ТОМ 51, ВЫП. 4 • ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ • 1981 год

УДК 535.39

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА И ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ МАКРОСКОПИЧЕСКОГО ПОДХОДА

В. Л. Кузьмин и *А. В. Михайлов*

С использованием метода статистико-механического усреднения построена микроскопическая теория отражения света с учетом тонких поверхностных слоев $L < \lambda$ (L — эффективная толщина поверхностного слоя, λ — длина волны). При $r_c \ll L$, r_c — радиус корреляции микроскопическое описание совпадает с макроскопическим описанием поверхностного слоя путем введения локального показателя преломления. Показано, что в случае $r_c \sim L$ макроскопическое описание более не справедливо и необходим явный учет молекулярных корреляций в поверхностном слое; для этого случая найден вклад в коэффициенты отражения, обусловленный двухчастичными корреляциями (в приближении Орнштейна—Цернике), не исчезающий даже в гипотетическом случае скачкообразного изменения плотности, остающейся постоянной вплоть до границы раздела. Приведенные оценки указывают на возможность обнаружения этого вклада вблизи критической точки в эллипсометрическом эксперименте.

1. В последнее время получил широкое распространение эллипсометрический метод исследования поверхностных слоев [1, 2]. В случае макроскопического подхода при описании вклада поверхностных слоев (ПС) используется локальный показатель преломления $n(z)$ (z — декартова координата, перпендикулярная границе раздела двух сред). Однако для ПС, толщина которых $L \ll \lambda$, где λ — длина волны падающего света, а именно этим случаем мы и ограничимся, макроскопический подход не является удовлетворительным; в частности, нуждается в определении величина $n(z)$.

Ранее была развита [3] процедура статистико-механического усреднения уравнений Максвелла, применимая и для анизотропных сред. В настоящей работе, используя метод [3], мы построим микроскопическую теорию отражения света и, в частности, получим коэффициенты отражения с учетом тонкого ПС, в общем случае неоднородного и анизотропного. Мы покажем, что даже в гипотетическом случае скачкообразной по плотности границы учет межмолекулярных корреляций приводит к поправкам к формулам Френеля; мы установим границы применимости макроскопического подхода и покажем, что следует понимать под $n(z)$ в случае неоднородной среды.

2. Усредненное волновое уравнение Максвелла для плоской монохроматической волны можно представить в форме интегрального уравнения

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}_0) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \int d\mathbf{r}_1 A^0(r_{01})\,\mathbf{P}(r_1), \tag{1}$$

которое автоматически учитывает граничное условие: решение вне среды имеет вид $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r}_0)$, $k_0 = 2\pi\lambda^{-1}$. Здесь $\mathbf{D}(r)$ — макроскопический вектор индукции, $\mathbf{P}(r)$ — вектор поляризации, пропагатор $A^0(r_{01}) = \nabla\times\nabla\times r_{01}^{-1}\exp(ik_0r_{01})$.

Уравнение (1) незамкнуто, поскольку содержит два неизвестных поля: $\mathbf{D}(r)$ и $\mathbf{P}(r)$. Макроскопический подход заключается в постулировании «квазилокальной» связи

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \psi(z)\,\mathbf{D}(\mathbf{r}), \quad \psi(z) = \frac{n^2(z) - 1}{4\pi n^2(z)}, \tag{2}$$

которая предполагается справедливой и для неоднородной среды. Подстановка (2) в (1) дает возможность находить коэффициенты отражения в рамках макроподхода с учетом ПС [4, 5].

Строгое макроскопическое рассмотрение дает [3]

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}_1) = \int M(1, 2)\,\mathbf{D}(\mathbf{r}_2)\,d2d\Omega_1 \tag{3}$$

(цифровые аргументы включают в себя пространственные $\mathbf{r}_i$ и ориентационные Ω_i координаты $di = dr_i d\Omega_i$), где $M(1, 2)$ — так называемый компактный блок [3]; в случае однородной среды

$$\int d\Omega_1 d2 M_0(1, 2)\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{12}) = \frac{n^2(k) - 1}{4\pi n^2(k)} = M_0(k) \tag{4}$$

(зависимость от k учитывает дисперсию показателя преломления), так что (2) и (3) совпадают. Уравнение (3) представляет собой наиболее общую и строгую в рамках линейной оптики связь между $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{D}(\mathbf{r})$.

