



00382  
7  
1984

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE EN LAS  
PROPIEDADES OPTICAS DE SISTEMAS  
NO LOCALES Y CRISTALINOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)**

**P R E S E N T A**

00382 **M. en C. LUIS MOCHAN BACKAL**

1983

MEXICO, D. F.

AGOSTO, 1983



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Resumen

Se desarrolla un formalismo perturbativo para el cálculo de las propiedades ópticas de sistemas no locales cuyas funciones respuesta son perturbadas en la cercanía de su superficie. Dicho formalismo se utiliza para evaluar la importancia que el cambio en el campo local cerca de la superficie de un cristal formado por átomos polarizables puntuales tiene en las propiedades ópticas de éste. Se predice una dependencia de la reflectividad de cristales cúbicos con la orientación cristalográfica de su superficie. Por último se desarrolla un método general para el cálculo de las propiedades ópticas de un cristal a partir de sus funciones respuesta microscópicas, tomando en cuenta los efectos de no localidad y de campo local en la cercanía de su superficie.

## Indice

<b>1.</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Teoría Perturbativa de la Impedancia Superficial .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Formalismo .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Caso de Respuesta no Diagonal .....</b>	<b>29</b>
<b>2.3</b>	<b>Deducción Simplificada .....</b>	<b>31</b>
<b>2.4</b>	<b>Aplicaciones .....</b>	<b>33</b>
	<b>Amplitud de Reflexión .....</b>	<b>33</b>
	<b>Modos de Superficie .....</b>	<b>36</b>
<b>2.5</b>	<b>Comparación con Teorías Anteriores .....</b>	<b>40</b>
	<b>Sustrato Local .....</b>	<b>41</b>
	<b>Sustrato No Local .....</b>	<b>48</b>
<b>3.</b>	<b>Campo Local .....</b>	<b>60</b>
<b>3.1</b>	<b>Método Perturbativo .....</b>	<b>62</b>
<b>3.2</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>70</b>
<b>3.3</b>	<b>Más Allá del Método Perturbativo .....</b>	<b>76</b>
	<b>Cristal Infinito .....</b>	<b>83</b>
	<b>Presencia de la Superficie .....</b>	<b>88</b>
<b>3.4</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>92</b>
<b>4.</b>	<b>Más Allá del Modelo de Átomos Puntuales .....</b>	<b>98</b>
<b>4.1</b>	<b>Funciones Respuesta de un Cristal .....</b>	<b>98</b>
	<b>Cristal Infinito .....</b>	<b>99</b>
	<b>Cristal Finito .....</b>	<b>107</b>
<b>4.2</b>	<b>Respuesta Macroscópica en el Bulto .....</b>	<b>114</b>
	<b>Definición de Cantidades</b>	
	<b>Macroscópicas .....</b>	<b>115</b>
	<b>Descomposición Longitudinal y</b>	
	<b>Transversal .....</b>	<b>118</b>

	<b>Respuesta Macroscópica</b>	
	<b>Longitudinal .....</b>	<b>122</b>
	<b>Respuesta Macroscópica Total .....</b>	<b>128</b>
<b>4.3</b>	<b>Respuesta "Macroscópica" Cerca de</b>	
	<b>Superficies .....</b>	<b>140</b>
	<b>Comparación con el Caso Infinito ....</b>	<b>144</b>
<b>4.4</b>	<b>Teoría Perturbativa .....</b>	<b>149</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>157</b>
<b>6.</b>	<b>Tablas .....</b>	<b>164</b>
<b>7.</b>	<b>Figuras .....</b>	<b>167</b>
<b>8.</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>196</b>

## 1 Introducción

Entre las técnicas que existen para el estudio experimental de la física de superficies se encuentran las espectrometrías ópticas. Estas consisten básicamente en iluminar la superficie a estudiar con luz cuya frecuencia se encuentra típicamente entre el infrarrojo y el ultravioleta, y observar la luz reflejada o transmitida. De ésta se puede medir su intensidad y también su fase como función de la frecuencia y del ángulo de incidencia. Para interpretar los experimentos ópticos se requiere de una teoría que relacione la intensidad y la fase de la luz reflejada o transmitida con las propiedades de la superficie de interés, por ejemplo con su estructura electrónica.

Entre las ventajas de las espectrometrías ópticas sobre otras espectrometrías de superficie se encuentra el que son no destructivas pues los ímpetus asociados a los fotones empleados son bajos, y el que no requieren de un sistema de alto vacío pues el aire y muchos materiales son transparentes a la luz en distintas regiones de frecuencia. Esto permite estudiar por ejemplo interfaces sólido-sólido, sólido-líquido y sólido-gas, estudiar in-situ los fenómenos de fisisorción y quimisorción, así como la oxidación y el desarrollo de reacciones químicas en superficies, las cuales podrían ser difíciles de estudiar con otras técnicas. Sin embargo, la interpretación de estas espectroscopías presenta varias dificultades. Una dificultad está en el hecho de que la longitud de onda  $\lambda$  de la luz empleada es mucho mayor que la distancia entre los átomos de los sistemas estudiados por lo que toda la luz es reflejada en la dirección especular, i.e. no hay picos de difracción

## 1 Introducción

de orden distinto de cero. Debido a esto es muy difícil obtener información sobre la estructura geométrica microscópica de la superficie, información que se obtendría fácilmente usando por ejemplo difracción de electrones de baja energía, donde cada pico de difracción corresponde a un vector recíproco de la red cristalina superficial.

Otra de las dificultades de las espectroscopías ópticas aplicadas al estudio de superficies está en la gran distancia de penetración de la luz en la materia, típicamente del orden de  $\lambda$ . Debido a ésta, para extraer información de la superficie se suele recurrir al estudio de excitaciones muy sensibles a la superficie como son los plasmones-polaritones de superficie dados por los polos de la amplitud de reflexión<sup>1,2,3,4</sup> o al uso de técnicas diferenciales en las que se observan los cambios en las propiedades ópticas del sistema al perturbar físicamente su superficie<sup>5</sup>. Ejemplos de estas técnicas son los experimentos de electro-reflectancia<sup>6,7,8</sup> en los que se miden los cambios en la reflectancia cuando un campo eléctrico muy intenso modifica la respuesta de los electrones en la superficie de un metal, los experimentos de reflectancia diferencial en los que se mide la diferencia entre la intensidad de la luz reflejada por una superficie limpia y una superficie cubierta por un adsorbato<sup>9</sup> o entre una superficie limpia y una superficie oxidada<sup>10</sup>. Otros ejemplos son la elipsometría diferencial<sup>11</sup> en que se miden los cambios en los coeficientes elipsométricos, los cuales tienen información sobre la intensidad y sobre la fase de la luz reflejada, al cubrir con un adsorbato la superficie; la electromodulación del

## 1 Introducción

plasmón-polaritón de superficie<sup>1,2</sup> en que se miden los cambios en la relación de dispersión de esta excitación cuando se aplica un campo electrostático en una interfase metal-electrolito, y la medición de los cambios de la energía absorbida por capas de acumulación y de inversión producidas en una interfase aislante-semiconductor en un dispositivo MOS por un campo eléctrico variable<sup>3,4</sup>.

Para interpretar los experimentos anteriores es necesario contar con una teoría para las propiedades ópticas de sistemas cuya respuesta dieléctrica ha sido modificada en la cercanía de su superficie. Este problema ha sido estudiado desde hace mucho tiempo. En 1901 Drude<sup>5</sup> calculó las correcciones a la teoría de Fresnel para la reflectancia y los coeficientes elipsométricos de un sistema local cuya respuesta dieléctrica cambia en forma continua en una región superficial angosta de ancho  $d$  a primer orden en  $d/\lambda$ . El modelo usado con mayor frecuencia para el análisis de resultados experimentales<sup>6</sup> se debe a McIntyre y Aspnes<sup>7</sup> y trata a la región superficial como una película delgada caracterizada por su ancho  $y$  por una función dieléctrica que difiere de la del bulto. Estas teorías son esencialmente correctas para interpretar los experimentos realizados con luz polarizada en la dirección normal al plano de incidencia (polarización S). Sin embargo son inadecuadas para el análisis de experimentos realizados con luz polarizada en el plano de incidencia (polarización P) pues no toman en cuenta la variación abrupta del campo eléctrico en la cercanía de la superficie<sup>8,9,20</sup>. Para tomar en cuenta dichas variaciones en forma correcta se tiene que recurrir a modelos no locales<sup>21,22,23</sup>.



## 1 Introducción

Por modelo local entenderemos aquel en que el desplazamiento eléctrico en un punto dado depende del campo eléctrico en ese punto exclusivamente,

$$\vec{D}_\omega(\vec{r}) = \vec{\epsilon}_\omega(\vec{r}) \vec{E}_\omega(\vec{r}) , \quad (1)$$

donde  $\vec{D}_\omega(\vec{r})$  y  $\vec{E}_\omega(\vec{r})$  representan campos monocromáticos. Tomando la transformada de Fourier de (1) respecto a la frecuencia obtenemos

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int dt' \vec{\epsilon}(\vec{r}, t-t') \vec{E}(\vec{r}, t') , \quad (2)$$

que muestra cómo el desplazamiento en un punto y un tiempo dado depende del campo eléctrico en dicho punto y en tiempos cercanos (anteriores, pues la respuesta es causal), i.e. el sistema tarda un cierto tiempo en polarizarse después de la aplicación de un campo eléctrico. Dicho retraso se conoce como el fenómeno de dispersión temporal o simplemente dispersión.

El fenómeno de la no localidad o dispersión espacial aparece cuando el desplazamiento en un punto dado del espacio depende no sólo del campo eléctrico en dicho punto sino también del campo eléctrico en puntos cercanos. En este caso debemos generalizar la Ec. (2) y escribir la ecuación constitutiva como

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int dt' \int d^3\vec{r}' \vec{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}'; t-t') \vec{E}(\vec{r}', t') . \quad (3)$$

Los sistemas no locales son aquellos en que existen interacciones no

## 1 Introducción

incluidas en los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{D}$  a través de las cuales se puede transmitir información sobre el valor del campo electromagnético entre distintos puntos del sistema. Por ejemplo, un electrón en un metal que interacciona con un campo eléctrico al tiempo  $t'$  en el punto  $\vec{r}'$  puede desplazarse y contribuir a la corriente eléctrica en un tiempo  $t$  posterior y en punto  $\vec{r}$  cercano o puede simplemente empujar a un electrón en  $\vec{r}$  debido a la correlación electrónica, por lo que los metales son sistemas no locales.

Un concepto útil en la teoría de sistemas no locales es el de el alcance de la no localidad, definido como la distancia entre  $\vec{r}$  y  $\vec{r}'$  a partir de la cual  $\vec{e}(\vec{r}, \vec{r}', |t-t'|)$  es despreciable, y que típicamente mide algunos angstroms. Si la escala de variación de  $\vec{E}(\vec{r}', t')$  es muy grande comparada con el alcance de la no localidad, lo podemos sacar de la integral sobre  $\vec{r}'$  en (3) y así recuperar una ecuación del tipo de (2). Por lo tanto la no localidad es importante solamente en situaciones en las que el campo eléctrico varía abruptamente como función de la posición. Tal es el caso en la cercanía de una superficie donde incide luz con polarización P para la componente normal del campo eléctrico, la cual es discontinua en la teoría local de Fresnel. La no localidad también es importante para explicar la absorción anómala de energía en la superficie de un metal sobre el que inciden micro-ondas de frecuencia tan baja que la distancia de penetración de los campos electromagnéticos sea menor que la trayectoria libre media de los electrones<sup>23</sup>.

## 1 Introducción

En el interior de un medio homogéneo e isotrópico podemos tomar la transformada de Fourier espacial y temporal de (3) para obtener

$$\vec{D}_{k\omega} = \vec{\epsilon}_{k\omega}^T \vec{E}_{k\omega}, \quad (4)$$

que junto con las ecuaciones de Maxwell nos lleva a la existencia de modos transversales cuya relación de dispersión es

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{k\omega}^T, \quad (5)$$

y modos longitudinales cuya relación de dispersión está dada implícitamente por

$$\epsilon_{k\omega}^L = 0, \quad (6)$$

donde  $\epsilon_{k\omega}^T$  y  $\epsilon_{k\omega}^L$  son la parte transversal y la parte longitudinal del tensor  $\vec{\epsilon}_{k\omega}^T$  respectivamente. Una diferencia entre los resultados de las teorías no locales y de las teorías locales está en que en las primeras puede haber varios modos transversales y/o longitudinales distintos para una frecuencia dada.

Las primeras teorías desarrolladas para el cálculo de las propiedades ópticas de sistemas no locales postulan la existencia de todos los modos (5) y (6) dentro del medio no local y determinan la amplitud de cada uno de esos modos imponiendo condiciones a la frontera en la superficie del medio, el cual se supone que termina abruptamente. Debido a la multiplicidad de modos que pueden existir en un medio no local, las condiciones de contorno obtenidas de las

## 1 Introducción

ecuaciones de Maxwell no bastan para determinar todas las amplitudes, por lo que se recurrió al uso de condiciones adicionales a la frontera conocidas por sus siglas en inglés como ABC's. En la literatura encontramos gran controversia sobre cuáles son las ABC's correctas<sup>24,25,26,27</sup>. Otras teorías, como la teoría de la barrera infinita semiclásica (SCIB)<sup>28</sup> resuelven el problema hallando los campos electromagnéticos en un sistema ficticio infinito homogéneo en el cual se introduce una corriente superficial ficticia en la posición ocupada por la superficie del sistema real. La amplitud de esta corriente se determina imponiendo ciertas condiciones de simetría a los campos, los cuales después se identifican con los campos del sistema real. Entre los resultados de estas teorías se encuentra un acoplamiento entre luz con polarización P y las excitaciones elementales del sistema como son pares electrón-agujero y plasmones de volumen, el cual puede observarse claramente en películas metálicas delgadas<sup>29,30,31,32,33,34</sup>.

El problema de las ABC's surge de suponer la validez de las Ecs. (4)-(6) en la cercanía de la superficie. En realidad dichas ecuaciones sólo son válidas en el interior de un sistema homogéneo por lo que para resolver el problema de las propiedades ópticas de sistemas no locales es necesario resolver las ecuaciones de Maxwell junto con la ecuación constitutiva (3), i.e. resolver un sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas. Este problema ha sido resuelto para metales por Feibelman<sup>35</sup> y por Maniv y Metiu<sup>36</sup> utilizando el modelo de jalea y tomando en detalle el comportamiento de las funciones respuesta cerca de la superficie.

