi}^2)^{1/2} = 30 \text{ \AA}$ и $a = 200 \text{ \AA}$ получается не только

правильный общий ход зависимости фототока от частоты, но и количественное согласие.

Указанный эффект усиления поля вблизи поверхности при наличии поверхностных поляритонов представляет интерес также при рассмотрении других явлений, происходящих при освещении электрода. В частности, он должен учитываться при анализе данных по аномально интенсивному комбинационному рассеянию.

6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ВОЛНЫ

Теория поверхностных плазменных волн в металлах до настоящего времени детально развивалась преимущественно на основе упрощенных моделей распределения электронной плотности вблизи границы. Изложению результатов таких исследований посвящены обзоры ^{32, 33, 180, 181}. Модельные выражения для функции отклика в большинстве случаев строятся с помощью волновых функций электронов, рассматриваемых как невзаимодействующие друг с другом и находящиеся в поле прямоугольной ямы с бесконечным потенциальным барьером. В рамках приближения случайных фаз такая модель использовалась в работах ^{182, 183}. В простом предельном случае высокой плотности результаты цитированных работ совпадают с результатами теории поверхностных волн в плазме с резкой границей ^{184, 185}. Дальнейшее развитие этих моделей было связано с учетом конечности высоты граничного барьера и его реальной формы. В этом направлении выполнены, в частности, работы ^{186, 187}.

Кроме указанных выше расчетов, следует также упомянуть вычисления спектра поверхностных возбуждений, связанных с собственными колебаниями плотности, задаваемыми уравнениями движения для вещества, взаимодействующего с электромагнитным полем. Подобные расчеты законов дисперсии были выполнены в основном в моделях с плавной границей. В таких моделях электронная плотность в приповерхностной области считается медленно меняющейся функцией координат и ее колебания описываются уравнениями гидродинамического типа ^{34, 188-192} вида

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 \varphi(x_1) &= -4\pi e \rho(x_1) & (\vec{\mathcal{E}} &= -\nabla \varphi), \\ -i\omega \rho(x_1) + \nabla j(x_1) &= 0 & (j &= \rho v), \\ i\omega m j_i(x_1) &= e \rho(x_1) \nabla_i \varphi(x_1) + \sum_{j=1}^3 \nabla_j G_{ij} \{\rho(x_1)\}. \end{aligned} \right\} \quad (6.1)$$

В (6.1) функционал $G_{ij}\{\rho\}$, имеющий разный вид в разных работах, учитывает концентрационные эффекты и в принципе включает влияние корреляционных и обменных эффектов. В рамках гидродинамической модели были получены дополнительные типы поверхностных возбуждений (по сравнению с обычными поверхностными плазмонами), которые представляют собой модифицированные из-за электромагнитных взаимодействий собственные колебания электронной плотности поверхностного слоя ^{189, 191, 192}. В принципе возможна близость частот поверхностных плазмонов ω_s с частотами указанных выше дополнительных поверхностных возбуждений. При этом, даже при слабой связи между плазмонами и этими возбуждениями, могут возникать специфические резонансные эффекты. До настоящего времени такие эффекты в литературе не рассматривались. Следует, однако, подчеркнуть, что в металлах масштаб изменения электронной плотности в приповерхностном слое по порядку величины близок к характерной длине волны электрона. В этих условиях модель плавной границы не может быть сколько-либо строго обоснована, и поэтому выво-

ды работ ^{34, 188-192}, опирающиеся на (6.1), имеют лишь качественный характер. Во всех цитируемых работах при каждом усложнении модели заново рассматривались микроскопические уравнения Максвелла (или уравнения для поверхностного заряда), с помощью которых исследовалась дисперсия поверхностных волн. При этом приходилось делать дополнительные приближения и обращаться к численным расчетам. Сформулированные в работах ^{17, 193}, не зависящие от структуры поверхностного слоя уравнения вида (2.15) для закона дисперсии поверхностных плазмонов (но не для дополнительных возбуждений) позволяют избежать громоздкого этапа вычислений и сразу находить коэффициенты $\Delta\epsilon(\omega)$, $\Delta\epsilon^{-1}(\omega)$ по формулам (1.6), (2.5) и (2.9) с помощью принятой аппроксимации тензора диэлектрической проницаемости. Как показано в работах ^{17, 24, 25, 28}, наличие пространственной дисперсии приводит к дополнительному, зависящему от $|k_{||}|$, затуханию поверхностных волн. Этот эффект вызван взаимодействием поверхностных зон с объемными, которое становится возможным из-за перекрытия их спектров при учете пространственной дисперсии. Кроме того, указанное взаимодействие приводит к появлению зависимости положения уровня поверхностного плазмона от $|k_{||}|$. В зависимости от моделей, используемых для описания объемных оптических свойств кристаллов, коэффициенты перед линейным по $|k_{||}|$ слагаемым в $\omega_s(k_{||})$ оказываются либо порядка дебаевской длины, либо длины свободного пробега, либо постоянной решетки, либо v_F/ω_p , где v_F — фермиевская скорость.

Как было показано в разделе 2, наличие переходного слоя также приводит к появлению линейных по $|k_{||}|$ слагаемых в законе дисперсии $\omega_s(k_{||})$. В тех случаях, когда эффективная толщина переходного слоя велика по сравнению с перечисленными выше длинами, характеризующими эффекты пространственной дисперсии в объеме, приведенное в (2.16) линейное по $|k_{||}|$ слагаемое должно, по-видимому, быть главным и превышать по абсолютной величине все остальные поправки к закону дисперсии.