Для вычисления $M \rightarrow (1, 2)$ требуется конкретизировать молекулярную модель. В предположении, что молекулы обладают постоянной поляризуемостью, $M(1, 2)$ можно представить в виде ряда [3]

$$M(1, 2) = \delta(1, 2)\,\alpha(1)\,\rho(1) + g(1, 2)\,\alpha(1)\,A(r_{12})\,\alpha(2) + \ldots, \tag{5}$$

где $\delta(1, 2)$ — δ-функция, $\alpha(i) = \alpha(\Omega_i)$ — тензор молекулярной поляризуемости, $\rho(1)$ — одночастичная функция распределения, $g(1, 2)$ — двухчастичная корреляционная функция, $A(r_{12})$ — «одетый» пропагатор, $A(r_{ij}) \approx n^2 \nabla \times \nabla \times r_{ij}^{-1} \exp(ikr_{ij})$, $k = nk_0$.

Таким образом, в микроскопическом подходе исследованию подлежит уравнение [1]

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}_0) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \int d1d2A^0(r_{01})\,M(1, 2)\,\mathbf{D}(r_2). \tag{6}$$

В пренебрежении дисперсией функции $M(1, 2)$ в формуле (3) можно положить $\mathbf{D}(r_2) \approx \mathbf{D}(r_1)$, а оставшийся интеграл отождествить с $\psi(z_1)$, понимая его, согласно (2), как макроскопическое определение локального показателя преломления; следовательно, в пренебрежении величинами $\sim r_c L^{-1}$ макроподход совпадает с микроподходом; это также в пренебрежении членами $\sim(\alpha\rho)^2$ и выше, поскольку, согласно (5), член $\sim \alpha\rho$ обладает нулевой дисперсией.

3. Будем рассматривать отражение на границе вакуум + среда (общая задача отражения на границе двух сред приводится к рассматриваемому случаю). Удобно выбрать границу раздела следующим образом:

$$M(1, 2) = 0, \quad z_i < 0, \quad i = 1, 2. \tag{7}$$

Будем искать решение в виде $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{D}_0(\mathbf{r}) + \Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})$ при $z > 0$, $\mathbf{D}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{D}_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, $\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})$ — быстро убывающая с ростом z функция; и $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{E}'(\mathbf{r})$, $\mathbf{E}'(\mathbf{r}) = \mathbf{E}' \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r})$ — отраженная волна, $k' = k_0$, при $z < 0$

$$\int d\Omega_1 d2M(1, 2)\,\mathbf{D}(\mathbf{r}_2) = \Theta_1 M_0(k)\,\mathbf{D}_0(\mathbf{r}_1) + \mathbf{B}(\mathbf{r}_1), \tag{8}$$

---

[1] Уравнение вида (6) было получено в [6]; однако сделанные в (6) аппроксимации равносильны использованию макроскопического подхода и ограничению первым порядком по kL.

где $\Theta_{\pm i} = \Theta(\pm z_i)$ — функция Хэвисайда. Тождественно преобразуем

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}_1) = \int d\Omega_1 d2\,[\Theta_1 \delta M(1,\ 2)\,\mathbf{D}_0(\mathbf{r}_2) + M(1,\ 2)\,\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r}_2)], \tag{9}$$

$\delta M(1,\ 2) = M(1,\ 2) - M_0(1,\ 2)$. Согласно определению $\mathbf{B}(\mathbf{r}) \to 0$ при $z \to \infty$ и $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0$ при $z < 0$.

Параметризуем вектор $\mathbf{B}(z)$

$$\mathbf{B}(z) = (D_{0p}\beta_l(z),\ D_{0s}\beta_s(z),\ D_{0p}\beta_m(z)), \tag{10}$$

$D_{0p}\,(D_{0s})$ — составляющая вектора $\mathbf{D}_0$, параллельная (перпендикулярная) плоскости падения.