## 1 Introducción

Otra forma de enfrentar el problema de las propiedades ópticas de sistemas no locales consiste en utilizar un enfoque perturbativo. Bagchi, Barrera y Rajagopal<sup>26</sup> desarrollaron un formalismo en el que consideran al sistema no local como una región no local en la superficie de un sustrato semiinfinito local y homogéneo, y calcularon, utilizando teoría de perturbaciones a primer orden en el tamaño de la región superficial, las correcciones a las fórmulas de Fresnel para la amplitud de reflexión. Sus resultados fueron mejorados por Sipe<sup>27</sup> y por Barrera y Bagchi<sup>28</sup> al tomar en cuenta la interacción entre la región superficial y el bulto. Preocupados por la validez de un modelo local para describir el bulto de un metal, sobre todo a frecuencias en las que pueden excitarse plasmones de volumen, Dasgupta y Fuchs<sup>29</sup> desarrollaron un formalismo similar pero utilizando el modelo SCIB para describir al sustrato.

Una desventaja de las teorías perturbativas anteriores es que cada una de ellas escoge un modelo específico para describir al sustrato del sistema, limitando así su utilidad. Por ejemplo, Bagchi, Barrera y Rajagopal<sup>26</sup> utilizaron en forma explícita el hecho de que el sustrato fuera semiinfinito, por lo que sus resultados no pueden usarse ni siquiera en sistemas ligeramente más complicados como un sistema de varias capas.

En la primera parte de este trabajo desarrollamos un formalismo perturbativo general para el cálculo de las propiedades ópticas de sistemas no locales cuyas funciones respuesta han sido modificadas en la cercanía de la superficie<sup>30</sup>. Obtenemos una

## 1 Introducción

expresión para la impedancia superficial del sistema perturbado en términos de la impedancia superficial del sistema no perturbado y de los cambios en las funciones respuesta que relacionan entre sí a la corriente eléctrica con el campo y con el desplazamiento eléctrico en la cercanía de la superficie. Los resultados obtenidos son muy generales pues no se hace suposición alguna sobre el sistema no perturbado, y mostramos que contienen a los resultados de todas las teorías anteriores como casos particulares. Nuestra teoría es muy adecuada para el análisis de las espectroscopías ópticas diferenciales mencionadas arriba, pues podemos considerar al sistema original como el sustrato y a la modificación física de su superficie como la perturbación; todo lo que requerimos del sistema no perturbado es su impedancia superficial, la cual podría medirse experimentalmente sin necesidad de recurrir a modelos para el bulto.

Entre los efectos físicos que dan origen tanto a una no localidad como a una variación en la respuesta dieléctrica en la cercanía de una superficie está el efecto de campo local. Este aparece en sistemas no homogéneos como son los cristales y consiste en la diferencia entre el campo eléctrico local que es el que polariza al sistema y el campo eléctrico macroscópico que es el que entra en las ecuaciones macroscópicas de Maxwell. Podemos pensar en las fluctuaciones microscópicas del campo eléctrico como un mecanismo mediante el cual se puede transmitir información sobre el valor del campo macroscópico entre distintos puntos del cristal, lo cual da origen a una no localidad en la respuesta dieléctrica macroscópica. Como dichas fluctuaciones dependen de la disposición

## 1 Introducción

geométrica de los átomos que forman al cristal, y como ésta se ve modificada cerca de la superficie, esperamos que la función dieléctrica macroscópica tenga variaciones en la cercanía de la superficie de cristales.

La teoría más simple del efecto del campo local es la de Clausius-Mossotti<sup>1</sup> en la que se expresa el límite local de la respuesta dieléctrica macroscópica en el interior de una red cúbica de átomos polarizables puntuales en términos de la polarizabilidad atómica. Se encuentra un corrimiento entre las frecuencias de resonancia del cristal y las frecuencias de resonancia atómicas, el cual depende de la densidad del cristal. Existen algunos intentos de extender la teoría de Clausius-Mossotti para tomar en consideración la superficie del cristal. Mahan y Obermair<sup>2</sup> hallaron una expresión para la reflectividad de una red de dipolos puntuales sobre cuya superficie incide luz perpendicularmente, aunque supusieron incorrectamente que la longitud de onda de todos los modos propios de polarización del cristal es mucho mayor que la distancia entre átomos. Philpott<sup>3,4,5</sup> y Lehnen y Bruch<sup>6</sup> han logrado avances en el formalismo para el cálculo de las propiedades ópticas de estas redes, Mahan<sup>7</sup> y Lehnen y Bruch<sup>8</sup> calcularon las fuerzas imagen a distintas distancias de la superficie de estos cristales y Kar y Bagchi<sup>9</sup> calcularon la polarización cerca de la superficie y mostraron cómo difiere de la polarización del bulto. Sin embargo, no encontramos en la literatura ningún trabajo donde se evalúe la importancia que la modificación de los efectos de campo local en la cercanía de la superficie de un cristal tiene en las propiedades

ópticas de éste.

En la segunda parte de este trabajo utilizamos el modelo de una red semiinfinita de átomos polarizables puntuales para calcular la influencia que el campo local en la cercanía de la superficie tiene en las propiedades ópticas de un cristal. Primero calculamos la polarización como función de la distancia a la superficie. Después utilizamos ésta para calcular las conductividades superficiales necesarias para poder utilizar el método perturbativo mencionado arriba y con éste calcular la reflectancia. Obtuvimos que la reflectancia puede cambiar en más de una parte en mil al iluminar distintas caras de cristales cúbicos o al rotar algunas de estas caras alrededor de su normal. Esta dependencia de las propiedades ópticas en la orientación de cristales que son isotrópicos en su interior debe poder ser observada experimentalmente. De hecho, anisotropías de este tipo han sido observadas en monocristales metálicos<sup>20, 21, 4</sup>, para los cuales desafortunadamente el modelo que aquí utilizamos es muy inapropiado. También encontramos que existen regiones de frecuencia en las que la polarización no decae a su valor del bulto cerca de la superficie. Para estas frecuencias el método perturbativo se vuelve inaplicable. Desarrollamos un método más general para el cálculo de las propiedades ópticas de este modelo, con el cual obtuvimos la reflectancia en una región de frecuencias más amplia y verificamos los resultados del método perturbativo en su región de validez.

Para ir más allá del modelo de átomos polarizables puntuales en el cálculo de los efectos que las inhomogeneidades microscópicas



## 1 Introducción

tienen en las propiedades ópticas de cristales se requiere de un formalismo para obtener la respuesta dieléctrica macroscópica a partir de un modelo microscópico general. Los primeros pasos en este sentido fueron dados por Adler<sup>22</sup> y Wiser<sup>23</sup> quienes utilizaron la aproximación RPA<sup>24</sup> para obtener una expresión para la función dieléctrica microscópica de un cristal en términos de sus funciones de onda y de sus energías electrónicas, y después mostraron cómo usar dicha respuesta microscópica para calcular la parte longitudinal-longitudinal de la función dieléctrica macroscópica en el interior de cristales cúbicos. Por último mostraron cómo recuperar la expresión de Clausius-Mossotti en el límite en que la aproximación de amarre ultra-fuerte es válida. Desde entonces ha habido una multitud de cálculos de este tipo<sup>25, 26, 27, 28, 29</sup> y algunos trabajos con énfasis en cristales no cúbicos<sup>30</sup> y en la respuesta macroscópica transversal<sup>31</sup>. Hemos encontrado muy pocos trabajos en los que se considera la superficie del cristal. Algunos de éstos no consideran el efecto de campo local sino solamente la estructura de bandas en la superficie como son el de Beck y Dasgupta<sup>32</sup> quienes hallaron modificaciones en la relación de dispersión del plasmón de superficie en metales, y el de Ho, Harmon y Liu<sup>33</sup> quienes encontraron un estado de superficie que contribuye a la anisotropía observada en la electro-reflectancia de la cara (110) de metales nobles. Otros trabajos que sí incluyen el efecto de campo local son el de Johnson y Rimbey<sup>34</sup> quienes generalizaron el método SCIB a cristales, y el de Wu y Hanke<sup>35</sup> quienes calcularon la respuesta longitudinal macroscópica en la cercanía de una superficie cristalina en la aproximación de amarre fuerte.

## 1 Introducción

En la última parte de este trabajo desarrollamos un método para el cálculo de las propiedades ópticas de cristales a partir de su función dieléctrica microscópica. Para esto analizamos la forma que toma la respuesta microscópica, discutimos como definir a los campos macroscópicos y encontramos expresiones para la respuesta dieléctrica macroscópica tanto en el interior del cristal como cerca de la superficie. Las expresiones obtenidas son muy generales pues la única aproximación que realizamos fué la de suponer que las fluctuaciones microscópicas de el campo eléctrico son longitudinales<sup>00</sup>, lo cual se cumple, pues la distancia entre átomos del cristal es mucho menor que la longitud de onda de la luz. Por último indicamos cómo utilizar esta respuesta macroscópica en cálculos perturbativos como los desarrollados en la primera parte de este trabajo.

## 2 Teoría Perturbativa de la Impedancia Superficial

En este capítulo se resuelven las ecuaciones de Maxwell en forma perturbativa y se obtiene una expresión para la impedancia superficial de un sistema no-local tomando en cuenta el cambio en las funciones respuesta de éste cerca de su superficie. Una vez teniendo la impedancia superficial, definida como el cociente entre las componentes paralelas a la superficie del campo eléctrico y del campo magnético, se pueden calcular todas las propiedades ópticas del sistema utilizando fórmulas estándar.

### 2.1 Formalismo

Consideremos un sistema formado por un medio no especificado ocupando la región  $z > 0$  y vacío en la región  $z < 0$  y con simetría translacional en el plano  $x-y$ . En los capítulos 3 y 4 discutiremos el caso más realista de superficies cristalinas en las cuales esta simetría no existe pero que en cambio tienen una periodicidad a lo largo de la superficie. Las funciones respuesta son de la forma

$$\tilde{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') = \tilde{\epsilon}(z, z'; \vec{r}_\perp, -\vec{r}'_\perp; t-t') \quad (7)$$

donde  $\vec{r}_\perp$  es la proyección del vector de posición  $\vec{r}$  en el plano  $x-y$ . Utilizando el teorema de convolución podemos transformar la ecuación material

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{r}' \int dt' \tilde{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') \vec{E}(\vec{r}', t'), \quad (8)$$

para obtener

$$\vec{D}_{\vec{q}\omega}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz' \vec{e}_{\vec{q}\omega}(z, z') \vec{E}_{\vec{q}\omega}(z'), \quad (9)$$

donde  $\vec{D}_{\vec{q}\omega}(z)$ ,  $\vec{E}_{\vec{q}\omega}(z)$  y  $\vec{e}_{\vec{q}\omega}(z, z')$  son transformadas de Fourier respecto a  $\vec{r}_z$  y a  $t$  de los campos y de la respuesta definidas mediante

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)} \vec{E}_{\vec{q}\omega}(z) \quad (10)$$

y

$$\vec{e}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{i(\vec{q}\cdot(\vec{r} - \vec{r}') - \omega(t - t'))} \vec{e}_{\vec{q}\omega}(z, z'). \quad (11)$$

Como de aquí en adelante sólo trabajaremos con estas transformadas de Fourier, y para simplificar la notación, no haremos más mención explícita de la dependencia en el vector de onda  $\vec{q}$  y en la frecuencia  $\omega$  a menos que esta omisión pueda crear confusión.

Nuestro punto de partida para el cálculo de la impedancia superficial está en las ecuaciones de Maxwell en materiales no magnéticos, que en ausencia de fuentes externas son

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{1}{c} \vec{B} \quad (12)$$

y

$$\nabla \cdot \vec{B} = -\frac{1}{c} \vec{D}, \quad (13)$$

de donde eliminando  $\vec{B}$  obtenemos

$$\hat{A} \hat{E} = 0,$$

(14)

donde  $\nabla$  es la transformada de Fourier del operador nabla y tiene como componentes  $(iQ_x, iQ_y, \partial/\partial z)$ , el símbolo  $\hat{\phantom{A}}$  indica un operador lineal que es no-local en general, i.e.  $\hat{D} = \hat{C}\hat{E}$  es equivalente a la ecuación (9), y

$$\hat{A} = -\nabla \cdot \nabla + \frac{\mu^2}{c^2} \hat{C} \quad (15)$$

es un operador integro-diferencial dado que  $\hat{C}$  es un operador integral.

Estamos interesados en los efectos que la modificación de las funciones respuesta cerca de la superficie tiene en las propiedades ópticas del sistema. Por lo tanto resulta conveniente escribir al operador dieléctrico como la suma de un operador dieléctrico del "sustrato"  $\hat{\epsilon}^0$ , mas una pequeña perturbación  $\Delta\hat{\epsilon}$ , localizada cerca de la superficie en  $z \approx 0$ ,

$$\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}^0 + \Delta\hat{\epsilon}. \quad (16)$$

Más adelante, al discutir la aproximación de longitud de onda larga, diremos con precisión lo que entendemos por "localizada cerca de la superficie". Queremos enfatizar el que, fuera de cumplir con que la perturbación esté localizada cerca de la superficie, la elección de  $\hat{\epsilon}^0$  y de  $\Delta\hat{\epsilon}$  es arbitraria; podríamos escoger por ejemplo a  $\hat{\epsilon}^0$  como la respuesta de algún modelo conveniente del sistema y a  $\Delta\hat{\epsilon}$  como la diferencia entre la respuesta real y la respuesta modelo, o escoger a  $\hat{\epsilon}^0$  como la respuesta real del sistema y a  $\Delta\hat{\epsilon}$  como el cambio en

dicha respuesta cuando perturbamos físicamente al sistema. La Ec. (14) se convierte en

$$\hat{A}^0 \hat{E} = - \frac{4\pi i \omega}{c^2} \Delta \hat{J} = - \frac{\omega^2}{c^2} \Delta \hat{c} \hat{E} \quad (17)$$

en donde

$$\hat{A}^0 = -\nabla \cdot \nabla + \frac{\omega^2}{c^2} \hat{c}^0, \quad (18)$$

y  $\Delta \hat{J}$  es el exceso de corriente que fluye cerca de la superficie debido a la perturbación del operador dieléctrico. La ecuación íntegro-diferencial (17) se puede convertir en la ecuación integral

$$\hat{E} = \hat{E}^0 - \frac{\omega^2}{c^2} \hat{G} \Delta \hat{c} \hat{E}, \quad (19)$$

en donde  $\hat{G}$  es el operador de Green del sustrato que obedece<sup>27</sup>

$$\hat{A}^0 \hat{G} = \hat{1} \quad (20)$$

y la condición de radiación de Sommerfeld,<sup>28</sup> y  $\hat{E}^0$  es la solución de las ecuaciones de Maxwell no perturbadas,

$$\hat{A}^0 \hat{E}^0 = 0, \quad (21)$$

que decae o es saliente en  $z = e$ . Con la elección de estas condiciones de contorno, (19) representa el problema de una onda que incide desde el vacío sobre la superficie del sistema perturbado. Aquí y en adelante denotaremos con el símbolo  $\hat{1}$  al operador identidad actuando en el espacio adecuado; en este caso a la matriz unidad de 3x3 multiplicada por una delta de Dirac.