Простейшей моделью, позволяющей в явном виде записать зависимость закона дисперсии поверхностных плазмонов от электронной плотности, является уже обсуждавшаяся выше в разделе 3 плазменная модель, в которой зависимость диэлектрической проницаемости от координат определяется профилем электронной плотности и представляется формулой (3.6). Считая затухание τ^{-1} бесконечно малым, из (2.5), (2.15) и (3.6) в нерелятивистском пределе ($c \rightarrow \infty$) получаем ¹⁷ следующую связь между коэффициентом λ перед линейным по $|k_{||}|$ слагаемым в законе дисперсии $\omega_s(k_{||})$ и профилем электронной плотности:

$$\lambda = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \left\{ P \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\rho(x_1)}{N} + \frac{\rho(x_1)}{N - 2\rho(x_1)} \right] dx_1 - i \frac{\pi}{2} \left[\frac{d \ln \rho(x_1)}{dx_1} \right]_{x_1=x_1^0}^{-1} \right\}; \quad (6.2)$$

здесь P означает интеграл в смысле главного значения и точка x_1^0 опреде-

ляется как решение уравнения $\text{Re}\{\epsilon(x_1^0, \omega)_{\omega=\omega_p/\sqrt{2}}\} = 0$. Мнимая часть λ обусловлена возможностью трансформации поверхностных волн в объемные. Выражение вида (6.2) может быть получено с помощью соответствующих аппроксимаций уравнения для неравновесной плотности заряда в приближении случайных фаз ¹⁸⁰ и из уравнений вида (6.1), как это было сделано в работе ³⁴. Масштаб изменения электронной плотности в поверхностном слое $(d \ln \rho(x_1)/dx_1)^{-1}$, как правило, близок к параметру v_F/ω_p , характеризующему эффекты пространственной дисперсии. Поэтому при изучении влияния распределения электронной плотности на спектр

поверхностных плазмонов необходимо учитывать наличие пространственной дисперсии в объеме металла.

Коэффициент λ , определяющий зависимость частоты поверхностного плазмона от волнового вектора $k_{||}$, может быть измерен экспериментально, например, с помощью метода НПВО. Вопрос о знаке λ вызвал дискуссию как при анализе экспериментальных данных^{194, 195}, так и в теории данного явления^{24, 196}. Из результатов работ^{17, 24, 25} и приведенных выше формул следует, что знак коэффициента λ зависит от свойств объемной диэлектрической проницаемости металла $\epsilon(\omega, k)$ и от деталей распределения электронной плотности в поверхностном слое и может быть как положительным, так и отрицательным. В связи с этим становится особенно актуальным проведение достаточно точных измерений величины λ в строго контролируемых условиях.

Значительно более однозначные и информативные результаты получаются в результате экспериментальных и теоретических исследований не самих законов дисперсии, а их изменений, происходящих при изменении определенных свойств поверхности. Работы в этом направлении начаты в последние годы. В работах¹⁹⁷ изучалась зависимость закона дисперсии поверхностных плазмонов $\omega_s(k_{||})$, локализованных на границе монокристалла (111) Ag с 0,5 М раствором NaClO_4 , от скачка потенциала ϕ . Измерения проводились методом НПВО при фиксированном $k_{||}$. В¹⁹⁷ было показано, что вид зависимости ω_s от ϕ резко изменяется в окрестности точки нулевого заряда. В области потенциалов, лежащих положительнее точки нулевого заряда, $-d\hbar\omega_s/d\phi \approx 2.10^{-2}$ эВ/В, и $|d\hbar\omega_s/d\phi|$ много меньше этой величины для потенциалов, лежащих отрицательнее точки нулевого заряда. Этот эффект был объяснен в работе¹⁷ в рамках плазменной модели диэлектрической проницаемости (3.6). В работах^{197, 198, 199} было показано, что закон дисперсии поверхностных плазмонов весьма чувствителен к состоянию поверхности и зависит как от концентрации, так и от вида адсорбированных на ней атомов и ионов. Обработка экспериментов в^{198, 199} проводилась с помощью трехслойной модели, которая, как уже отмечалось, справедлива только для толстых адсорбционных слоев. Из сказанного выше вытекает, что детальный анализ данных о зависимости характеристик поверхностных плазмонов от микроскопической структуры поверхности металла еще остается делом будущего. Очевидно, что подобный анализ может послужить важным источником информации о данной структуре.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая обзор, отметим, что из-за ограниченности объема вне рассмотрения остался ряд интересных вопросов, связанных с проявлением микроскопических характеристик поверхности в оптических экспериментах. В частности, были только упомянуты многочисленные исследования внешней фотоэмиссии на границе металла с вакуумом и с другими средами. Проведенные в последние годы экспериментальные и теоретические исследования^{7, 8, 13, 14, 200} показали, что изучение зависимости фотоэмиссии от частоты, поляризации и угла падения света, а также от ориентации плоскости падения относительно элементов симметрии кристалла позволяет получить существенную информацию о механизме фотовозбуждения электронов и о состоянии поверхности. Подобные исследования позволяют также выделить значения собственно матричных элементов оптических переходов из суммарных выражений для фототока, в которые существенным образом входят также оптические параметры, определяющие поведение напряженности поля вблизи поверхности металла.

Значительный интерес представляют также не обсуждавшиеся в обзоре эксперименты по спектроскопии поверхностных плазмонов^{6, 24}. В частности, весьма интересно наблюдение фотонов, которые образуются при распаде поверхностных плазмонов, возбуждаемых каким-либо независимым способом, например в результате взаимодействия с пучком электронов. В этих экспериментах^{201, 202} было показано, что вероятность рождения фотонов, образующихся при распаде поверхностных плазмонов, обладает сильной угловой и поляризационной зависимостями, в частности фотоны были преимущественно р-поляризованны. Весьма интересны перспективы изучения строения поверхности по данным о распаде поверхностных плазмонов, указанные в²⁰³.

Несмотря на указанную выше известную неполноту, мы надеемся, что содержание обзора позволяет в достаточной мере подтвердить высказанное во введении утверждение о драматическом развитии теории и эксперимента в области оптики поверхности металлов в последние годы. Детальная информация о строении поверхности и протекающих вблизи нее процессах, которая может быть получена в оптических экспериментах, несомненно сыграет в ближайшем будущем важнейшую роль в развитии физики и физико-химии поверхностей металлов.