В работе [5] была изложена процедура решения (6). Проводя аналогичные, довольно громоздкие выкладки, получим коэффициенты отражения для света, поляризованного и перпендикулярно плоскости падения

$$K_p = K_p^F \frac{1 - \dfrac{ik_0 \operatorname{tg}(\varphi_1 + \varphi_0)}{M_0(k)\sin\varphi_1}\displaystyle\int_0^\infty \beta_+(z)\, e^{im_0 z} dz}{1 - \dfrac{ik_0 \operatorname{tg}(\varphi_0 - \varphi_1)}{M_0(k)\sin\varphi_1}\displaystyle\int_0^\infty \beta_-(z)\, e^{-im_0 z} dz}, \tag{11}$$

$$K_s = K_s^F \frac{1 - \dfrac{ik_0 \sin(\varphi_1 + \varphi_0)}{M_0(k)\sin\varphi_1}\displaystyle\int_0^\infty \beta_s(z)\, e^{im_0 z} dz}{1 - \dfrac{ik_0 \sin(\varphi_0 - \varphi_1)}{M_0(k)\sin\varphi_1}\displaystyle\int_0^\infty \beta_s(z)\, e^{-im_0 z} dz}, \tag{12}$$

где φ_0 — угол падения, φ_1 — угол преломления, $m_i = k_i \cos\varphi_i$, $\beta_\pm(z) = \beta_l(z)\cos\varphi_0 \pm \beta_m(z)\sin\varphi_0$, K_p^F и K_s^F — коэффициенты отражения Френеля.

После вычитания членов, представляющих плоские волны, уравнение (6) представляется в виде

$$\Delta\mathbf{D}(z_0) = 4\pi(I - \mathbf{F}\otimes\mathbf{F})\,\mathbf{B}(z_0) + 2\pi i m_0^{-1} \times \\ \times \int_{z_0}^{\infty} dz_1\,[\mathbf{k}'\times\mathbf{k}'\times e^{im_1(z_1 - z_0)} - \mathbf{k}_0\times\mathbf{k}_0\times e^{-im_1(z_1 - z_0)}]\,\mathbf{B}(z_1), \tag{13}$$

где I — единичный тензор, а $\mathbf{F}$ — орт вдоль оси z.

Формулы (11) и (12) представляют собой точные — в рамках линейной оптики — коэффициенты отражения с учетом ПС и не содержат каких-либо приближений, в частности, они справедливы и для проводящих ПС, однако пока вектор $\mathbf{B}(z)$ не найден, они представляют собой лишь параметризацию искомых формул.

4. Найдем коэффициенты отражения с точностью до членов $\sim(kL)^2$ включительно. Рассмотрим уравнение (13). Поскольку интегральные члены в (11) и (12) уже содержат параметр kL, при нахождении $B(z)$ достаточно ограничиться членами порядка kL

$$\Delta\mathbf{D}(z_0) = 4\pi(I - \mathbf{F}\otimes\mathbf{F})\,\mathbf{B}(z_0) - 2\pi i m_0^{-1}\int_{z_0}^{\infty} dz_1\,[\mathbf{k}'\otimes\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0\otimes\mathbf{k}_0]\,\mathbf{B}(z_1). \tag{14}$$

Рассмотрим случай, когда толщина ПС велика по сравнению с радиусом корреляции, $\lambda \gg L \gg r_c$; при этом можно пренебречь пространственной дисперсией $M(1,\ 2)$ (что приведет в (11), (12) к погрешности $\sim r_c L^{-1}$).

Определим локальные показатели преломления двулучепреломляющего ПС $n(z)$ и $m(z)$

$$\psi^{\alpha\alpha}(z) = \int d\Omega_1 d2 M^{\alpha\alpha}(1,\ 2) = \begin{cases} [4\pi n^2(z)]^{-1}\,[n^2(z) - 1] & \alpha = x,\ y, \\ [4\pi m^2(z)]^{-1}\,[m^2(z) - 1] & \alpha = z \end{cases} \tag{15}$$

при $z \to \infty$ $n(z) = m(z) = n$ согласно определению M_0; $n(z)$ и $m(z)$ не являются показателями преломления в том смысле, что не определяют локальный волновой вектор.

Подставляя (14) и (15) в (9), получим

$$\left.\begin{aligned}
\beta_s(z) &= (4\pi n^2)^{-1}[n^2(z) - n^2](1 + im_1 z),\\
\beta_l(z) &= (4\pi n^2)^{-1}[n^2(z) - n^2](1 + im_1 z)\cos\varphi_1 - \sin\varphi_0 \sin\varphi_1 \times\\
&\times (4\pi n^2)^{-1}[n^2(z) - 1]\, ik_0 \int\limits_z^\infty dz_1 m^{-2}(z_1)[m^2(z_1) - n^2],\\
\beta_m(z) &= -[4\pi n^2 m^2(z)]^{-1}[m^2(z) - n^2](1 + im_1 z)\sin\varphi_1 +\\
&+ \sin\varphi_0 \cos\varphi_1 [4\pi n^2 m^2(z)]^{-1}[m^2(z) - 1]\, ik_0 \int\limits_z^\infty dz_1 [n^2(z) - n^2].
\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Подстановка (16) в (11) и (12) дает коэффициенты отражения с учетом ПС с точностью до $(kL)^2$. Зависимость локального показателя преломления от z определяет неоднородность слоя, а условие $n(z) \neq m(z)$ его анизотропию. Отметим, что при $r_c \ll L$ ПС, как правило, можно считать однородным, либо неоднородным, но с неоднородностью, определяемой способом образования ПС.