## 2 Teoría Perturbativa

Comparando la Ec. (20) con (17) y con las ecuaciones de Maxwell en presencia de fuentes obtenemos la siguiente interpretación para la función de Green:

$$E_{ik}(z, z') e^{i\vec{0} \cdot \vec{r}} = \quad (22)$$

La  $i$ -ésima componente del campo eléctrico en  $z$ , radiado por una placa infinitesimal en  $z'$  en la que fluye una corriente superficial externa  $j_k^{\text{ext}}(\vec{r})$

$$= i \frac{c^2}{4\pi\omega} \delta(z-z') e^{i\vec{0} \cdot \vec{r}} \text{ en la dirección } k, \text{ en presencia de un sistema descrito por la respuesta dieléctrica } \hat{\epsilon}_0.$$

En este momento es conveniente tratar por separado los casos de polarización P (paralela al plano de incidencia) y polarización S (normal al plano de incidencia). Vamos a resolver en detalle el caso de polarización P por ser el más complicado y el de más interés, y sólo daremos el resultado para el caso de polarización S. Escogemos el plano  $x-z$  como plano de incidencia (Fig. 1) de forma que el operador que aparece en (18) es

$$\hat{A}^0 = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \hat{\epsilon}_{xx}^0 & -iQ \frac{\partial}{\partial z} \\ -iQ \frac{\partial}{\partial z} & -Q^2 + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \hat{\epsilon}_{zz}^0 \end{bmatrix}, \quad (23)$$

donde supusimos que el tensor dieléctrico es diagonal, lo cual es una buena aproximación en la aproximación RPA para el modelo de jalea<sup>2D</sup> pues el momento asociado a la luz es mucho menor que el momento de Fermi. Sin embargo, en la sección 2.2 trataremos el caso más general de respuesta no diagonal ( $\epsilon_{xz}^0, \epsilon_{zx}^0, \epsilon_{xz}^0$  y/o  $\epsilon_{zx}^0 \neq 0$ ).

Para analizar la estructura analítica de  $\hat{B}$  recurrimos a la interpretación física dada en (22). Una corriente externa superficial  $j_z^{\text{ext}}(z) = i \frac{c^2}{4\pi\omega} \delta(z-z')$  en la dirección  $z$  produce una singularidad en la componente  $z$  del campo eléctrico, y por lo tanto  $D_{zz}(z, z')$  tiene una singularidad en  $z = z'$  que calculamos como sigue. Escribimos la ley de Gauss como

$$\nabla \cdot \hat{D} = \frac{4\pi i}{\omega} \nabla \cdot j^{\text{ext}} \quad (24)$$

donde usamos el hecho de que la carga externa se conserva,

$$\nabla \cdot j^{\text{ext}} = i\omega \rho^{\text{ext}}. \quad (25)$$

Integrando (24) respecto a  $z$  obtenemos la parte singular del desplazamiento,

$$D_z^{\text{sing}}(z) = \frac{c^2}{\omega^2} \delta(z-z'), \quad (26)$$

y la parte singular del campo eléctrico,



$$\hat{e}_{zz}^{\text{sing}}(z) = \frac{c^2}{\omega^2} (\hat{e}_{zz}^0)^{-1}(z, z'), \quad (27)$$

donde  $(\hat{e}_{zz}^0)^{-1}$  es el inverso de la componente  $zz$  del operador dieléctrico, definido mediante

$$(\hat{e}_{zz}^0)^{-1} (\hat{e}_{zz}^0) = \hat{1}. \quad (28)$$

De acuerdo a (22) escribimos

$$\hat{G}_{zz} = \hat{G}_{zz}^1 + \frac{c^2}{\omega^2} (\hat{e}_{zz}^0)^{-1}, \quad (29)$$

donde  $\hat{G}_{zz}^1$  es no singular en  $z = z'$ .

Usando (29) expresamos (19) en términos de  $E_x$  y  $D_z$ ,

$$E_x = E_x^0 - \frac{c^2}{\omega^2} \hat{G}_{xx} \Delta \hat{e}_{xx} E_x - \frac{c^2}{\omega^2} \hat{G}_{xz} \Delta \hat{e}_{zz} \hat{e}_{zz}^{-1} D_z, \quad (30)$$

$$\hat{e}_{zz}^{-1} D_z = (\hat{e}_{zz}^0)^{-1} D_z^0 - (\hat{e}_{zz}^0)^{-1} \Delta \hat{e}_{zz} \hat{e}_{zz}^{-1} D_z - \frac{c^2}{\omega^2} \hat{G}_{zx} \Delta \hat{e}_{xx} E_x - \frac{c^2}{\omega^2} \hat{G}_{zz}^1 \Delta \hat{e}_{zz} \hat{e}_{zz}^{-1} D_z, \quad (31)$$

donde escribimos  $E_z = \hat{e}_{zz}^{-1} D_z$ . Para simplificar (30) y (31) usamos las identidades

$$(\hat{e}_{zz}^0)^{-1} (\Delta \hat{e}_{zz}) = (\hat{e}_{zz}^0)^{-1} \hat{e}_{zz} - \hat{1} \quad (32)$$

y

$$\Delta \hat{e}_{zz} \hat{e}_{zz}^{-1} = -\hat{e}_{zz}^0 \Delta \hat{e}_{zz}^{-1}, \quad (33)$$

donde  $\Delta \hat{e}_{zz}^{-1} = \hat{e}_{zz}^{-1} - (\hat{e}_{zz}^0)^{-1}$ , y obtenemos

$$E_x = E_x^0 - \frac{u^2}{c^2} \hat{G}_{xx} \Delta \hat{\epsilon}_{xx} E_x + \frac{u^2}{c^2} \hat{G}_{xz} \hat{\epsilon}_{zz}^{-1} \Delta \hat{\epsilon}_{zz}^{-1} D_z \quad (34)$$

y

$$D_z = D_z^0 - \frac{u^2}{c^2} \hat{\epsilon}_{zz} \hat{G}_{zx} \Delta \hat{\epsilon}_{xx} E_x + \frac{u^2}{c^2} \hat{\epsilon}_{zz} \hat{G}_{zz} \hat{\epsilon}_{zz}^{-1} \Delta \hat{\epsilon}_{zz}^{-1} D_z . \quad (35)$$

La ventaja de haber pasado de la ecuación (19) a las ecuaciones (34) y (35) es que (19) involucra la componente normal a la superficie del campo eléctrico,  $E_z$ , que es una función que varía violentamente con  $z$  en la vecindad de la superficie debido a la acumulación de carga en ésta, mientras que (34) y (35) están escritas en términos exclusivamente de los campos  $E_x$  y  $D_z$ , los cuales tienen una escala de variación del orden de la longitud de onda en el vacío, como se aprecia de las ecuaciones de Faraday y de Gauss,

$$\frac{\partial}{\partial z} E_x = i \frac{u}{c} B_y + i Q E_z, \quad (36)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} D_z = -i Q D_x. \quad (37)$$

Por ejemplo, es bien sabido que  $E_x$  y  $D_z$  son continuos a través de la interfase entre dos medios locales, mientras que  $E_z$  es discontinuo. Lo anterior sugiere el uso de la aproximación de longitud de onda larga que discutiremos a continuación, para obtener la impedancia superficial del sistema a partir de (34) y (35).

Escribiendo las Ecs. (34) y (35) en detalle encontramos términos como

$$I(z) = \int dz' dz'' dz''' \epsilon_{ZZ}^0(z, z') \theta_{ZZ}^1(z', z'') \epsilon_{ZZ}^0(z'', z''') = \Delta \epsilon_{ZZ}^{-1}(z'', z''') D_Z(z'''), \quad (38)$$

que proviene del tercer término del lado derecho de (35). Vamos a aproximar (38) en dos pasos.

Primero suponemos que  $D_Z(z''')$  varía muy poco en el rango de no localidad de  $\Delta \epsilon_{ZZ}^{-1}$ , es decir,  $D_Z(z''') \approx D_Z(z'')$  para todos los valores de  $z'''$  tales que  $\Delta \epsilon_{ZZ}^{-1}(z'', z''')$  es apreciablemente distinto de 0. Entonces podemos sacar a  $D_Z$  de la integral sobre  $z'''$  y escribir (38) como

$$I(z) = \int dz' dz'' \epsilon_{ZZ}^0(z, z') \theta_{ZZ}^1(z', z'') \epsilon_{ZZ}^0(z'', z'') = \langle \Delta \epsilon_{ZZ}^{-1}(z'') \rangle D_Z(z''), \quad (39)$$

donde definimos

$$\langle \Delta \epsilon_{ZZ}^{-1}(z'') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dz''' \Delta \epsilon_{ZZ}^{-1}(z'', z'''). \quad (40)$$

Ahora suponemos que  $\langle \Delta \epsilon_{ZZ}^{-1}(z'') \rangle$  es una función localizada cerca de la superficie en una región muy pequeña comparada con la escala de variación de  $D_Z$ , de forma que podemos escribir (39) como

$$I(z) = \int dz' dz'' \epsilon_{ZZ}^0(z, z') \theta_{ZZ}^1(z', z'') \epsilon_{ZZ}^0(z'', z'') = \langle\langle \Delta \epsilon_{ZZ}^{-1} \rangle\rangle D_Z(z''), \quad (41)$$

donde

$$\langle\langle \Delta \epsilon_{ZZ}^{-1} \rangle\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dz''' = \int_{-\infty}^{\infty} dz'' \int_{-\infty}^{\infty} dz'''' \epsilon_{ZZ}^{-1}(z'', z'''), \quad (42)$$

## 2 Teoría Perturbativa

y  $z^0$  es cualquier posición cercana a la superficie. La validez de las dos suposiciones anteriores depende de la elección adecuada de  $\hat{e}^0$  en (16), la que por lo demás es arbitraria.

Si nuestra aproximación es consistente, los resultados no deben ser sensibles a la elección de  $z^0$ , por lo que podemos escoger  $z^0 = 0^-$ , justo afuera del medio y en el vacío. Para evaluar la impedancia superficial sólo necesitamos el valor de los campos en el vacío, por lo que, poniendo  $z < 0$  y usando el hecho de que en el vacío  $\epsilon_{zz}^0(z, z') = \delta(z-z')$  realizamos las integrales sobre  $z'$  y  $z^0$  en (41) para obtener

$$I(z) = \hat{G}_{zz}^1(z, 0^-) \langle\langle \Delta \epsilon_{zz}^{-1} \rangle\rangle D_z(0^-); \quad z < 0. \quad (43)$$

Evaluando de la misma forma los demás términos de las Ecs. (34) y (35) obtenemos finalmente, para  $z < 0$ ,

$$E_x(z) = E_x^0(z) - \frac{\mu_0^2}{\epsilon_0^2} \hat{G}_{xx}(z, 0^-) \langle\langle \Delta \epsilon_{xx} \rangle\rangle E_x(0^-) + \frac{\mu_0^2}{\epsilon_0^2} \hat{G}_{xz}(z, 0^-) \langle\langle \Delta \epsilon_{zz}^{-1} \rangle\rangle D_z(0^-), \quad (44)$$

$$D_z(z) = D_z^0(z) - \frac{\mu_0^2}{\epsilon_0^2} \hat{G}_{zx}(z, 0^-) \langle\langle \Delta \epsilon_{xx} \rangle\rangle E_x(0^-) + \frac{\mu_0^2}{\epsilon_0^2} \hat{G}_{zz}^1(z, 0^-) \langle\langle \Delta \epsilon_{zz}^{-1} \rangle\rangle D_z(0^-). \quad (45)$$

Para pasar de (34) y (35) a (44) y (45), en particular al pasar de las ecuaciones correspondientes a (39) a las ecuaciones correspondientes a (41), además de suponer que los campos  $E_x$  y  $D_z$  varían lentamente, supusimos implícitamente que las funciones de la posición que representan a los operadores  $\hat{e}_{zz}^0 \hat{G}_{zz}^1 \hat{e}_{zz}^0$ ,  $\hat{e}_{zz}^0 \hat{G}_{zx}$ ,  $\hat{G}_{xz} \hat{e}_{zz}^0$ , y a  $\hat{G}_{xx}$  también varían lentamente, lo cual no es obvio ya que  $\hat{e}^0$

## 2 Teoría Perturbativa

puede tener variaciones abruptas cerca de la superficie. En lugar de demostrar la validez de esta suposición en general, vamos a hacerla plausible analizando un caso que consideramos extremo, i.e. el de un sistema local con una interfase abrupta descrito por la función dieléctrica  $\epsilon^0(z, z') = \langle \epsilon^0(z) \rangle \delta(z-z')$ , donde  $\langle \epsilon^0(z) \rangle$  es constante tanto afuera como adentro del medio, y tiene una discontinuidad en  $z = 0$ . Lo que debemos mostrar es que  $\langle \epsilon_{zz}^0(z) \rangle \Theta_{zz}^i(z, z') \langle \epsilon_{zz}^0(z') \rangle$ ,  $\langle \epsilon_{zz}^0(z) \rangle \Theta_{zx}(z, z')$ ,  $\Theta_{xz}(z, z') \langle \epsilon_{zz}^0(z') \rangle$  y  $\Theta_{xx}(z, z')$  son funciones continuas de  $z'$ . La función de Green para este sustrato se conoce explícitamente<sup>20, 21, 22, 24</sup>. Cuando  $z \neq z'$ ,  $\Theta_{zz}^i(z, z') = \Theta_{zz}(z, z')$ , la Ec. (20) es homogénea y la función de Green es proporcional a

$$\Theta_{ij}(z, z') = u_i(z) v_j(z') \Theta(z-z') + v_i(z) u_j(z') \Theta(z'-z), \quad (46)$$

donde  $\vec{u}$  y  $\vec{v}$  son soluciones de las ecuaciones de Maxwell para el campo eléctrico del sistema no perturbado salientes en  $z = 0$  y en  $z = -\infty$  respectivamente, y  $\Theta$  es la función escalón unitario ( $\Theta(z) = 1$  ( $0$ ) si  $z > 0$  ( $z < 0$ )). Si  $z' \neq 0$   $\vec{u}(z')$  y  $\vec{v}(z')$  varían lentamente; en  $z' = 0$   $u_x(z')$  y  $v_x(z')$  son continuas pues la componente paralela a la interfase del campo eléctrico es continua, y  $u_z(z') \langle \epsilon_{zz}^0(z') \rangle$  y  $v_z(z') \langle \epsilon_{zz}^0(z') \rangle$  son continuas pues la componente normal a la interfase del desplazamiento es continua. Por lo tanto  $\Theta_{ix}(z, z')$  y  $\Theta_{iz}(z, z') \langle \epsilon_{zz}^0(z') \rangle$  ( $i = x$  o  $z$ ) son funciones que varían lentamente con  $z'$  cuando  $z \neq z'$ . Un análisis similar muestra que  $\Theta_{xi}(z, z')$  y  $\langle \epsilon_{zz}^0(z) \rangle \Theta_{zi}(z, z')$  son funciones que varían lentamente con  $z$ . Cuando  $z = z'$ ,  $\Theta_{xz}(z, z')$  y  $\Theta_{zx}(z, z')$  son discontinuas y  $\Theta_{zz}(z, z')$  tiene una

## 2 Teoría Perturbativa

singularidad de tipo delta de Dirac, de forma que nuestras aproximaciones son válidas cuando  $z$  se halla en una región donde  $\langle \Delta \epsilon_{xx}(z) \rangle$  y  $\langle \Delta \epsilon_{zz}^{-1}(z) \rangle$  son 0, por ejemplo, en la región  $z < 0$ .