Заканчивая обзор, перечислим некоторые нерешенные проблемы в рассматриваемой области, которые представляются нам центральными. В качестве первой из них надо указать на принципиальную проблему выхода за рамки приближения, основанного на записи уравнений для функций Грина электромагнитного поля в среде с функциями линейного отклика, вычисляемыми в приближении случайных фаз. В этом приближении не учитываются корреляционные эффекты, динамика поверхностных коротковолновых электронных возбуждений, а также динамика взаимодействия подобных возбуждений и непосредственно света с другими поверхностными и объемными коллективными модами. До настоящего времени не выполнено даже сколько-нибудь полного анализа того, в какого типа экспериментах следует искать подпадающие количественному описанию проявления указанных выше эффектов. По-видимому, большинство разработанных до настоящего времени экспериментальных схем являются по отдельности для подобной цели недостаточными и надо ставить специальные опыты с дополнительными независимыми методами контроля состояния поверхностных возбуждений. Определенные перспективы предоставляет также анализ результатов оптических измерений поверхностных свойств металлов (в частности формы линий ЭО и ЭФО), проведенных при разной температуре в интервале, где равновесная концентрация коллективных возбуждений сильно зависит от температуры.

Вторая важная группа проблем связана с дальнейшим экспериментальным и теоретическим изучением влияния микрошероховатости на характеристики поверхностных плазмонов. В условиях, когда длина корреляции шероховатостей имеет атомные размеры и (или) когда затухание в металле очень мало (как в случае сверхчистого серебра), ряды теории возмущений по отношению характерной длины шероховатости к длине затухания поверхностных возбуждений начинают в области частот поверхностных плазмонов плохо сходиться, и здесь следует ожидать появления новых эффектов, которые могут быть описаны, по-видимому, только с помощью более сложной полевой техники, не опирающейся на теорию возмущений. Существенно, что последние эффекты могут иметь не только теоретическое, но и прикладное значение, в частности, в связи с резким увеличением квантового выхода фотоэмиссии на шероховатых поверхностях, а также в связи с задачами катализа на металлах. Далее, до настоящего времени нет окончательной ясности ни в эксперименте, ни в теории отно-

чительно предполагаемого расщепления спектра поверхностных плазмонов из-за шероховатости.

В качестве третьей проблемы мы считаем необходимым указать на проблему анализа и систематики кривых, полученных в результате таких оптических измерений, как электроотражение и эллипсометрия. В отличие от полупроводников, на металлах спектры ЭО и эллипсометрии, как правило, не имеют резких экстремумов, что затрудняет интерпретацию экспериментов. Для выявления механизма происходящих процессов приходится видоизменять эксперимент (например, измерять вторые производные от коэффициентов отражения) или привлекать дополнительную информацию о свойствах поверхности, в том числе емкостные и фотоэмиссионные измерения. В обзоре приведен несколько успешных примеров (для индия и свинца), когда подобный анализ позволил сделать важные выводы об электронной структуре поверхностей и, в частности, о смещении и расширении электронных уровней атомов при их адсорбции на металлах и о значениях порогов эмиссии. Однако такие примеры носят пока единичный характер, и многие наблюдаемые особенности кривых и их форма не имеют пока даже твердого качественного объяснения. До сих пор не выяснено, насколько существенно проявляется в оптических характеристиках поверхностей зонная структура металла. В данной области необходима дальнейшая, большая по объему работа, которая несомненно приведет к развитию целой новой области спектроскопии поверхности металлов. При этом, как нам представляется, по крайней мере в ближайшем будущем, в теории наиболее перспективны не попытки полного (*ab initio*) расчета, а полуфеноменологический анализ, основанный на рассмотрении взаимодействия света и коллективных мод при заданных характеристиках уровней и резонансов. Такой подход аналогичен методу модельных гамма-квантов, успешно использовавшемуся в физике твердого тела и, специально, в теории адсорбции²⁰⁴.

Следует, наконец, отметить проблему интерпретации экспериментов по аномально интенсивному комбинационному рассеянию на адсорбированных молекулах^{205, 206}. Предварительные соображения, изложенные в гл. 4 раздела в), 3) гл. 5, показывают, что эти эксперименты позволяют получать важную информацию об электронных и колебательных уровнях молекул и о неоднородности поверхности. Однако в данном направлении пока еще сделаны только первые шаги.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Перейдем к пространству волновых векторов \mathbf{k} и выберем в нем три ортогональных непорыврованных базисных вектора $e^\alpha(\mathbf{k})$ ($\alpha = \text{TE}, \text{TM}, \text{L}$):

$$e_i^{(\text{TE})}(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^3 e_{ij1} \frac{k_j}{k_{\parallel}}, \quad e_i^{(\text{TM})}(\mathbf{k}) = \frac{1}{k_{\parallel}} (k_1 k_i - \delta_{i1} k^2), \quad e_i^{(\text{L})}(\mathbf{k}) = k_i; \quad (\text{П.1})$$

здесь e_{ij1} — полностью антисимметричный тензор и \mathbf{k}_{\parallel} — сохраняющийся при отсутствии шероховатостей волновой вектор движения в плоскости, параллельной поверхности, направление которого мы примем за направление оси x_2 , т. е. $\mathbf{k}_{\parallel} = \{0, k_2, 0\}$. В этом случае плоскость падения световой волны совпадает с плоскостью $\{x_1, x_2\}$. Направление векторов $e_i^{(\text{TE})}(\mathbf{k})$ и $e_i^{(\text{TM})}(\mathbf{k})$ вне металла совпадает, соответственно, с направлением поля в s-поляризованной и p-поляризованной волнах. По $e_i^{(\text{L})}(\mathbf{k})$ направлена продольная волна в металле.