5. Перейдем к рассмотрению существенно немакроскопического случая $L \sim r_c$. Отметим, что в равновесных ПС, как правило, выполняется это условие [7]. При $r_c \sim a_0$ (a_0 — параметр порядка межмолекулярного расстояния, $a_0 \sim \rho^{-1/3}$) вклад ПС в коэффициенты отражения $\sim kL \sim k\rho^{-1/3} \sim 10^{-3}$. Поэтому мы рассмотрим случай $r_c \gg \rho^{-1/3}$, что реализуется в окрестности критической точки. Будем рассматривать отражение на границе критическая—некритическая фазы (например, на границе жидкость—газ, когда жидкая фаза близка к критической точке расслаивания).

Ограничимся первыми двумя членами в разложении (5). Подстановка (5) в (9) дает

$$\mathbf{b}(z_1) - \int d\Omega_1 \rho(1)\,\alpha(1)\,\Delta\mathbf{D}(z_1) = \Theta_1 \int d\Omega_1 \alpha(1) \times$$
$$\times \left\{\Delta\rho(1) + \int d2 A(1, 2)\,\alpha(2)\,[g(1, 2) - g_0(1, 2)](1 + im_1 z_{12})\right\}\mathbf{D}_0, \quad (17)$$

где

$$\mathbf{b}(z) = \mathbf{B}(z)\exp(-im_1 z), \quad \Delta\rho(i) = \rho(i) - \rho.$$

Будем использовать параметризацию [3]

$$\int d\omega_1 \rho(1)\,\alpha(1) = \omega_1(z_1)\, I + \omega_2(z_1)\, \mathbf{F} \otimes \mathbf{F}. \quad (18)$$

Поведение $g(1, 2)$ в ПС в настоящее время изучено недостаточно [7]; мы применим аппроксимацию $g(1, 2) = \rho(1)\rho(2)h(r_{12})$, где $h(r_{12})$ зависит только от относительного расстояния r_{12}. Эта аппроксимация, часто используемая в литературе [8], учитывает поверхностные явления в приближении самосогласованного поля; для $h(r_{12})$ мы используем приближение Орнштейна—Цернике

$$h(r) = (2\pi)^{-3} \int dk h(k)\exp(ikr), \quad \tilde{h}(k) = 4\pi d_0 (k^2 + \xi^2)^{-1}, \quad (19)$$

где $\xi = r_c^{-1}$ — обратный радиус корреляции, нормировочная постоянная $d_0 \sim \rho^{-1/3}$; отметим, что принятая аппроксимация является оправданной вблизи критической точки.

Преобразуем разность, входящую в (17),

$$\rho(1)\rho(2) - \rho^2 = \rho\Delta\rho(1) + \rho(1)\Delta\rho(2) \simeq \rho\Delta\rho(1) + \rho\Delta\rho(2), \quad (20)$$

$$\Theta_1 \Delta\rho(z_2, \omega_2) \simeq \Theta_1 \Delta\rho(z_1, \omega_2) - \Theta_1\Theta_{-2}\rho + \Theta_1\Theta_2[\Delta\rho(z_2, \omega_2) - \Delta\rho(z_1, \omega_2)] -$$
$$- \Theta_1\Theta_{-2}\Delta\rho(z_1, \omega_2) \approx \Theta_1\Delta\rho(z_1, \omega_2) - \Theta_1\Theta_{-2}\rho. \quad (21)$$

(19) справедлива после подстановки приближенных равенств (20) и (21) в главном порядке по ξ.

В коэффициенты отражения, вычисленные с точностью до $(kL)^2$, входят, как это видно из (11) и (12), два первых момента вектора $\mathbf{b}(z)$.