Notamos en (44) y (45) que sólo necesitamos la función de Green para  $z$  y  $z'$  en el vacío. Ésta puede evaluarse fácilmente partiendo de su interpretación (22) calculando el campo eléctrico radiado hacia el vacío por una placa infinitesimal colocada justo afuera de un medio caracterizado por la función dieléctrica  $\hat{\epsilon}^0$  y la impedancia superficial  $Z_0^p$ , y en la cual circula una corriente superficial  $\vec{j}(x, z) = \hat{I}_s(z-0^-) e^{iQx}$  (ver figura 2). Resolvemos este problema utilizando métodos elementales de electromagnetismo clásico.

Primero notamos que, en general, las componentes paralelas a la placa tanto del campo eléctrico como del campo magnético son discontinuas en ésta pues hay una singularidad de tipo delta de Dirac en la componente normal del campo eléctrico y en la componente paralela de la corriente eléctrica. La singularidad de  $E_z$  se obtiene de la misma forma que obtuvimos la  $E_c$ . (26),

$$E_z^{\text{sing}}(x, z) = - \frac{4\pi i}{\omega} I_s(z-0^-) e^{iQx}, \quad (47)$$

de forma que integrando la ecuación de Faraday en un pequeño rectángulo que atraviese la placa (ver Fig. 3) y tomando el límite en que los lados del rectángulo tienden a cero obtenemos

$$E_x^D - E_x^I = \frac{4\pi Q}{c} i_z, \quad (48)$$

donde  $E_x^D$  y  $E_x^I$  son los campos justo a la derecha y a la izquierda de la placa. Similarmente, integrando la ley de Ampere obtenemos

$$B_y^D - B_y^I = -\frac{4\pi}{c} i_x. \quad (49)$$

Ahora usamos la definición de impedancia superficial del sustrato<sup>23</sup>

$Z_p^D = \frac{E_x^D}{B_y^D}$  y del vacío  $Z_p^I = \cos \theta = -\frac{E_x^I}{B_y^I}$ , donde  $\theta$  es el ángulo con el cual se emite la radiación y el signo '-' aparece porque el campo radiado se mueve hacia la izquierda, para eliminar  $E_x^D$  y  $B_y^D$  de las ecuaciones (48) y (49) y obtener el campo radiado en  $z < 0$ ,

$$E_x(z) = -Z_p^I B_y^I e^{-iqz}, \quad (50)$$

$$E_z(z) = -\frac{Q}{c} B_y^I e^{-iqz}, \quad (51)$$

donde

$$B_y^I = \frac{\frac{4\pi Q}{c} i_z + \frac{4\pi Z_p^D}{c} i_x}{Z_p^I + Z_p^D}, \quad (52)$$

y donde  $q$  ( $-q$ ) es la componente  $z$  del vector de onda de una onda que se propaga o decae hacia la derecha (izquierda) en el vacío,

$$q^2 = \frac{k^2}{c^2} - Q^2 \quad (53)$$

con

$$\text{Im}(q) > 0 \text{ o } \text{Im}(q) = 0 \text{ y } \text{Re}(q) \geq 0. \quad (54)$$

Finalmente, usando (22), expresamos  $\vec{B}(z, 0^-)$  en el vacío en términos

únicamente de la impedancia superficial  $Z_p^0$ , y sin hacer referencia a ningún modelo específico para el sustrato no perturbado:

$$E_{xx}(z, 0^-) = -i \frac{c}{\omega} \frac{Z_p^0 Z_p^0}{(Z_p^0 + Z_p^0)} e^{-iqz}, \quad (55)$$

$$E_{xz}(z, 0^-) = -i \frac{Qc^2}{\omega^2} \frac{Z_p^0}{Z_p^0 + Z_p^0} e^{-iqz}, \quad (56)$$

$$E_{zx}(z, 0^-) = -i \frac{Qc^2}{\omega^2} \frac{Z_p^0}{Z_p^0 + Z_p^0} e^{-iqz}, \quad (57)$$

$$E_{zz}(z, 0^-) = -i \frac{Q^2 c^2}{\omega^3} \frac{1}{Z_p^0 + Z_p^0} e^{-iqz}; \quad z < 0. \quad (58)$$

Combinando las Ecs. (55) - (58) con las Ecs. (44) y (45), y tomando el límite  $z \rightarrow 0^-$  obtenemos un par de ecuaciones algebraicas para  $E_x(0^-)$  y  $D_z(0^-)$ ,

$$E_x(0^-) = E_x^0(0^-) - \frac{4\pi Z_p^0}{Z_p^0 + Z_p^0} \left\{ Z_p^0 \frac{\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle}{c} E_x(0^-) + \frac{Qc}{\omega} \frac{\langle\langle \Delta s_{zz} \rangle\rangle}{c} D_z(0^-) \right\}, \quad (59)$$

$$D_z(0^-) = D_z^0(0^-) - \frac{4\pi \frac{Qc}{\omega}}{Z_p^0 + Z_p^0} \left\{ Z_p^0 \frac{\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle}{c} E_x(0^-) + \frac{Qc}{\omega} \frac{\langle\langle \Delta s_{zz} \rangle\rangle}{c} D_z(0^-) \right\}, \quad (60)$$

que reescribimos como

$$Z_p = Z_p^0 \frac{B_y^0(0^-)}{B_y(0^-)} - \frac{4\pi}{c} \frac{Z_p^0}{Z_p^0 + Z_p^0} \left\{ Z_p^0 Z_p \frac{\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle}{c} - \frac{Q^2 c^2}{\omega^2} \langle\langle \Delta s_{zz} \rangle\rangle \right\}, \quad (61)$$

$$1 = \frac{B_y^0(0^-)}{B_y(0^-)} + \frac{4\pi}{c} \frac{1}{Z_p^0 + Z_p^0} \left\{ Z_p^0 Z_p \frac{\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle}{c} - \frac{Q^2 c^2}{\omega^2} \langle\langle \Delta s_{zz} \rangle\rangle \right\}, \quad (62)$$

donde usamos la ecuación de Maxwell (13),



$$D_z = - \frac{Qc}{\omega} B_y, \quad (63)$$

y las definiciones de impedancia superficial de los sistemas perturbado y no perturbado,

$$E_x(0-) = Z_p B_y(0-), \quad (64)$$

$$E_x^0(0-) = Z_p^0 B_y^0(0-), \quad (65)$$

y además introdujimos las conductividades  $\hat{\sigma}$  y  $\hat{\sigma}^{-1}$  definidas como las respuestas corriente eléctrica - campo eléctrico y corriente eléctrica - desplazamiento eléctrico respectivamente,

$$\hat{j} = \hat{\sigma} \hat{E} = \hat{\sigma} \hat{D}, \quad (66)$$

y dadas en términos de la respuesta dieléctrica como

$$\hat{\epsilon} = \hat{1} + \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma}, \quad (67)$$

$$\hat{\epsilon}^{-1} = \hat{1} - \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma}. \quad (68)$$

El último paso de nuestra deducción consiste en eliminar a  $\frac{B_y^0(0-)}{B_y(0-)}$  de las Ecs. (61) y (62) para obtener la impedancia superficial del sistema,  $Z_p$ , que toma una forma muy simple

$$Z_p = \frac{Z_p^0 + \frac{4\pi Q^2 c}{\omega^2} \langle\langle \Delta \epsilon_{zz} \rangle\rangle}{1 + \frac{4\pi}{c} Z_p^0 \langle\langle \Delta \sigma_{xx} \rangle\rangle} \quad (69)$$

La impedancia superficial para el caso de polarización S,  $Z_s$ , se obtiene en forma análoga y es

## 2 Teoría Perturbativa

$$Z_s = \frac{Z_p^0}{1 + \frac{4\pi}{c} Z_p^0 \langle \Delta\sigma_{yy} \rangle} \quad (70)$$

Vamos a ilustrar el uso de estos resultados calculando  $Z_p$  para un sistema muy simple: un sustrato semiinfinito con una función dieléctrica local  $\epsilon_m$  sobre el que depositamos una película delgada de espesor  $d$  con una función dieléctrica local  $\epsilon_p$ . La impedancia superficial del sustrato es  $Z_p^0 = kc/\epsilon_m\omega$ , donde  $k = \sqrt{(\epsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} - Q^2)}$  es el vector de onda en su interior. Los cambios en la función dieléctrica y en la función dieléctrica inversa son  $\langle \Delta\epsilon(z) \rangle = \epsilon_p - \epsilon_m$  y  $\langle \Delta\epsilon^{-1}(z) \rangle = 1/\epsilon_p - 1/\epsilon_m$  respectivamente para  $0 \leq z \leq d$ , por lo que utilizando las ecs. (67) y (68) obtenemos  $\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle = (\epsilon_p - \epsilon_m)\omega d/4\pi i$  y  $\langle \Delta\sigma_{zz} \rangle = -(1/\epsilon_p - 1/\epsilon_m)\omega d/4\pi i$ . Finalmente utilizamos (69) para calcular la impedancia superficial de este sistema particular, la cual resulta ser

$$Z_p = \frac{\frac{kc}{\omega} - i \frac{Qc}{\omega} \left[1 - \frac{\epsilon_m}{\epsilon_p}\right] Qd}{\epsilon_m - i (\epsilon_p - \epsilon_m) kd}$$

## 2.2 Caso de respuesta no diagonal

En esta sección vamos a generalizar los resultados de la sección anterior al caso en que la respuesta es no diagonal. Las ecuaciones (17) - (21) siguen siendo válidas, aunque ahora la relación entre  $E_x$  y  $D_z$  está dada por

$$E_z = \hat{e}_{zz}^{-1} D_z - \hat{e}_{zx}^{-1} \hat{e}_{zx} E_x, \quad (71)$$

pues definimos  $\hat{e}_{zz}^{-1}$  como el inverso de  $\hat{e}_{zz}$  y no como la componente zz del inverso de  $\hat{e}$ . Entonces la Ec. (19) da, en lugar de (30) y (31),

$$\begin{aligned} E_x = E_x^0 - \frac{U_x}{c^2} \left\{ (\hat{G}_{xx}) [\Delta \hat{e}_{xx} - \Delta \hat{e}_{xz} \hat{e}_{zz}^{-1} \hat{e}_{zx}] + \right. \\ \left. (\hat{G}_{xz} \hat{e}_{zz}^0) [(\hat{e}_{zz}^0)^{-1} \Delta \hat{e}_{zx} + \Delta \hat{e}_{zz}^{-1} \hat{e}_{zx}] \right\} E_x - \\ \frac{U_x}{c^2} \left\{ (\hat{G}_{xx}) [\Delta \hat{e}_{xz} \hat{e}_{zz}^{-1}] - \right. \\ \left. (\hat{G}_{xz} \hat{e}_{zz}^0) [\Delta \hat{e}_{zz}^{-1}] \right\} D_z, \quad (72) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_z = D_z^0 + \hat{e}_{zx}^0 (E_x - E_x^0) - \\ \frac{U_x}{c^2} \left\{ (\hat{e}_{zz}^0 \hat{G}_{zx}) [\Delta \hat{e}_{xx} - \Delta \hat{e}_{xz} \hat{e}_{zz}^{-1} \hat{e}_{zx}] + \right. \\ \left. (\hat{e}_{zz}^0 \hat{G}_{zz} \hat{e}_{zz}^0) [(\hat{e}_{zz}^0)^{-1} \Delta \hat{e}_{zx} + \Delta \hat{e}_{zz}^{-1} \hat{e}_{zx}] \right\} E_x - \\ \frac{U_x}{c^2} \left\{ (\hat{e}_{zz}^0 \hat{G}_{zx}) [\Delta \hat{e}_{xz} \hat{e}_{zz}^{-1}] - \right. \\ \left. (\hat{e}_{zz}^0 \hat{G}_{zz} \hat{e}_{zz}^0) [\Delta \hat{e}_{zz}^{-1}] \right\} D_z, \quad (73) \end{aligned}$$

donde insertamos varios factores de  $\hat{1} = \hat{e}_{zz}^0 (\hat{e}_{zz}^0)^{-1}$  y usamos varias veces la identidad (33). Los operadores que aparecen entre paréntesis redondos '(' y ')' en las ecuaciones (72) y (73) están

## 2 Teoría Perturbativa

representados por funciones de la posición que varían lentamente, como ya fué discutido en la sección 2.1, mientras que los operadores entre paréntesis cuadrados '[' y ']' decaen rápidamente cuando su argumento se aleja de la superficie. Entonces podemos aproximar (72) y (73) de la misma manera en que aproximamos (34) y (35) para obtener, en analogía con (44) y (45),

$$\begin{aligned}
 E_x(z) = & E_x^0(z) - \frac{u^2}{c^2} \left\{ \theta_{xx}(z, 0-) [\langle\langle \Delta e_{xx} \rangle\rangle - \langle\langle \Delta e_{xz} e_{zz}^{-1} e_{zx} \rangle\rangle] + \right. \\
 & \left. \theta_{xz}(z, 0-) [\langle\langle (e_{zz}^0)^{-1} \Delta e_{zx} \rangle\rangle + \langle\langle \Delta e_{zz}^{-1} e_{zx} \rangle\rangle] \right\} E_x(0-) - \\
 & \frac{u^2}{c^2} \left\{ \theta_{xx}(z, 0-) \langle\langle \Delta e_{xz} e_{zz}^{-1} \rangle\rangle - \right. \\
 & \left. \theta_{xz}(z, 0-) \langle\langle \Delta e_{zz}^{-1} \rangle\rangle \right\} D_z(0-), \quad (74)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 D_z(z) = & D_z^0(z) - \frac{u^2}{c^2} \left\{ \theta_{zx}(z, 0-) [\langle\langle \Delta e_{xx} \rangle\rangle - \langle\langle \Delta e_{xz} e_{zz}^{-1} e_{zx} \rangle\rangle] + \right. \\
 & \left. \theta_{zz}^1(z, 0-) [\langle\langle (e_{zz}^0)^{-1} \Delta e_{zx} \rangle\rangle + \langle\langle \Delta e_{zz}^{-1} e_{zx} \rangle\rangle] \right\} E_x(0-) - \\
 & \frac{u^2}{c^2} \left\{ \theta_{zx}(z, 0-) \langle\langle \Delta e_{xz} e_{zz}^{-1} \rangle\rangle - \right. \\
 & \left. \theta_{zz}^1(z, 0-) \langle\langle \Delta e_{zz}^{-1} \rangle\rangle \right\} D_z(0-), \quad (75)
 \end{aligned}$$

cuando  $z < 0$ .