Входящую в (2.4) функцию Грина $\mathcal{Z}_{ij}^0(k_1, k'_1)$ можно в рассматриваемом случае записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{ij}^0(k_1, k'_1) = & e_i^{(\text{TE})}(k_1) \mathcal{Z}^{(\text{TE})}(k_1, k'_1) e_j^{(\text{TE})}(k'_1) + \\ & + \frac{c^2}{\omega^2} \int \frac{dk''_1}{2\pi} \frac{dk'''_1}{2\pi} \varepsilon_0^{-1}(k_1 - k''_1) e_{i\parallel}^{(\text{TM})}(k''_1) \mathcal{Z}^{(\text{TM})}(k''_1, k'''_1) e_j^{(\text{TM})}(k'''_1) \varepsilon_0^{-1}(k'''_1 - k'_1) + \\ & + \frac{c^2}{\omega^2} \varepsilon_0^{-1}(k_1 - k'_1) [\delta_{ij} - e_i^{(\text{TE})}(k_1) e_j^{(\text{TE})}(k_1)]. \end{aligned} \quad (\text{П.2})$$

В (П.2) через $\varepsilon_0^{-1}(k_1)$ обозначено преобразование Фурье от функции $1/\varepsilon_0(x_1)$ и введены скалярные запаздывающие функции Грина $\mathcal{Z}^{(\text{TE})}$ и $\mathcal{Z}^{(\text{TM})}$, подчиняющиеся, соответственно, уравнениям

$$\left(\frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{\omega}{c^2} \varepsilon_0(x_1) - k_{\parallel}^2 \right) \mathcal{Z}^{(\text{TE})}(x_1, x'_1) = \delta(x_1 - x'_1), \quad (\text{П.3})$$

$$\left(\frac{d}{dx_1} \frac{1}{\varepsilon_0(x_1)} \frac{d}{dx_1} + \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{k_{\parallel}^2}{\varepsilon_0(x_1)} \right) \mathcal{Z}^{(\text{TM})}(x_1, x'_1) = \delta(x_1 - x'_1), \quad (\text{П.3'})$$

где

$$\mathcal{Z}^{(\text{TE}, \text{TM})}(x_1, x'_1) = \int \frac{dk_1}{2\pi} \frac{dk'_1}{2\pi} e^{ik_1 x_1} \mathcal{Z}^{(\text{TE}, \text{TM})}(k_1, k'_1) e^{-ik'_1 x'_1}. \quad (\text{П.4})$$

Важным преимуществом записи (П.2) является то, что при анализе входящих в \mathcal{Z}_{ij}^0 функций $\mathcal{Z}^{(\text{TE})}$ и $\mathcal{Z}^{(\text{TM})}$ можно использовать сравнительно простой аппарат теории обыкновенных дифференциальных уравнений. В частности, согласно этой теории скалярные функции Грина $\mathcal{Z}^{(\text{TE}, \text{TM})}(x_1, x'_1)$ могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{(\text{TE})}(x_1, x'_1, k_{\parallel}) = & \frac{1}{2i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{\parallel}^2 \right)^{1/2}} [\mathcal{E}^>(x_1, k_{\parallel}) \mathcal{E}^<(x'_1, k_{\parallel}) \times \\ & \times \theta(x_1 - x'_1) + \mathcal{E}^>(x'_1, k_{\parallel}) \mathcal{E}^<(x_1, k_{\parallel}) \theta(x'_1 - x_1)], \\ \mathcal{Z}^{(\text{TM})}(x_1, x'_1, k_{\parallel}) = & \frac{\varepsilon_2}{2i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{\parallel}^2 \right)^{1/2}} [H^>(x_1, k_{\parallel}) H^<(x'_1, k_{\parallel}) \theta(x_1 - x'_1) + \\ & + H^>(x'_1, k_{\parallel}) H^<(x_1, k_{\parallel}) \theta(x'_1 - x_1)]. \end{aligned} \quad (\text{П.5})$$

Через $\mathcal{E}^{\lessgtr}(x_1, k_{\parallel})$ в (П.5) обозначены решения одномерного уравнения вида (П.3) с равной нулю правой частью, отвечающие граничным условиям уходящих или затухающих волн, соответственно, при $x_1 \rightarrow \infty$ и $x_1 \rightarrow -\infty$. Через $H^{\lessgtr}(x_1, k_{\parallel})$ обозначены аналогичные решения (П.3') без правой части. Нормировка решений, входящих в (П.5), выбрана так, чтобы вне металла при $x_1 > 0$ выполнялись следующие равенства:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{E}^>(x_1, k_{\parallel}) &= \overline{\overline{\overline{\exp}}} \left[i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{\parallel}^2 \right)^{1/2} x_1 \right], \\ H^>(x_1, k_{\parallel}) &= \overline{\overline{\overline{\exp}}} \left[i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{\parallel}^2 \right)^{1/2} x_1 \right], \\ \mathcal{E}^<(x_1, k_{\parallel}) &= \overline{\overline{\overline{\exp}}} \left[-i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{\parallel}^2 \right)^{1/2} x_1 \right] - \\ &\quad - r_s^{\text{F}}(k_{\parallel}) \exp \left[i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{\parallel}^2 \right)^{1/2} x_1 \right], \\ H^<(x_1, k_{\parallel}) &= \overline{\overline{\overline{\exp}}} \left[-i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{\parallel}^2 \right)^{1/2} x_1 \right] - \\ &\quad - r_p^{\text{F}}(k_{\parallel}) \exp \left[i \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_{\parallel}^2 \right)^{1/2} x_1 \right]. \end{aligned} \right\} \quad (\text{П.6})$$

В (П.6) введены величины $r_s^F(k_{||})$ и $r_p^F(k_{||})$, которые имеют при $k_{||}^2 < (\omega^2/c^2) \epsilon_2$ смысл амплитуд коэффициентов отражения, соответственно, s- и p-поляризованного света от поверхности металла. Их значения задаются формулами Френеля (1, 2).