После подстановки (18)—(21) и Фурье-преобразования подынтегральных функций выполняется интегрирование в (17). Получим с учетом (14)

$$b_s^{(k)} = (1 - 4\pi\omega_0)^{-1} [n'\Delta\omega_1^{(k)} + n_{1s}^{(k)} + n_{2s}^0 \delta_{k0}] D_{0s}, \tag{22}$$

$$b_l^{(k)} = (1 - 4\pi\omega_0)^{-1} [n'\Delta\omega_1^{(k)} + n_{1l}^{(k)} + n_{2l}^0 \delta_{k0}] D_{0l} + \delta_{k0} 4\pi i l_0 \omega_0 n' (\Delta\tilde{\omega}_1 + \tilde{\omega}_2) D_{0m}, \tag{23}$$

$$b_m^{(k)} = [n' (\Delta\omega_1^{(k)} + \omega_2^{(k)}) + n_{1m}^{(k)} + n_{2m}^0 \delta_{k0}] D_{0m} + (1 - 4\pi\omega_0)^{-1} \delta_{k0} 4\pi i l_0 \omega_0 n' \Delta\tilde{\omega}_1^{(1)} D_{0l}, \tag{24}$$

где определены $A^{(k)}$ — моменты функций A

$$A^{(k)} = \int\limits_0^\infty dz z^{(k)} A(z) \quad A(z) = b(z), \quad \Delta\omega(z) = \omega_1(z) - \omega_0, \quad \omega_2(z), \tag{25}$$

а также величины

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{C} = \int\limits_0^\infty dz \int\limits_z^\infty dz_1 C(z_1) \quad C(z_1) = \Delta\omega_1(z), \ \omega_2(z), \\ &n' = 1 - \frac{16\pi\omega_0}{3}, \quad n_1^{(0)} = -\frac{d_0\omega_0^2\pi}{2}\left(I - \frac{3}{2}\mathbf{F}\otimes\mathbf{F}\right)\ln\xi, \\ &n_1^{(1)} = \frac{2\pi\omega_0^2 d_0}{15}(I - 3\mathbf{F}\otimes\mathbf{F})^{-1}\xi, \quad n_2^0 = -2im_1 n_1^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

При выводе (22)—(24) анизотропия и неоднородность предполагались малыми: $\Delta\omega_1\omega_0^{-1} \ll 1$, $\omega_2\omega_0^{-1} \ll 1$.

Формулы (22)—(24) определяют существенно немакроскопические корреляционные поправки к формулам Френеля при $r_c \gg a_0$.

6. Обсудим полученные результаты. Мы рассматривали тонкие ПС, $L \ll \lambda$. При $\lambda = 6328$ Å исследуемые толщины по порядку не должны превышать 10^{-8} м. В случае $r_c \ll L \ll \lambda$ микро- и макроподход тождественны. При $r_c \sim 10^{-10}$ м $r_c k \sim 10^{-3}$, так что допустимые значения L $1 \gg r_c L^{-1} \gg 10^{-3}$, что практически позволяет определять L с точностью до 1—10%.

Случай $r_c \sim L \ll \lambda$ требует микроскопического описания. Из нашего рассмотрения следует, что даже в предположении, что плотность на границе изменяется скачком ($\Delta\omega_1^{(k)} = \omega_2^{(k)} = \Delta\tilde{\omega}_1 = \tilde{\omega}_2 = 0$ в (22)—(24)) существуют поправки, обусловленные межмолекулярными корреляциями, к формулам Френеля, которые растут при приближении к критической точке. Погрешность, обусловленная использованием полученных формул, определяется величинами Lk, $r_c k$ и $\alpha\rho$.

Литература

[1] Proc. 3-th conf. on ellipsometry. Surf. Sci., *56*, 518, 1976.
[2] Основы эллипсометрии, под ред. А. В. Ржанова. «Наука», Новосибирск, 1979.
[3] В. Л. Кузьмин. Опт. и спектр., *40*, 532, 1976; *41*, 850, 1976.
[4] Д. В. Сивухин. ЖЭТФ, *13*, 351, 1943.
[5] В. Л. Кузьмин. Вестн. ЛГУ, № 22, 59, 1977.
[6] S. F. Timashev, M. A. Krykin. Phys. Stat. Sol., *76*, 67, 1976.
[7] А. И. Русанов, Ф. М. Куни. ДАН СССР, *176*, 876, 1967.
[8] И. З. Фишер. Статистическая теория жидкостей. ГИФМЛ, М., 1971.

Поступило в Редакцию 6 мая 1980 г.