Las expresiones (55)-(58) para la función de Green siguen siendo válidas, de modo que podemos proceder como en la sección 2.1, es decir, tomar el límite  $z \rightarrow 0^-$  en las Ecs. (74) y (75) y reescribirlas en términos de la impedancia superficial para obtener

$$Z_p = \quad (76)$$

$$\frac{Z_p^0 \frac{Q}{u} \left( i \frac{u}{c} \langle\langle \Delta e_{xz} e_{zz}^{-1} \rangle\rangle Z_p^0 - iQ \langle\langle \Delta e_{zz}^{-1} \rangle\rangle \right)}{i - i \frac{u}{c} (\langle\langle \Delta e_{xx} \rangle\rangle - \langle\langle \Delta e_{xz} e_{zz}^{-1} e_{zx} \rangle\rangle) Z_p^0 - iQ (\langle\langle (e_{zz}^0)^{-1} \Delta e_{zx} \rangle\rangle + \langle\langle \Delta e_{zz}^{-1} e_{zx} \rangle\rangle)}$$

## 2.3 Deducción simplificada

En esta sección mostraremos una deducción simplificada y muy intuitiva de la Ec. (69). Como en la aproximación de longitud de onda larga suponemos que el tamaño de la región superficial es muy pequeño comparado con la longitud de onda de la luz incidente, los resultados no deberían depender de los detalles de cómo se distribuye en esta región superficial el exceso de corriente  $\Delta \vec{j}$  que aparece en el lado derecho de la Ec. (17), sino que deberían depender únicamente de la corriente superficial total

$$\vec{I} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \Delta \vec{j}(z). \quad (77)$$

Esto sugiere un modelo muy simple para calcular la impedancia superficial del sistema. El modelo consiste del sustrato no perturbado, caracterizado por su impedancia superficial  $Z_0^p$ , con una placa infinitesimal sobre su superficie en la cual circula una corriente superficial total dada por (77). Como  $\Delta \vec{j} = \Delta \hat{\sigma} \vec{E} = \Delta \hat{s} \vec{D}$  y  $E_x$  y  $D_z$  varían lentamente, podemos escribir la corriente superficial en términos de los campos como

$$i_x = \langle\langle \Delta \sigma_{xx} \rangle\rangle E_x(0), \quad (78)$$

$$i_z = \langle\langle \Delta s_{zz} \rangle\rangle D_z(0). \quad (79)$$

Estas últimas ecuaciones, tal y como están escritas, son ambiguas pues en general  $E_x$  y  $D_z$  son discontinuas alrededor de una corriente superficial, y por lo tanto  $E_x(0)$  y  $D_z(0)$  no están bien definidos. Podríamos, por ejemplo, definir  $E_x(0)$  como el campo justo a la izquierda de la placa,  $E_x^I$ , justo a la derecha,  $E_x^D$ , o el promedio,

$\frac{1}{2}(E_x^I + E_x^D)$ . Este tipo de ambigüedades ha aparecido previamente en la literatura en algunos modelos simples de rugosidad superficial<sup>73,74,75,76</sup>. Nosotros decidimos evaluar los campos del lado izquierdo de la placa pues de este modo obtendremos exactamente la misma expresión analítica que obtuvimos en la sección 2.1 para la impedancia superficial. Sin embargo queremos hacer notar que aunque las distintas elecciones de  $E_x(0)$  y  $D_z(0)$  conducen a expresiones analíticas distintas, los resultados al evaluar éstas numéricamente serán iguales mientras la aproximación de longitud de onda larga sea válida.

Las condiciones de frontera que obedecen los campos en la posición de la placa están dadas en (48) y (49). Usando (78) y (79) y las definiciones de impedancia superficial, que en este caso son

$$E_x^I = Z_p B_y^I, \quad (80)$$

y

$$E_x^D = Z_p^0 B_y^D, \quad (81)$$

las reescribimos como

$$-1 + \frac{B_y^I}{B_y^D} = \frac{4\pi}{c} \langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle Z_p \frac{B_y^I}{B_y^D}, \quad (82)$$

y

$$Z_p^0 - Z_p \frac{B_y^I}{B_y^D} = -\frac{4\pi Q^2 c}{\omega^2} \langle\langle \Delta\epsilon_{zz} \rangle\rangle \frac{B_y^I}{B_y^D}, \quad (83)$$

que se resuelven para obtener (69) fácilmente.

## 2.4 Aplicaciones

Teniendo la impedancia superficial del sistema podemos calcular sus propiedades ópticas utilizando fórmulas estándar<sup>20</sup>. En ésta sección vamos a mostrar ésto calculando la amplitud de reflexión para luz con polarización P, y la relación de dispersión del plasmón de superficie.

## Amplitud de reflexión

La amplitud de reflexión se puede obtener fácilmente como sigue. En el vacío ( $z < 0$ ) el campo electromagnético es una superposición de un campo incidente,  $E^i$ ,  $B^i$ , con vector de onda  $q$ , y una onda reflejada  $E^r$ ,  $B^r$ , con vector de onda  $-q$ , que obedecen

$$Z_p = \frac{E_x^i}{B_y^i} = - \frac{E_x^r}{B_y^r} = \cos \theta = \frac{q \cdot c}{\omega} \quad (84)$$

donde  $q$  está dado por las Ecs. (53) y (54). Además, por definición

$$Z_p = \frac{E_x^i + E_x^r}{B_y^i + B_y^r} \quad (85)$$

que junto con (84) nos permite despejar la amplitud de reflexión

$$r_p = \frac{B_y^r}{B_y^i} \quad (86)$$

para obtener el conocido resultado

$$r_p = \frac{Z_p - Z_0}{Z_p + Z_0} \quad (87)$$

## 2 Teoría Perturbativa

que como vemos es completamente general y no depende de si el sistema es local o no. Análogamente, la amplitud de reflexión de el sistema no perturbado está dada por

$$r_p^0 = \frac{Z_p^v - Z_p^o}{Z_p^v + Z_p^o} \quad (88)$$

Para una respuesta diagonal sustituimos (69) y (88) en (87) para obtener después de un álgebra sencilla el cambio relativo en la amplitud de reflexión

$$\frac{r_p}{r_p^0} - 1 = - \frac{8\pi Z_p^v}{(Z_p^v)^2 - (Z_p^o)^2} \left[ \frac{Q^2 c}{\omega^2} \langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{zz} \rangle\rangle - \frac{(Z_p^o)^2}{c} \langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{xx} \rangle\rangle \right], \quad (89)$$

donde hemos definido

$$\langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{xx} \rangle\rangle = I_x \langle\langle \Delta \sigma_{xx} \rangle\rangle, \quad (90)$$

$$\langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{zz} \rangle\rangle = I_z \langle\langle \Delta \sigma_{zz} \rangle\rangle, \quad (91)$$

donde

$$I_x = \left[ 1 + \frac{4\pi Q^2 c^2}{c \omega^2} \frac{\langle\langle \Delta \sigma_{zz} \rangle\rangle}{Z_p^o} \right] / \Delta, \quad (92)$$

$$I_z = \left[ 1 + \frac{4\pi}{c} Z_p^o \langle\langle \Delta \sigma_{xx} \rangle\rangle \right] / \Delta, \quad (93)$$

y

$$\Delta = 1 + 2\pi(1+r_p^0) \left[ \frac{Z_p^o}{c} \langle\langle \Delta \sigma_{xx} \rangle\rangle + \frac{Q^2 c}{Z_p^v \omega^2} \langle\langle \Delta \sigma_{zz} \rangle\rangle \right]. \quad (94)$$

Queremos hacer notar que de haber hecho la primera aproximación de Born<sup>77</sup> para resolver (34) y (35), lo cual equivale a poner  $E_x^o(0^-)$  y



## 2 Teoría Perturbativa

$D_z^0(0^-)$  en lugar de  $E_x(0^-)$  y  $D_z(0^-)$  en el miembro derecho de las ecuaciones (44), (45), (59) y (60), hubiéramos obtenido la misma expresión (89) para la amplitud de reflexión, pero ahora con  $I_x = I_z = 1$ . Es decir, el que en la Ec. (89) aparezcan  $\langle\langle\Delta\tilde{\sigma}_{xx}\rangle\rangle$  y  $\langle\langle\Delta\tilde{\sigma}_{zz}\rangle\rangle$  en lugar de  $\langle\langle\Delta\sigma_{xx}\rangle\rangle$  y  $\langle\langle\Delta\sigma_{zz}\rangle\rangle$  se debe a que en nuestro cálculo tomamos en cuenta en forma autoconsistente que el campo electromagnético en la región superficial se ve modificado por la perturbación de las funciones respuesta en esta misma región superficial. Como veremos adelante, el haber tomado en cuenta dicha modificación en forma autoconsistente es de importancia en el cálculo de la relación de dispersión del plasmón de superficie. También notamos que en la región superficial la razón entre los campos perturbados y los no perturbados, si la onda incidente es la misma en ambos casos, es

$$E_x(0^-) = I_x E_x^0(0^-), \quad D_z(0^-) = I_z D_z^0(0^-), \quad (95)$$

por lo que la corriente superficial total dada por (78) y (79) también está dada por

$$i_x = \langle\langle\Delta\tilde{\sigma}_{xx}\rangle\rangle E_x^0(0), \quad (96)$$

$$i_z = \langle\langle\Delta\tilde{\sigma}_{zz}\rangle\rangle D_z^0(0). \quad (97)$$

Entonces las conductividades superficiales renormalizadas  $\langle\langle\Delta\tilde{\sigma}_{xx}\rangle\rangle$  y  $\langle\langle\Delta\tilde{\sigma}_{zz}\rangle\rangle$  caracterizan la respuesta de la región superficial a los campos no perturbados<sup>20</sup>.

A partir de (89) podemos calcular fácilmente la reflectancia

diferencial  $\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{(|r_p|^2 - |r_p^0|^2)}{|r_p^0|^2}$  entre los sistemas perturbado y

no perturbado, que a primer orden en  $\langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{xx} \rangle\rangle$  y  $\langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{zz} \rangle\rangle$  es

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = -16\pi \operatorname{Re} \left\{ \frac{Z_p^{\sim}}{(Z_p^{\sim})^2 - (Z_p^0)^2} \left[ \frac{Q^2}{\omega^2 \epsilon} \langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{zz} \rangle\rangle - \frac{(Z_p^0)^2}{\epsilon} \langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{xx} \rangle\rangle \right] \right\}. \quad (98)$$

Este resultado puede ser aplicado al análisis de experimentos en electroreflectancia utilizando luz con polarización P. En este caso  $Z_p^0$  sería la impedancia superficial del metal en la ausencia de campos electrostáticos, y  $\langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{xx} \rangle\rangle$  y  $\langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{zz} \rangle\rangle$  caracterizarían el cambio que un campo electrostático intenso normal a la superficie del metal produce en las funciones respuesta cerca de ésta. También se puede aplicar al análisis del cambio en la reflectancia de un metal debido a la presencia de adsorbatos en su superficie. Por último, el resultado anterior puede ser utilizado en cálculos de reflectancia que tomen en cuenta en forma perturbativa la variación espacial de las funciones respuesta que existe cerca de cualquier superficie.

### Modos de superficie

Ahora vamos a considerar la relación de dispersión del plasmón (o plasmón-polaritón) de superficie. Éste es un modo normal del sistema que se propaga a lo largo de la superficie y cuyos campos electromagnéticos decaen lejos de la superficie. La relación de dispersión  $\omega = \omega(\vec{Q})$  de éste modo en la interfase entre un medio

## 2 Teoría Perturbativa

local homogéneo y el vacío se puede obtener postulando la existencia de una onda plana inhomogénea en cada uno de los medios, y aplicando las condiciones de frontera usuales, i.e. la continuidad de las componentes paralelas de  $\vec{E}$  y  $\vec{B}$  en la interfase. Para polarización S no existen campos no nulos que puedan satisfacer ambas condiciones de frontera, y para polarización P sólo hay solución no trivial para frecuencias  $\omega$  y vectores de onda bidimensionales  $\vec{Q}^0$  tales que<sup>20</sup>

$$(Q^0)_z = -\frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + 1}, \quad (99)$$

donde  $\epsilon_m(\omega)$  es la función dieléctrica local del medio. Notamos que sólo si  $\epsilon_m(\omega)$  es real y menor que  $-1$ ,  $Q^0$  y  $\omega$  son ambos reales y cumplen con  $(Q^0)_z > \frac{\omega^2}{c^2}$  y  $(Q^0)_z > \epsilon_m(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}$ , lo cual implica que los campos decaen exponencialmente al alejarnos de la superficie, ya sea hacia el vacío o hacia el interior del medio.