Подставляя выражение для функции Грина (П.2) в интегральное уравнение (2.1) и одновременно перестраивая его так, чтобы в него входили только медленно меняющиеся вблизи поверхности функции (2.3), получаем систему интегральных уравнений (2.4) в тексте. Через $\tilde{\mathcal{Z}}_{ij}^0$ в (2.4) обозначены величины, являющиеся элементами 3×3 матрицы

$$\begin{aligned} & \longleftrightarrow \\ & \tilde{\mathcal{Z}}^0(x_1, x'_1) = \frac{c^2}{\omega^2} \times \\ & \times \begin{pmatrix} k_{||}^2 \mathcal{Z}^{(TM)}(x_1, x'_1) & -ik_{||} \left[\frac{1}{\epsilon_0(x'_1)} \mathcal{Z}^{(TM)}(x_1, x'_1) \right] & 0 \\ ik_{||} \left[\frac{1}{\epsilon_0(x_1)} \frac{d}{dx_1} \mathcal{Z}^{(TM)}(x_1, x'_1) \right] & \frac{1}{\epsilon_0(x_1)} \left[\frac{1}{\epsilon_0(x'_1)} \frac{d}{dx_1} \frac{d}{dx'_1} \times \right. \\ & \left. \times \mathcal{Z}^{(TM)}(x_1, x'_1) + \delta(x_1 - x'_1) \right] & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{Z}^{(TE)}(x_1, x'_1) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{П.7})$$

Институт электрохимии АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Аззам Р. М. А., Башара Н. М. Эллипсометрия и поляризованный свет.— М.: Мир, 1980.
2. Современные проблемы эллипсометрии.— Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1980.
3. Кардона М. Модуляционная спектроскопия.— М.: Мир, 1972.
4. McIntyre J. D. E.— In: Advances of Electrochemistry and Electrochemical Engineering.— N. Y.: J. Wiley, 1973.— V. 9, P. 61.
5. Otto A.— In: Optical Properties of Solids. New Developments.— Amsterdam, North-Holland, 1976.— P. 677.
6. Raether H.— In: Physics of Thin Films.— N.Y.: Academic Press, 1977.— V. 9, P. 745.
7. Бендерский В. А., Бродский А. М. Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов.— М.: Наука, 1977.
8. Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces.— N.Y.: J. Wiley, 1978.
9. Van Duyne R. P.— In: Chemical and Biological Applications of Lasers.— N.Y.: Academic Press, 1978.— V. 4, Ch. 5.
10. Burstein E., Chen C. Y., Lundquist S.— In: Proceedings of Joint US-USSR Symposium on the Theory of Light Scattering in Condensed Matter.— N.Y.: Plenum Press, 1979.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Физматгиз, 1959.
12. Cardona M.— Am. J. Phys., 1971, v. 39, p. 1277.
13. Bagchi A., Kar N.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 5240.
14. Levinson H. J., Plummer E. W., Feibelman P. J.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, p. 952.
15. Бродский А. М., Урбах М. И.— Электрохимия. 1975, т. 11, с. 905.
16. Brodsky A. M., Urbakh M. I.— In: Extended Abstracts of 29th Meeting of International Society of Electrochemistry.— Hungary: 1978.— P. 434.
17. Бродский А. М., Урбах М. И.— ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 656: Surf. Sci., 1980, v. 94, p. 369.
18. Feibelman P. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 1319; 1976, v. 14, p. 762.
19. Maniv T., Metiu H.— Ibid., 1980, v. 22, p. 4731.
20. Plieth W. J., Naegle K.— Surf. Sci., 1977, v. 64, p. 484.
21. Bagchi A., Rajagopal A. K.— Sol. State Comm., 1979, v. 31, p. 127.
22. Bagchi A., Barrera R. G., Rajagopal A. K.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 4824.
23. Mukhopadhyay G., Lundqvist S. D.— Phys. Scripta, 1978, v. 17, p. 69.
24. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике.— М.: Физматгиз, 1962.
25. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов.— М.: Наука, 1979.