Si el medio es no local, el campo electromagnético dentro del medio es más complejo que una onda plana inhomogénea, y el método anterior no es aplicable. Sin embargo, podemos obtener la relación de dispersión del plasmón de superficie haciendo la siguiente observación. Siendo un modo normal del sistema, éste puede ser excitado sin necesidad de tener una onda incidente, y por lo tanto el plasmón de superficie sólo puede existir en los polos del coeficiente de reflexión<sup>21</sup>, i.e. la relación de dispersión está dada implícitamente por:

$$r_p(Q^0, \omega) = 0, \quad (100)$$

o usando (87)

$$Z_p + Z_p^* = 0, \quad (101)$$

y usando (89)

$$\Delta = 0, \quad (102)$$

donde  $Z_p$  y  $\Delta$  están dados por (69) y (94) respectivamente. Queremos comentar que el principio de conservación de la energía implica que en general, el flujo de energía normal a la superficie en la onda reflejada no puede ser mayor que el flujo de energía normal a la superficie en la onda incidente, y por lo tanto  $|r_p|$  no puede ser mayor que 1 a menos que en la onda reflejada no fluya energía en la dirección perpendicular a la superficie, lo cual sucede cuando el ángulo de incidencia, que es igual al de reflexión, es complejo, o (Ec. (53)) es imaginario y  $Q > \frac{m}{c}$ , o bien, que la dependencia temporal y espacial a lo largo de la superficie de los campos no sea la de una onda plana. Por lo tanto los campos del plasmón de superficie están confinados en la cercanía de la superficie, o éste es una excitación que decae ya sea en el tiempo ( $\omega$  compleja) o a lo largo de la superficie ( $Q$  complejo).

También queremos hacer notar que de haber hecho la primera aproximación de Born, no hubiéramos obtenido ningún cambio debido a la región superficial en la relación de dispersión del plasmón de superficie usando (100)-(102). De hecho, los corrimientos en los polos de  $r_p$  no se pueden obtener de ningún desarrollo perturbativo

## 2 Teoría Perturbativa

de orden finito, y nuestra teoría es equivalente a sumar a orden infinito las interacciones entre la región superficial y el bulto<sup>27</sup>. Sin embargo, se ha sugerido que en este caso se puede obtener la relación de dispersión del plasmón de superficie escribiendo la amplitud de reflexión como una función de la componente normal del vector de onda y de la frecuencia,  $r_p = r_p(q, \omega)$ , y buscando la solución de  $r_p(-q, \omega) = 0$  en lugar de  $r_p(q, \omega) = e^{i\theta}$ .

Para obtener una relación explícita entre  $\omega$  y  $\tilde{Q}$  a partir de (100)-(102) necesitamos conocer la dependencia explícita de  $Z_p^0$ ,  $\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle$  y  $\langle\langle \Delta\sigma_{zz} \rangle\rangle$  en  $\omega$  y/o en  $\tilde{Q}$ . Como un ejemplo vamos a mostrar el cambio en el vector de onda del plasmón de superficie cuando la región superficial de un medio local se ve modificada. Si el medio tiene una interfase abrupta y  $\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle$  y  $\langle\langle \Delta\sigma_{zz} \rangle\rangle$  no dependen de  $\tilde{Q}$ , entonces

$$\Delta Q = \frac{4\pi\omega}{Q^0 c} \frac{Z_p^0 Z_p^0}{\frac{1}{q} + \frac{1}{\epsilon_m(\omega) k}} \frac{\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle}{c} + \frac{(Q^0)^2 c^2}{\omega^2} \frac{\langle\langle \Delta\sigma_{zz} \rangle\rangle}{c}, \quad (103)$$

donde  $Q^0$  está dado por (99),  $Z_p^0 = \frac{q c}{\omega}$ ,  $Z_p^0 = \frac{k c}{\epsilon_m(\omega) \omega}$  y  $k$  es la componente normal del vector de onda dentro del medio local y está dada por

$$k^2 = \epsilon_m(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} - Q^2, \quad (104)$$

con

## 2 Teoría Perturbativa

$$\text{Im}(k) > 0 \text{ o } \text{Im}(k) = 0 \text{ y } \text{Re}(k) > 0. \quad (105)$$

Esta expresión se puede usar con ligeras modificaciones en el análisis de la influencia de un campo electrostático en la relación de dispersión del plasmón de superficie en una interfase metal-electrolito<sup>12,22,23</sup>. Si la perturbación consiste en la deposición de una película delgada, local y homogénea, (103) se reduce a

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sqrt{-\epsilon_m}}{\epsilon_m^2 + 1} \left\{ 1 + \epsilon_m - \left[ \epsilon_p + \frac{\epsilon_m}{\epsilon_p} \right] \right\} d, \quad (106)$$

donde  $\epsilon_p$  es la función dieléctrica de la película y  $d$  su ancho. Esta última expresión ha sido utilizada para medir tanto el ancho como la función dieléctrica de películas delgadas<sup>24,25,26</sup>. Por último, la Ec. (103) puede ser utilizada en el análisis de la dependencia de la relación de dispersión del plasmón de superficie con respecto a su dirección de propagación. Esta dependencia ha sido observada en la cara (110) de la plata<sup>20</sup>. En este caso  $\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle$  caracteriza el cambio en la componente  $xx$  de la conductividad cuando el cristal de plata es sometido a una rotación alrededor del eje  $z$ . Como la plata es isotrópica en su interior, este cambio está localizado cerca de la superficie.

### 2.5 Comparación con teorías anteriores

Nuestros resultados dados por las Ecs. (69), (70), (76), (89), (98) y (102) son completamente generales pues no hemos hecho suposiciones sobre la función dieléctrica del sustrato. En principio, para obtener los resultados de las teorías anteriores

## 2 Teoría Perturbativa

sólo es necesario especificar  $Z_0^p$ , la impedancia superficial del sustrato. Para corroborar esto, en esta sección vamos a hacer una comparación detallada de nuestra teoría con las teorías de Barrera y Bagchi<sup>20</sup> y de Dasgupta y Fuchs<sup>21</sup>. Escogimos éstas por ser los cálculos perturbativos más generales que encontramos en la literatura.

### Sustrato local

Primero compararemos nuestros resultados con los de Barrera y Bagchi<sup>20</sup> quienes consideraron un medio local con una interfase abrupta como sustrato. El procedimiento que usaron para obtener sus resultados está basado en la teoría de Bagchi, Barrera y Rajagopal<sup>24</sup> y consiste en resolver la Ec. (19) en la aproximación de longitud de onda larga, tras haber introducido explícitamente la función de Green del sistema no perturbado. Obtendremos ahora esta función de Green en todo el espacio a partir de (22).

Inspeccionando la figura 4 vemos que la solución  $\hat{u}$  saliente en  $z = 0$  de las ecuaciones de Maxwell para el campo eléctrico en el sistema no perturbado, y la solución  $\hat{v}$  saliente en  $z = -a$ , están dadas por

$$u_x = \begin{cases} e^{iqz} - r_0^p e^{-iqz}, & z < 0, \\ (1 - r_0^p) e^{ikz}, & z > 0, \end{cases} \quad (107)$$

$$v_x = \begin{cases} (1 + r_0^p) e^{-iqz}, & z < 0, \\ e^{-ikz} + r_0^p e^{ikz}, & z > 0, \end{cases} \quad (108)$$

$$E_N = \begin{cases} -\frac{4\pi D}{\epsilon_m} \Delta D (e^{-iqz} + r_p^0 e^{-iqz}), & N < 0, \\ -\frac{4\pi D}{\epsilon_m} (1 - r_p^0) e^{ikz}, & N > 0, \end{cases} \quad (109)$$

$$V_N = \begin{cases} \frac{4\pi D}{\epsilon_m} (1 + r_p^0) e^{-iqz}, & N < 0, \\ \frac{4\pi D}{\epsilon_m} (e^{-ikz} - r_p^0 e^{ikz}), & N > 0, \end{cases} \quad (110)$$

en donde  $z \equiv z - z^0$ ,  $z^0$  es la posición de la superficie del sustrato,  $q$  y  $k$  están dados por (53), (54), (104) y (105), y  $r_p^0$  ( $-r_p^0$ ) es el coeficiente de reflexión de Fresnel para ondas incidentes desde el vacío (desde el medio) y está dado por<sup>27</sup>

$$r_p^0 = \frac{\epsilon_m q - k}{\epsilon_m q + k}. \quad (111)$$

En la figura 5 vemos que el campo radiado hacia la derecha (izquierda) por una placa infinitesimal en  $z'$  es proporcional a  $\hat{U}(\hat{V})$ , por lo que escribimos, para  $z \neq z'$ ,

$$E_{1j}(z, z') = u_1(z) f_j(z') \Theta(z - z') + v_1(z) g_j(z') \Theta(z' - z), \quad (112)$$

donde  $f_j$  y  $g_j$  son funciones que debemos determinar. En analogía a las Ecs. (48) y (49), las condiciones de frontera que relacionan a los campos a la derecha y a la izquierda de una placa radiante en un medio local son

$$E_X^D - E_X^I = \frac{4\pi D}{\epsilon_m \langle \epsilon^0 \rangle} i_2, \quad (113)$$

y



$$E_2^D - E_2^I = \frac{4\pi Q}{u \langle \epsilon^0 \rangle} i_x, \quad (114)$$

que con (22) y (112) dan

$$u_x(z') f_x(z') - v_x(z') g_x(z') = 0, \quad (115)$$

$$u_z(z') f_x(z') - v_z(z') g_x(z') = i \frac{Q}{\langle \epsilon^0 \rangle} \frac{u_x}{u^2}, \quad (116)$$

$$u_x(z') f_z(z') - v_x(z') g_z(z') = i \frac{Q}{\langle \epsilon^0 \rangle} \frac{v_x}{u^2}, \quad (117)$$

$$u_z(z') f_z(z') - v_z(z') g_z(z') = 0, \quad (118)$$

donde  $\langle \epsilon^0 \rangle = 1(\epsilon_m)$  para  $z < 0$  ( $z > 0$ ). De estas últimas ecuaciones despejamos  $f_j$  y  $g_j$  obteniendo

$$f_x = i \frac{Q}{\langle \epsilon^0 \rangle} \frac{c^2}{u^2} \frac{v_x}{v_x u_z - u_x v_z}, \quad (119)$$

$$g_x = i \frac{Q}{\langle \epsilon^0 \rangle} \frac{c^2}{u^2} \frac{u_x}{v_x u_z - u_x v_z}, \quad (120)$$

$$f_z = -i \frac{Q}{\langle \epsilon^0 \rangle} \frac{c^2}{u^2} \frac{v_z}{v_x u_z - u_x v_z}, \quad (121)$$

$$g_z = -i \frac{Q}{\langle \epsilon^0 \rangle} \frac{c^2}{u^2} \frac{u_z}{v_x u_z - u_x v_z}. \quad (122)$$

y de las ecuaciones (107)-(110) obtenemos el valor de  $v_x u_z - u_x v_z$ :

$$v_x u_z - u_x v_z = - \frac{4 \epsilon_m Q}{\langle \epsilon^0 \rangle (\epsilon_m q + k)}. \quad (123)$$

Sustituyendo estas expresiones en (112) y utilizando (29) obtenemos finalmente la función de Green:

$$G_{xx}(z, z') = \epsilon [\Theta(z-z') u_x(z) v_x(z') + \Theta(z'-z) v_x(z) u_x(z')], \quad (124)$$

$$G_{zx}(z, z') = \alpha [\Theta(z-z') u_z(z) v_x(z') + \Theta(z'-z) v_z(z) u_x(z')], \quad (125)$$

$$G_{xz}(z, z') = -\alpha [\Theta(z-z') u_x(z) v_z(z') + \Theta(z'-z) v_x(z) u_z(z')], \quad (126)$$

$$G_{zz}(z, z') = -\alpha [\Theta(z-z') u_z(z) v_z(z') + \Theta(z'-z) v_z(z) u_z(z')] + \frac{c_m^2}{\epsilon_m^2} \frac{1}{\langle \epsilon^0 \rangle} s(z-z') = G_{zz}^i(z, z') + \frac{c_m^2}{\epsilon_m^2} \frac{1}{\langle \epsilon^0 \rangle} s(z-z'), \quad (127)$$

donde

$$\alpha = -i \frac{c^2}{\omega^2} \frac{\epsilon_m q + k}{\epsilon_m}. \quad (128)$$

Las expresiones (124)-(128) coinciden con las ecuaciones (3.9) de la referencia 36.