25. Fisher B., Lagois J.— In: *Exitons*.— Berlin: Springer-Verlag, 1979.
26. Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей.— М.: Мир, 1967.
27. Ньютон Р. Теория рассеяния волн и частиц.— М.: Мир, 1969.
28. Агранович В. М.— УФН, 1975, т. 115, с. 199.
29. Dasgupta B. B., Bagchi A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1979, v. 19, p. 4935.
30. Krestchman E.— *Zs. Phys.*, 1971, Bd. 241, S. 313.
31. Agranovich V. M., Mal'shukov A. G.— *Optics Comm.*, 1974, v. 11, p. 169.
32. Celli V.— In: *Surface Science: Lectures presented at an Intern. Course at Trieste*.— Vienna: IAEA, 1975.— V. 1, P. 393.
33. Lundqvist S.— *Ibid.*, P. 331.
34. Бланк А. Я., Березинский В. Л.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 2317.
35. Feinleib J.— *Phys. Rev. Lett.*, 1966, v. 16, p. 1200.
36. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов.— М.: Мир, 1967.
37. Тягай В. А., Снитко О. В. Электроотражение света в полупроводниках.— Научова думка, Киев, 1980.
38. *Modulation Spectroscopy: Proc. of the First Intern. Conference on Modulation Spectroscopy at Tuscon, Arizona, 23–26 November, 1972*.— Amsterdam, 1973.— *Surf. Sci.*, 1973, v. 33, Pt. 1–3.
39. Лазоренко-Маневич Р. М.— *Итоги науки. Ср. «Электрохимия»*, 1972, т. 8, с. 85.
40. *Optical Techniques in Electrochemistry*.— *Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng.* V. 9— N.Y.: J. Wiley, 1973.
41. McIntyre J. D. E.— In: *Optical Properties of Slids. New Developments*.— Amsterdam: North-Holland, 1976.
42. Blondeau C., Yeager E.— *Progr. Sol. State Chem.*, 1976, v. 11, p. 153.
43. Furtak T. E., Lynch D. W.— *Nuovo Cimento. Ser. B*, 1977, v. 36, p. 346.
44. *Colloque Intern. du CNRS — J. de Phys.*, 1977, t. 38, C-5, Suppl. au Nr. 11.
45. Бродский А. М., Урбах М. И.— *Электрохимия*, 1979, т. 15, с. 947.
46. McIntyre J. D. E., Aspnes D. E.— *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1970, v. 15, p. 366.
47. McIntyre J. D. E., Aspnes D. E.— *Surf. Sci.*, 1971, v. 24, p. 417.
48. Друде П. *Оптика*— М.: ОНТИ, 1935.
49. Гривцов А. Г., Ергунова Р. М., Зорин З. М., Крыкин М. А., Михайловский Ю. Н., Нечаев А. А., Тимашев С. Ф.— *Опт. и спектр.*, 1978, т. 45, с. 738.
50. Naegle K., Plieth W. J.— *Surf. Sci.*, 1976, v. 61, p. 504.
51. Ehrenreich H., Phillip H. R.— *Phys. Rev.*, 1962, v. 128, p. 1622.
52. Киттель Ч. *Квантовая теория твердых тел*.— М.: Наука, 1967.
53. Bewick A., Robinson J.— *J. Electroanalyt. Chem.*, 1976, v. 71, p. 131.
54. Conway B. E., Angerstein-Kozłowska H., Laliberte L. H.— *J. Electrochem. Soc.*, 1974, v. 121, p. 1596.
55. Dhar D. H.— *Surf. Sci.*, 1977, v. 66, p. 449.
56. Эршлер А. Б., Фунтиков А. М.— В кн.: *Всесоюзная конференция по электрохимии органических соединений — 80: Краткие содержания докладов. Новочеркасск, 1980*.— С. 146; Фунтиков А. М., Андрущак Е. А., Орехова Т. С., Тычинский В. П., Эршлер А. Б.— *Электрохимия*, 1981, т. 17, с. 1763.
57. Партенский М. Б., Смородинский Я. Г.— *ФТТ*, 1974, т. 16, с. 644.
58. Партенский М. Б.— *УФН*, 1979, т. 128, с. 69.
59. Бродский А. М., Дайхин Л. И.— *Электрохимия*, 1980, т. 16, с. 1073.
60. Подгаецкий Э. М., Урбах М. И.— *Электрохимия*, 1982, т. 18, № 10.
61. Эршлер А. Б., Фунтиков А. М., Алексеев В. Н., Баскаков В. А., Гинзбург А. Х., Мидлер В. В., Орехова Т. С., Фадеев В. Г.— *Электрохимия*, 1980, т. 16, с. 1171.
62. Brodsky A. M., Daikhin L. I., Foontikov A. M., Ershler A. B.— *J. Electroanalyt. Chem.*, 1981, v. 117, p. 1.
63. Брик Е. Б., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркия Я. М.— *ДАН СССР*, 1975, т. 223, с. 896.
64. Lazorenko-Manevich R. M., Brik E. B., Kolotyrkin Ya. M.— *Electrochem. Acta*, 1977, v. 22, p. 151.
65. Hansen W. N., Prostak A.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 174, p. 500.
66. Лазоренко-Маневич Р. М., Брик Е. Б.— *Электрохимия*, 1975, т. 11, с. 750.
67. Fuchs K.— *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1938, v. 34, p. 100.

68. Грин Р. Ф.— В кн. Поверхностные свойства твердых тел.— М.: Мир, 1972.— С. 104.
69. Prostak A., Hansen W. N.— Phys. Rev., 1967, v. 160, p. 600.
70. Cohen B., Horkans J., Yeager E.— Farad. Symp. Chem. Soc., 1970, v. 4, p. 36.
71. Бродский А. М., Дайхин Л. И.— Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1587.
72. Brodsky A. M., Daikhin L. I.— Phys. Stat. Sol., Ser. b, 1981, v. 104, p. 415.
73. Бродский А. М., Дайхин Л. И.— ФММ, 1981, т. 51, с. 690.
74. Дайхин Л. И.— Электрохимия, 1980, т. 16, с. 843.
75. Фунтиков А. М., Ротенберг З. А.— Ibid., с. 1268.
76. Ротенберг З. А., Трефц Я. Х.— Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1167.
77. Brodsky A. M., Tsarevskii A. V.— Adv. Chem. Phys., 1980, v. 44, p. 483.
78. Shevchik N. J., Lebowitz.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 1618.
79. Bewick A., Robinson J.— Surf. Sci., 1976, v. 55, p. 349.
80. Бродский А. М.— Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1687.
81. Furtak T. E., Lynch D. W.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 960; Furtak T. E., Lynch D. W.— J. Electroanal. Chem. 1977, v. 79, p. 1.
82. Kötzt R., Lewerenz H. J.— Surf. Sci., 1978, v. 78, p. 233.
83. Kofman R., Cheysses P., Richard J.— Ibid., 1978, v. 77, p. 537.
84. Nguyen Van Huong C., Hinnen C., Licoeur J., Parsons R.— J. Electroanal. Chem. 1978, v. 92, p. 239.
85. Kolb D. M., Kötzt R., Rath D. L.— Surf. Sci., 1980, v. 101, p. 490.
86. Anderson J., Rubloff G. W., Passler M. A., Stiles P. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 2401.
87. Rubloff G. W., Anderson J., Stiles P. J.— Surf. Sci., 1973, v. 37, p. 75.
88. Rubloff G. W., Freeouf J. L. Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 4680.
89. Rubloff G. W., Anderson J., Passler M. A., Stiles P. J.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 667.
90. Passler M. A., Stiles P. J.— J. Vac. Sci. and Technol., 1978, v. 15, p. 2.
91. Blanchet G. B., Stiles P. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 21, p. 3273.
92. McIntyre J. D. E., Peck W. F.— Farad. Disc. Chem. Soc., 1973, v. 56, p. 122.
93. Kolb D. M., Kötzt R.— Surf. Sci., 1977, v. 64, p. 698.
94. Strachan C.— Proc. Camb. Phil. Soc., 1933, v. 29, p. 116.
95. Сивухин Д. В.— ЖЭТФ, 1956, т. 30, с. 374.
96. Dignam M. J., Moskovitz M.— J. Chem. Soc. Farad. Trans., Pt. II, 1973, v. 69, p. 56.
97. Тимашев С. Ф., Крыкин М. А.— ФММ, 1975, т. 40, с. 958.
98. Timashev S. F., Krykin M. A.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1976, v. 76, p. 67.
99. Habraken F. H. P. M., Gijzeman O. L. J., Bootsma G. A.— Surf. Sci., 1980, v. 96, p. 482.
100. Brodsky A. M., Urbakh M. I.— Progr. Surf. Sci., 1977, v. 8, p. 103.
101. Большов Л. А., Напартович А. Л., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.— УФН, 1977, т. 122, с. 125.
102. Gadzuk J. W., Plummer E. W.— Rev. Mod. Phys., 1973, v. 45, p. 487.
103. Glasser M. L., Bagchi A.— Progr. Surf. Sci., 1976, v. 7, p. 113.
104. Brodsky A. M., Urbakh M. I.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 83, p. 633.
105. Бродский А. М., Урбах М. И.— Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1787.
106. Урбах М. И., Дайхин Л. И.— Электрохимия, 1981, т. 17, с. 210.
107. Bennet A. J., Penn D.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 3644.
108. Brodsky A. M., Urbakh M. I.— Surf. Sci., 1977, v. 66, p. 463.
109. Brodsky A. M., Urbakh M. I.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1976, v. 76, p. 93.
110. Anderson P. W.— Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 41.
111. Колотыркин Я. М., Лазоренко-Маневич Р. М., Плотников В. Г., Соколова Л. А.— Электрохимия, 1977, т. 13, с. 695.
112. Колотыркин Я. М., Лазоренко-Маневич Р. М., Соколова Л. А., Плотников В. Г.— Электрохимия, 1978, т. 14, с. 344.
113. Baker J. W., Eastman D. E.— J. Vac. Sci. and Technol., 1973, v. 10, p. 223.
114. Plieth W. J., Naegle K.— Surf. Sci., 1975, v. 50, p. 64.
115. Lee M. H., Bagchi A.— Phys. Rev., Ser. B, 1980, v. 22, p. 1687.
116. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М.— ДАН СССР, 1980, т. 253, с. 155; Электрохимия, 1982, т. 18, с. 307.