Ahora escribimos la Ec. (19) en términos de los campos  $E_x$  y  $D_z$ ,

$$E_x(z) = u_x(z) - \frac{u^2}{c^2} \left\{ \int dz'' G_{xx}(z, z'') \int dz' \Delta \epsilon_{xx}(z'', z') E_x(z') + \int dz'' G_{xz}(z, z'') [D_z(z'') - \langle \epsilon^0(z'') \rangle \int dz' \epsilon_{zz}^{-1}(z'', z') D_z(z')] \right\}, \quad (129)$$

$$D_z(z) = \langle \epsilon^0(z) \rangle u_z(z) - \frac{u^2}{c^2} \langle \epsilon^0(z) \rangle \left\{ \int dz'' G_{zx}(z, z'') + \int dz' \Delta \epsilon_{xx}(z'', z') E_x(z') + \int dz'' G_{zz}^i(z, z'') [D_z(z'') - \langle \epsilon^0(z'') \rangle \int dz' \epsilon_{zz}^{-1}(z'', z') D_z(z')] \right\}, \quad (130)$$

y haciendo una aproximación análoga a la que nos llevó de la Ec. (38) a la Ec. (41) obtenemos

$$E_X(z) = u_X(z) - \frac{u_X^2}{c^2} \left[ E_X(z^0) G_{XX}(z, z^0) \Lambda_X - D_Z(z^0) G_{XZ}(z, z^0) \langle \epsilon^0(z^0) \rangle \Lambda_Z \right], \quad (131)$$

$$D_Z(z) = \langle \epsilon^0(z) \rangle u_Z(z) - \frac{u_X^2}{c^2} \left[ E_X(z^0) \langle \epsilon^0(z) \rangle G_{ZX}(z, z^0) \Lambda_X - D_Z(z^0) \langle \epsilon^0(z) \rangle G_{ZZ}^1(z, z^0) \langle \epsilon^0(z^0) \rangle \Lambda_Z \right], \quad (132)$$

donde

$$\Lambda_X = \int dz [\langle \epsilon_{XX}(z) \rangle - \langle \epsilon^0(z) \rangle] = \langle \langle \Delta \epsilon_{XX} \rangle \rangle, \quad (133)$$

$$\Lambda_Z = \int dz [\langle \epsilon_{ZZ}^{-1}(z) \rangle - \frac{1}{\langle \epsilon^0(z) \rangle}] = \langle \langle \Delta \epsilon_{ZZ}^{-1} \rangle \rangle. \quad (134)$$

En este punto, en la referencia 36 se hizo la aproximación de Born, consistente en aproximar  $E_X(z^0)$  y  $D_Z(z^0)$  en el lado derecho de las ecuaciones (131) y (132) por su valor no perturbado  $u_X(z^0)$  y  $\langle \epsilon(z^0) \rangle u_Z(z^0)$ , mientras que en la referencia 38 estos campos se obtuvieron autoconsistentemente tomando el límite  $z \rightarrow z^0$  en las mismas ecuaciones (131) y (132), y resolviendo el sistema resultante de ecuaciones algebraicas, lineales y acopladas para obtener

$$E_X(z^0) = u_X(z^0) I_X, \quad (135)$$

$$D_Z(z^0) = \langle \epsilon^0(z^0) \rangle u_Z(z^0) I_Z, \quad (136)$$

donde

$$I_X = (1 + i e_m Q^2 \Lambda_Z / k) / \Delta, \quad (137)$$

$$I_Z = (1 - ik \Lambda_X / e_m) / \Delta, \quad (138)$$

y

$$\Delta = 1 - i \frac{qk\Lambda_x - \epsilon_m Q^2 \Lambda_z}{\epsilon_m q + k} \quad (139)$$

Sustituyendo estos resultados en el lado derecho de (131) y (132) e identificando la parte del campo resultante que se propaga hacia la izquierda en  $z = -a$ , Barrera y Bagchi<sup>28</sup> obtuvieron el coeficiente de reflexión

$$r_p = r_p^0 \left[ 1 - 2iq \frac{k\lambda_x + \epsilon_m Q^2 \lambda_z}{(1 - \epsilon_m)(Q^2 - \epsilon_m q^2)} \right], \quad (140)$$

donde

$$\lambda_x = I_x \Lambda_x, \quad \lambda_z = I_z \Lambda_z. \quad (141)$$

Podemos obtener éste resultado inmediatamente de nuestro resultado dado por las Ecs. (89) y (94) haciendo las sustituciones

$$\Lambda_x = \frac{4\pi i}{\omega} \langle\langle \Delta \sigma_{xx} \rangle\rangle, \quad (142)$$

$$\Lambda_z = -\frac{4\pi i}{\omega} \langle\langle \Delta \sigma_{zz} \rangle\rangle, \quad (143)$$

$$\lambda_x = \frac{4\pi i}{\omega} \langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{xx} \rangle\rangle, \quad (144)$$

$$\lambda_z = -\frac{4\pi i}{\omega} \langle\langle \Delta \tilde{\sigma}_{zz} \rangle\rangle, \quad (145)$$

y usando las impedancias superficiales  $Z_p^0 = kc/\epsilon_m \omega$  y  $Z_p^{\sim} = qc/\omega$  apropiadas para el sustrato de Fresnel.

Hemos mostrado cómo nuestros resultados se reducen a los de Barrera y Bagchi<sup>28</sup> para el caso de un sustrato de Fresnel, y por lo tanto, como se muestra en la Ref. 38, se reducen también a los de Sipe<sup>27</sup> cuando  $\langle\langle \Delta \sigma_{xx} \rangle\rangle = 0$  y a los de Mochán y Barrera<sup>29</sup> para un sistema cuasi-bidimensional en el vacío. En el límite

## 2 Teoría Perturbativa

$\omega A_x/c$ ,  $\omega A_z/c \ll 1$ , nuestros resultados se reducen a los de Bagchi, Barrera y Rajagopal<sup>24</sup> y por lo tanto a los de Drude<sup>25</sup> para un medio local con una interfase no abrupta, a los de McIntyre y Aspnes<sup>27</sup> para un medio con una sobrecapa delgada, local, homogénea e isotrópica, y a los de Dignam, Moskovitz y Stobie<sup>28</sup> si esta sobrecapa es anisotrópica. Por último, se puede demostrar que nuestros resultados concuerdan con el formalismo utilizado por Feibelman<sup>29</sup>, quien calculó en forma implícita  $\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle$  y  $\langle\langle \Delta\sigma_{zz} \rangle\rangle$  para el modelo de jalea en la aproximación RPA.

Queremos hacer notar que en la teoría de Barrera y Bagchi<sup>24</sup>, para pasar de las Ecs. (131) y (132) a las Ecs. (135)-(140), se utilizó la forma explícita de la función de Green de un medio local semiinfinito (Ecs. (124)-(128)). Por lo tanto sus resultados no pueden aplicarse sin modificación a sustratos ligeramente más complicados como por ejemplo a un dispositivo MOS<sup>30</sup>. Podríamos obtener el cambio en las propiedades ópticas de un dispositivo MOS, debido a la presencia de una capa de inversión o de acumulación, haciendo un cálculo paralelo al de la referencia 38, pero usando la función de Green del nuevo sustrato, que en este caso consiste de varias capas (Metal-Oxido-Semiconductor). Un punto importante de nuestra formulación es que mostramos que sólo es necesario conocer el valor de la función de Green afuera del sistema, y que éste queda determinado por la impedancia superficial del sustrato. Por lo tanto nuestros resultados pueden aplicarse sin modificación no sólo a cualquier sustrato local, sino también a sustratos no-locales, para los cuales la función de Green puede ser difícil de encontrar en

todo el espacio.

### Sustrato no local

Ahora compararemos nuestros resultados con los de Dasgupta y Fuchs<sup>27</sup> quienes, preocupados por la validez de la aproximación de longitud de onda larga cuando se usa un modelo local como sistema no perturbado, extendieron la teoría de Bagchi, Barrera y Rajagopal<sup>26</sup> a un sustrato no local descrito por el modelo SCIB<sup>28</sup>. En particular, la validez de la aproximación de longitud de onda larga usando un sustrato local es dudosa cuando se aplica a metales a frecuencias ligeramente superiores a la frecuencia de plasma, para las cuales el alcance de la no-localidad de  $\epsilon_{zz}^{-1}(z, z')$ , y por lo tanto de  $\epsilon_{zz}^{-1}(z, z') - \frac{1}{\langle \epsilon^0(z) \rangle} \delta(z-z')$  puede ser grande, i.e. del orden de la distancia de decaimiento del plasmón de volumen. También es dudosa esta aproximación a frecuencias muy bajas en las cuales se presenta el efecto anómalo de película<sup>29</sup>, y para las cuales la distancia de decaimiento de los campos calculada con una teoría local es menor que la distancia libre media electrónica, que es del orden del alcance de la no localidad. Por último, en la teoría de Dasgupta y Fuchs<sup>27</sup> se incluyen los términos no diagonales  $\hat{\epsilon}_{xz}$  y  $\hat{\epsilon}_{zx}$  de la respuesta dieléctrica.

El punto de partida de la referencia 39 fué considerar un medio ficticio infinito, con simetría frente a inversiones respecto al plano  $z = 0$ , y con función respuesta

$$\vec{\sigma}'(z, z') = \vec{\sigma}^0(z-z') + \Delta\vec{\sigma}'(z, z'), \quad (146)$$

donde  $\vec{\sigma}^0(z-z')$  es la respuesta de un sistema infinito y homogéneo, y donde  $\Delta\vec{\sigma}^1(z, z')$  es una perturbación localizada alrededor de  $z, z' = 0$ . La simetría frente a inversiones implica que todos los operadores tensoriales del sistema ficticio obedecen ecuaciones de la forma

$$\vec{\sigma}^1(-z, -z') = \vec{\alpha} \vec{\sigma}^1(z, z') \vec{\alpha}, \quad (147)$$

donde

$$\vec{\alpha} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (148)$$

Además se impusieron a los campos en el sistema ficticio,  $\vec{E}^1$  y  $\vec{D}^1$ , simetrías del tipo

$$\vec{E}^1(-z) = \vec{\alpha} \vec{E}^1(z). \quad (149)$$

En las referencias 76 y 25 se demuestra que los campos electromagnéticos del sistema ficticio coinciden en la región  $z > 0$  con los campos electromagnéticos de un sistema real ocupando el semiespacio  $z > 0$  y con función respuesta

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}^1(z, z') &= [\vec{\sigma}^0(z, z') + \vec{\sigma}^0(z, -z') \vec{\alpha}] \Theta(z) \Theta(z') \\ &= \vec{\sigma}^{\text{sim}}(z, z') + \Delta\vec{\sigma}^1(z, z') \end{aligned} \quad (150)$$

donde

$$\vec{\sigma}^{\text{sim}}(z, z') = [\vec{\sigma}^0(z-z') + \vec{\sigma}^0(z+z') \vec{\alpha}] \Theta(z) \Theta(z'). \quad (151)$$

Como en el sistema real  $E_x$  y  $B_y$  son continuos en  $z = 0$ , la

impedancia superficial del sistema real puede calcularse como

$$Z_p = \frac{E_x(0-)}{B_y(0-)} = \frac{E_x(0+)}{B_y(0+)} = \frac{E'_x(0+)}{B'_y(0+)} \quad (152)$$

La forma propuesta por Dasgupta y Fuchs<sup>39</sup> para resolver el problema es, a partir de la respuesta de un medio semiinfinito,  $\vec{\sigma}(z, z')$ , obtener la respuesta del bulto  $\vec{\sigma}^p(z-z')$  tomando el límite  $z, z' \rightarrow \infty$ , encontrar la perturbación  $\Delta\vec{\sigma}^p(z, z')$  usando (146) y (150), hallar los campos electromagnéticos para un sistema ficticio descrito por (146) como mostraremos abajo, y finalmente hallar la impedancia superficial del sistema usando (152). Hay que hacer notar que con este procedimiento no podemos definir  $\Delta\vec{\sigma}^p(z, z')$  en forma única.

La ventaja de considerar un sistema ficticio infinito está en que como  $\hat{\sigma}^p$  es la respuesta de un medio homogéneo, su representación en el espacio de Fourier es diagonal (en el sentido de la Ec. (157) abajo). Por lo tanto podemos simplificar la Ec. (17) para el medio ficticio tomando su transformada de Fourier en la dirección  $z$ , obteniendo

$$\begin{aligned} (-p^2 + \frac{\epsilon^2}{c^2}) \epsilon_{xx}^p(p) E'_x(p) + \frac{\epsilon^2}{c^2} \epsilon_{xz}^p(p) E'_z(p) = \\ - \frac{\omega^2}{2\pi c^2} \int dp' \Delta\epsilon_{xx}^i(p, p') E'_x(p') - \\ \frac{\omega^2}{2\pi c^2} \int dp' \Delta\epsilon_{xz}^i(p, p') E'_z(p') + \frac{2i\omega}{c} B'_y(0+), \quad (153) \end{aligned}$$

$$(Qp + \frac{\epsilon^2}{c^2}) \epsilon_{zx}^p(p) E'_x(p) + (-Q^2 + \frac{\epsilon^2}{c^2}) \epsilon_{zz}^p(p) E'_z(p) =$$



$$= \frac{\omega^2}{2\pi c^2} \int dp' \Delta \epsilon_{zx}^i(p, p') E_x^i(p') -$$

$$\frac{\omega^2}{2\pi c^2} \int dp' \Delta \epsilon_{zz}^i(p, p') E_z^i(p'), \quad (154)$$

donde definimos las transformadas de Fourier de los campos como

$$\tilde{E}^i(p) = \int dz \tilde{E}^i(z) e^{-ipz}, \quad (155)$$

la de las funciones respuesta como

$$\tilde{\epsilon}^i(p, p') = \int dz \int dz' \tilde{\epsilon}^i(z, z') e^{-ipz + ip'z'}, \quad (156)$$

y escribimos

$$\tilde{\epsilon}^i(p, p') = 2\pi \tilde{\epsilon}^i(p) \delta(p - p'). \quad (157)$$

En todos los casos, la relación entre la función dieléctrica y la conductividad está dada por la Ec. (67). El término

$\frac{2i\omega}{c} B_y^i = 2 \frac{dE_x^i}{dz} - 2i\omega E_z^i$  que aparece en la ecuación (153) evaluado en  $z = 0+$  proviene de la discontinuidad del campo ficticio  $E_z^i$  y de la derivada respecto a  $z$  de  $E_x^i$  en la superficie  $z = 0$ , la cual a su vez proviene de la simetría (149) impuesta a los campos<sup>20</sup>. Esta equivale a la presencia de una corriente superficial externa en el plano  $z = 0$  y dirigida en la dirección  $x$  la cual fuerza al sistema ficticio.