117. Marinyuk V. V., Lazorenko-Manevich R. M., Kolotyrikin Ya. M.—*J. Electroanal. Chem.*, 1980, v. 110, p. 111.
118. Gersten J. I., Birke R. L., Lombardi J. R.—*Phys. Rev. Lett.*,—1979, v. 43, p. 147.
119. Hassing S., Mortensen O. S.—*J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, p. 1078.
120. Бродский А. М., Урбах М. И.—*Электрохимия*, 1981, т. 17, с. 364; *Surf. Sci.*, 1982, v. 115, p. 417.
121. Moskovits M.—*J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 4159.
122. McCall S. L., Platzman P. M., Wolf P. A.—*Phys. Lett. Ser. A*, 1980, v. 77, p. 381.
123. Bodesheim J., Otto A.—*Surf. Sci.*, 1974, v. 45, p. 441.
124. Sari S. O., Cohen D. K., Scherkoske K. D.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1980, v. 21, p. 2162.
125. Stanford J. L., Bennet H. E., Bennet J. M., Ashley E. J., Arakawa E. T.—*Bull. Am. Phys. Soc.*, 1968, v. 13, p. 989.
126. Endriz J. G., Spicer W. E.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1971, v. 4, p. 4144.
127. Cunningham L. J., Braundmeier A. J. Jr.—*Ibid.*, 1976, v. 14, p. 479.
128. Braundmeier A. J. Jr., Arakawa E. T.—*J. Phys. and Chem. Sol.*, 1974, v. 35, p. 517.
129. Palmer R. E., Schnatterly S. E.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1971, v. 4, p. 2329.
130. Kötzt R., Lewerenz H. J., Kretschman E.—*Phys. Lett. Ser. A*, 1979, v. 70, p. 452.
131. Endriz J. G., Spicer W. E.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1971, v. 4, p. 4159.
132. Sass J. K., Sen R. K., Meyer E., Gerisher H.—*Surf. Sci.*, 1975, v. 44, p. 515.
133. Sass J. K., Stucki S., Lewerenz H. J.—*Ibid.*, 1977, v. 68, p. 429.
134. Fano U.—*J. Opt. Soc. Am.*, 1941, v. 31, p. 213.
135. Lord Rayleigh. *Theory of Sound*.—N. Y.; Dover, 1945.—V. II—P. 89.
136. Урзаков Е. И., Фальковский Л. А.—*ЖЭТФ*, 1972, т. 63, с. 2297.
137. Barrick D. E.—In: *Radar Cross Section Handbook*.—N. Y.; Plenum Press, 1970.—V. 2, P. 706.
138. Garibaldi U., Levi A., Spadacini R., Tommei G.—*Surf. Sci.*, 1975, v. 48, p. 649.
139. Фальковский Л. А.—*ЖЭТФ*, 1970, т. 58, с. 1830.
140. Гинзбург В. Л. *Распространение электромагнитных волн в плазме*.—М.: Наука, 1967.
141. Кранцов Ю. А., Орлов Ю. И.—*УФН*, 1980, т. 132, с. 475.
142. Bennet H. E., Porteus J. O.—*J. Opt. Soc. Am.*, 1961, v. 51, p. 123.
143. Beckmann P., Spizzichino A. *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*.—N. Y.: Pergamon Press, 1963.
144. Басс Ф. Г., Фукс И. М. *Рассеяние волн на статистически неровной поверхности*.—М.: Наука, 1972.
145. Hunderi O.—*Surf. Sci.*, 1980, v. 96, p. 1.
146. Crowell J., Ritchie R. H.—*J. Opt. Soc. Am.*, 1970, v. 60, p. 795.
147. Elson J. M., Ritchie R. H.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1971, v. 4, p. 4129.
148. Elson J. M., Ritchie R. H.—*Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1974, v. 62, p. 461.
149. Elson J. M.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1975, v. 12, p. 2541.
150. Kröger E., Kretschmann E.—*Zs. Phys.*, 1970, Bd. 237, S. 1.
151. Kröger E., Kretschmann E.—*Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1976, v. 76, p. 515.
152. Maradudin A. A., Mills D. L.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1975, v. 11, p. 1392.
153. Mills D. L., Maradudin A. A.—*Ibid.*, 1975, v. 12, p. 2943.
154. Mills D. L.—*Ibid.*, p. 4036.
155. Maradudin A. A., Zierau W.—*Ibid.*, 1976, v. 14, p. 484.
156. Kretschmann E., Ferrel T. L., Ashley J. C.—*Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 42, p. 1312.
157. Rahman T. S., Maradudin A. A.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1980, v. 21, p. 2137.
158. Celli V., Marvin A., Toigo F.—*Ibid.*, 1975, v. 11, p. 1779.
159. Marvin A., Toigo F., Celli V.—*Ibid.*, p. 2777.
160. Toigo F., Marvin A., Celli V., Hill N. R.—*Ibid.*, 1977, v. 15, p. 5618.
161. Agarwal G. S.—*Opt. Comm.*, 1975, v. 14, p. 161; *Phys. Rev. Ser. B*, 1973, v. 8, p. 4768.
162. Agarwal G. S.—*Ibid.*, 1977, v. 15, p. 2371.
163. Hall D. G., Braundmeier A. J. Jr.—*Ibid.*, 1978, v. 17, p. 3808.

164. Hunderi O., Beaglehole D.—Ibid., 1970, v. 2, p. 309.
165. Twersky V.—Trans. IRE Ser. AP, 1957, v. 5, p. 81.
166. Berremann D. W.—Phys. Rev., 1967, v. 163, p. 855.
167. Berremann D. W.—Ibid., Ser. B, 1970, v. 1, p. 381.
168. Brusica V., Genshaw M. A., Bockris J.O'M.—Surf. Sci., 1972, v. 29, p. 653.
169. Bedaux D., Vlieger J.—Physica, 1974, v. 73, p. 287.
170. Anderson A., Hunderi O., Granquist C. G.—J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 754.
171. Maxwell-Garnett J. C.—Phil. Trans. Roy. Soc. 1904, v. 203, p. 385; 1906, v. 205, p. 237.
172. Боголюбов Н. Н., Ширков Д. В. Введение в теорию квантованных полей.— М.: Наука, 1976.
173. Johnson P. B., Christy R. W.—Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 4370.
174. Dietz R. W., Bennet J. M.—Appl. Opt., 1966, v. 5, p. 881.
175. Bennet J. M.—Ibid., 1976, v. 15, p. 2705.
176. Rockrand I., Raether H.—Ibid., 1977, v. 16, p. L784.
177. Дмитрук Н. Л., Николаева Т. Н.—ФТТ, 1980, т. 22, с. 3451.
178. Hornauer D., Kapitza H., Raether H.—J. Phys. Ser. D, 1974, v. 1, p. L100.
179. Hornauer D.—Opt. Comm. 1976, v. 16, p. 76.
180. Ritchie R. H.—Surf. Sci., 1973, v. 34, p. 1.
181. Kliever K. L., Fuchs R.—Adv. Chem. Phys., 1974, v. 27, p. 355.
182. Beck D. E.—Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 1555.
183. Heger Ch., Wagner D.—Zs. Phys., 1971, Bd. 244, S. 449.
184. Ritchie R. H., Marusak A. L.—Surf. Sci., 1966, v. 4, p. 234.
185. Реззов А. В.—ЖТФ, 1975, т. 45, с. 2322; 1976, т. 46, с. 2479.
186. Feibelman P. J.—Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 9, p. 5077.
187. Inglesfield I. E., Wikborg E.—Sol. State Comm., 1974, v. 14, p. 661.
188. Heinrichs J.—Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 3487.
189. Bennet A. J.—Ibid., 1970, v. 1, p. 203.
190. Harris J.—Ibid., 1971, v. 4, p. 1022.
191. Boardman A. D., Paranjape B. V., Teshima R.—Phys. Lett. Ser. A, 1974, v. 48, p. 327.
192. Eguiluz A., Ying S. C., Guinn J. J.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 2118.
193. Зырянова Н. П., Окулов В. И.—ФММ, 1980, т. 50, с. 496.
194. Kunz C.—Zs. Phys., 1966, Bd. 196, S. 311.
195. Krane K. J., Raether H.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 1355.
196. Boardman A. D., Paranjape B. V., Teshima R.—Surf. Sci., 1975, v. 49, p. 275.
- Hertel P.—Ibid., 1977, v. 69, p. 237.
197. Kötze R., Kolb D. M., Sass J. K.—Ibid., p. 359.
198. Abeles F.—Ibid., 1976, v. 56, p. 237.
199. Rockrand I., Swalen J. D., Gordon J. G. II, Philpott M. R.—Ibid., 1977, v. 74, p. 237.
200. Brodskii A. M., Daikhin L. I., Urbakh M. I.—Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1981, v. 108, p. 653.
201. Поп С. С., Крицкий В. А., Запесочный И. П.—Письма ЖТФ, 1979, т. 5, с. 1452.
202. Raether H. Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons.— Berlin: Springer-Verlag, 1980.
203. Агранович В. М.—УФН, 1980, т. 131, с. 514.
204. Einstein T. L., Hertz J. A., Schrieffer J. R.—In: Theory of Chemisorption.— Berlin: Springer-Verlag, 1980.— P. 180.
205. Емельянов В. И., Коротеев Н. И.—УФН, 1981, т. 135, с. 345.
206. Surface Enhanced Raman Scattering.— N. Y.: Plenum Press, 1981.