Conviene escribir los miembros derechos de las Ecs. (153) y (154) en términos de  $E_x^i(p)$  y de  $D_z^i(p)$  sustituyendo

$$E_x^i(p) = \frac{1}{2\pi} \int dp' (\epsilon_{zz}^i)^{-1}(p, p') D_z^i(p) -$$

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \int dp' dp'' (\epsilon_{zz}^i)^{-1}(p, p') \epsilon_{zx}^i(p', p'') E_x^i(p''),$$

(158)

para poder utilizar la aproximación de longitud de onda larga. En esta aproximación suponemos que los campos  $E_x^i(z)$  y  $D_z^i(z)$  son constantes en la región en la que  $\Delta \tilde{\epsilon}^i(z, z')$  es distinta de cero, y por lo tanto en el miembro derecho de (153) y (154) podemos cambiar  $E_x^i(p')$  por la transformada de Fourier de una constante,

$$E_x^i(p') \rightarrow 2\pi E_x^i(0+) \delta(p'), \quad (159)$$

y  $D_z^i(p')$  por la transformada de Fourier de una función escalón que pasa de  $D_z^i(0-) = -D_z^i(0+)$  a  $D_z^i(0+)$  en  $z = 0$ ,

$$D_z^i(p') \rightarrow \frac{2}{ip'} D_z^i(0+), \quad (160)$$

donde usamos la simetría (149). De esta forma obtenemos un par de ecuaciones algebraicas, lineales y acopladas para  $E_x^i(p)$  y  $E_z^i(p)$  con  $E_x^i(0+)$ ,  $D_z^i(0+)$  y  $B_y^i(0+)$  como parámetros, de donde despejamos

$$E_x^i(p) = \frac{1}{F(p)} \left\{ [E_x^i(0+) f_1(p) + D_z^i(0+) f_2(p) + E_x^i(0+) f_3(p) + \right.$$

$$\left. \frac{2i\omega}{c} B_y^i(0+) \right] \left[ -Q^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{zz}^i(p) \right] -$$

$$\left[ E_x^i(0+) f_4(p) + D_z^i(0+) f_5(p) + E_x^i(0+) f_6(p) \right] -$$

$$\left[ Qp + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{xz}^i(p) \right] \left. \right\}, \quad (161)$$

donde

$$F(p) = (-p^2 + \frac{c^2}{c^2} e_{xx}^0(p)) (-Q^2 + \frac{c^2}{c^2} e_{zz}^0(p)) - (Qp + \frac{c^2}{c^2} e_{xz}^0(p))^2, \quad (162)$$

$$f_1(p) = -\frac{c^2}{c^2} \Delta e_{xx}^1(p, 0), \quad (163)$$

$$f_2(p) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{c^2}{c^2} \int dp' dp'' \Delta e_{xz}^1(p, p') (e_{zz}^1)^{-1}(p', p'') / p'', \quad (164)$$

$$f_3(p) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{c^2}{c^2} \int dp' dp'' \Delta e_{xz}^1(p, p') (e_{zz}^1)^{-1}(p', p'') e_{zx}^1(p'', 0), \quad (165)$$

$$f_4(p) = -\frac{c^2}{c^2} \Delta e_{zx}^1(p, 0), \quad (166)$$

$$f_5(p) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{c^2}{c^2} \int dp' dp'' \Delta e_{zz}^1(p, p') (e_{zz}^1)^{-1}(p', p'') / p'', \quad (167)$$

$$f_6(p) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{c^2}{c^2} \int dp' dp'' \Delta e_{zz}^1(p, p') (e_{zz}^1)^{-1}(p', p'') e_{zx}^1(p'', 0). \quad (168)$$

Ahora podemos obtener una expresión autoconsistente para  $E_x^1(0+)$  evaluando la transformada inversa de Fourier de (161) en el límite  $z \rightarrow 0+$ , el cual escribimos como

$$Z_p = Z_p I_1 - \frac{Qc}{c} I_2 + Z_p I_3 + Z_p^0 - Z_p I_4 + \frac{Qc}{c} I_5 - Z_p I_6, \quad (169)$$

donde utilizamos (63) y (152), y definimos

$$I_i = \int \frac{dp}{2\pi} f_i(p) (-Q^2 + \frac{c^2}{c^2} e_{zz}^0(p)) / F(p), \quad i = 1, 2, 3, \quad (170)$$

## 2 Teoría Perturbativa

$$I_i = \int \frac{dp}{2\pi} f_i(p) \left( Q_p + \frac{v_0^2}{c^2} \epsilon_{xz}^i(p) \right) / F(p),$$

$$i = 4, 5, 6, \quad (171)$$

y donde

$$Z_p^0 = \frac{2i_0}{c} \int \frac{dp}{2\pi} \left( -Q^2 + \frac{v_0^2}{c^2} \epsilon_{zz}^0(p) \right) / F(p) \quad (172)$$

es la impedancia superficial del medio no perturbado, como puede verificarse inmediatamente haciendo  $I_i = 0$  en la Ec. (169). Esta última expresión es equivalente a la expresión (3.15) obtenida en la Ref. 28 para el modelo SCIB.

El último paso de la deducción de Dasgupta y Fuchs<sup>37</sup> consiste en despejar  $Z_p$  de la Ec. (169) para obtener

$$Z_p = \frac{Z_p^0 - \frac{Q}{\omega} \epsilon (I_2 - I_5)}{1 - I_1 - I_3 + I_4 + I_6}. \quad (173)$$

Notamos que nuestras Ecs. (162) - (173) corresponden a las Ecs. (21) - (32) de la Ref. 39, y que las Ecs. (22), (25), (30a) y (30b) de la Ref. 39 están equivocadas.

El resultado de Dasgupta y Fuchs<sup>37</sup> está escrito en términos de integrales múltiples de las funciones respuesta de el sistema ficticio sobre el vector de onda, mientras que nuestro resultado (Ec. (76)) está escrito en términos de integrales en el espacio real de las funciones respuesta de el sistema real, por lo que la comparación entre los dos resultados no es inmediata. Sin embargo, a continuación mostraremos que si escribimos la expresión para  $Z_p$  hallada por Dasgupta y Fuchs<sup>37</sup> en nuestra notación, se vuelve

## 2 Teoría Perturbativa

idéntica a nuestra expresión para  $Z_p$ . Antes de hacer esto necesitamos ciertos resultados formales preliminares.

Consideremos tres operadores  $\hat{f}'$ ,  $\hat{g}'$  y  $\hat{h}'$  simétricos alrededor del plano  $z = 0$  (i.e.  $\hat{f}'(-z, -z') = \vec{\alpha} \hat{f}'(z, z') \vec{\alpha}$ ) y definamos los operadores  $\tilde{f}$ ,  $\tilde{g}$  y  $\tilde{h}$  en términos de ellos en forma análoga a como se definió  $\tilde{g}$  en términos de  $\hat{g}'$  en la Ec. (150). Entonces, si  $\hat{h}' = \hat{f}' \hat{g}'$ , tenemos que

$$\tilde{h} = \tilde{f} \tilde{g}, \quad (174)$$

$$\tilde{h}(p, p') = \int \frac{d p''}{2\pi} \tilde{f}(p, p'') \tilde{g}(p'', p'), \quad (175)$$

$$\langle\langle h_{xx} \rangle\rangle = \frac{1}{2} h_{xx}^i(p=0, p'=0), \quad (176)$$

$$\langle\langle h_{xz} \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi i} \int d p' \frac{h_{xz}^i(p=0, p')}{p'}, \quad (177)$$

$$\langle\langle h_{zx} \rangle\rangle = -\frac{1}{2\pi i} \int d p \frac{h_{zx}^i(p, p'=0)}{p}, \quad (178)$$

$$\langle\langle h_{zz} \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi^2} \int d p \, d p' \frac{h_{zz}^i(p, p')}{p \, p'}. \quad (179)$$

La ecuación (174) se obtiene escribiendo

$$\begin{aligned} \tilde{h}(z, z') &= [\tilde{h}'(z, z'') + \tilde{h}'(z, -z'') \vec{\alpha}] \Theta(z) \Theta(z'') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d z'' [\tilde{f}'(z, z'') \tilde{g}'(z'', z') \\ &\quad + \tilde{f}'(z, z'') \tilde{g}'(z'', -z') \vec{\alpha}] \Theta(z) \Theta(z'') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d z'' [\tilde{f}'(z, z'') \tilde{g}'(z'', z') + \tilde{f}'(z, z'') \tilde{g}'(z'', -z') \vec{\alpha}] \end{aligned}$$

## 2 Teoría Perturbativa

$$\begin{aligned}
 & + \bar{f}'(z, -z') \bar{g}'(-z', -z'') \bar{\alpha} \\
 & + \bar{f}'(z, -z') \bar{g}'(-z', z'') \bar{\alpha}] \Theta(z) \Theta(z'') \\
 = & \int_0^{\infty} dz' [\bar{f}'(z, z') \bar{g}'(z', z'') + \bar{f}'(z, z') \bar{g}'(z', -z'') \bar{\alpha} \\
 & + \bar{f}'(z, -z') \bar{\alpha} \bar{g}'(z', z'') \\
 & + \bar{f}'(z, -z') \bar{\alpha} \bar{g}'(z', -z'') \bar{\alpha}] \Theta(z) \Theta(z'') \\
 = & \int_{-\infty}^{\infty} dz' [\bar{f}'(z, z') + \bar{f}'(z, -z') \bar{\alpha}] \Theta(z) \Theta(z') \\
 & = [\bar{g}'(z', z'') + \bar{g}'(z', -z'') \bar{\alpha}] \Theta(z') \Theta(z'') \\
 = & \int_{-\infty}^{\infty} dz' \bar{f}(z, z') \bar{g}(z', z''),
 \end{aligned}$$

donde usamos la simetría de  $\bar{g}'$  y el que  $\bar{\alpha}^2 = \bar{1}$ . La Ec. (175) no es más que la Ec. (174) expresada en el espacio de Fourier. Finalmente, las Ecs. (176)-(179) se obtienen escribiendo

$$\begin{aligned}
 \bar{h}(z, z') = & \frac{1}{2} [\bar{h}'(z, z') + \bar{h}'(z, -z') \bar{\alpha} \\
 & + \bar{\alpha} \bar{h}'(-z, -z') + \bar{\alpha} \bar{h}'(-z, -z') \bar{\alpha}] \Theta(z) \Theta(z'),
 \end{aligned}$$

y evaluando  $\langle\langle \bar{h} \rangle\rangle = \bar{h}(p=0, p'=0)$  con ayuda del teorema de convolución y utilizando la transformada de la función escalón  $\Theta(p) = \frac{1}{i\pi} + \pi \delta(p)$ . Como ilustración vamos a obtener la Ec. (177),

$$\begin{aligned}
 \langle\langle h_{xz} \rangle\rangle = & h_{xz}(p=0, p'=0) \\
 = & \frac{1}{2} \int \frac{dp''}{2\pi} \frac{dp'''}{2\pi} [h'_{xz}(p'', p''') - h'_{xz}(p'', -p''') + h'_{xz}(-p'', p''') \\
 & - h'_{xz}(-p'', -p''')] \Theta(-p'') \Theta(p''')
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \int \frac{dp''}{2\pi} \frac{dp'''}{2\pi} h_{xz}^i(p'', p''') [\theta(-p'') + \theta(p'')] \\
&= [\theta(p''') - \theta(-p''')] \\
&= \int \frac{dp''}{2\pi} \frac{dp'''}{2\pi} h_{xz}^i(p'', p''') [\pi \delta(p'')] \left[ \frac{2}{ip''} \right] \\
&= \frac{1}{2\pi i} \int dp'' = \frac{h_{xz}^i(p''=0, p''')}{p''} ,
\end{aligned}$$

donde usamos (156) para establecer los signos que llevan  $p''$  y  $p'''$ .

Volvamos ahora a los resultados de Dasgupta y Fuchs<sup>27</sup>. Para obtener éstos se supuso que  $E_x^i(z)$  y  $D_z^i(z)$  son constantes en la región en la que  $\Delta \tilde{\epsilon}(z, z')$  es distinta de 0. Esta suposición equivale a suponer que  $\Delta \tilde{\epsilon}(p, p')$  es constante para vectores de onda pequeños  $p, p' \ll \frac{\omega}{c}$ . Como para  $p$ 's grandes  $F(p)$  crece como  $p^2$ , la contribución más importante a las integrales  $I_1, I_2$  y  $I_3$  (Ec. (170)) proviene de la región de  $p$ 's pequeñas, por lo que podemos sacar a  $f_1(p) = f_1(0)$  de las integrales (170) para obtener usando (172),

$$I_i = \frac{\epsilon}{2i\omega} f_i(0) Z_p^0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (180)$$

Usando (163) y (176) encontramos  $f_1(0) = -2 \frac{\omega^2}{c^2} \langle\langle \Delta \epsilon_{xx} \rangle\rangle$ ; de (164), (175) y (177),  $f_2(0) = -2 \frac{\omega^2}{c^2} \langle\langle \Delta \epsilon_{xz} e_{zz}^{-1} \rangle\rangle$ ; y de (165), usando (175) dos veces y usando (176),  $f_3(0) = 2 \frac{\omega^2}{c^2} \langle\langle \Delta \epsilon_{xz} e_{zz}^{-1} e_{zx} \rangle\rangle$ , por lo que

$$I_1 = i \frac{\omega}{c} \langle\langle \Delta \epsilon_{xx} \rangle\rangle Z_p^0, \quad (181)$$

$$I_2 = i \frac{\omega}{c} \langle\langle \Delta \epsilon_{xz} e_{zz}^{-1} \rangle\rangle Z_p^0, \quad (182)$$

$$I_3 = -i \frac{\omega}{c} \langle\langle \Delta e_{xz} e_{zz}^{-1} e_{zx} \rangle\rangle Z_p. \quad (183)$$

Ahora notamos que debido a la simetría (147), cuando  $i = 4, 5$  o  $6$ ,  $f_i(0) = 0$  y por lo tanto  $f_i(p) = 0$  para  $p$ 's pequeñas. Entonces la contribución más importante a las integrales  $I_4, I_5$  y  $I_6$  (Ec. (171)) proviene de la región  $p \gg \frac{\omega}{c}$ , en la cual podemos aproximar  $F(p) \approx -p^2 \frac{\omega^2}{c^2} e_{zz}^2(p)$ , para obtener usando (33), (157), (175), (178) y (179)

$$I_4 = -i \Omega \langle\langle (e_{zz}^0)^{-1} \Delta e_{zx} \rangle\rangle, \quad (184)$$

$$I_5 = i \Omega \langle\langle \Delta e_{zz}^{-1} \rangle\rangle, \quad (185)$$

$$I_6 = -i \Omega \langle\langle \Delta e_{zz}^{-1} e_{zx} \rangle\rangle. \quad (186)$$

Por último, sustituyendo (181)-(186) en la Ec. (173) vemos que el resultado de Dasgupta y Fuchs<sup>26</sup> coincide con nuestro resultado (76) cuando usamos el modelo SCIB para describir el sustrato.

Como mostraron Dasgupta y Fuchs<sup>26</sup>, su resultado se reduce al modelo SCIB de Kliever y Fuchs<sup>26</sup> cuando las correcciones  $I_i = 0$ , y por lo tanto también se reduce al resultado de las teorías de Melnyk y Harrison<sup>24</sup> y de Sauter<sup>27</sup> para sistemas no locales con interfaces abruptas. También mostraron que su resultado se reduce al de Bagchi, Barrera y Rajagopal<sup>24</sup> y por lo tanto a los de todas las teorías perturbativas anteriores que utilizan un sustrato local<sup>15, 17, 27, 28</sup>. Aunque ellos no lo discutieron, podemos verificar fácilmente que su resultado también incluye a los de Barrera y Bagchi<sup>24</sup>, Sipe<sup>27</sup> y Mochán y Barrera<sup>28</sup>. Entonces la teoría de Dasgupta y Fuchs<sup>26</sup>



## 2 Teoría Perturbativa

constituye una generalización exitosa a sustratos no locales de todas las teorías perturbativas anteriores. Sin embargo nuestra teoría va mas allá, pues si bien, coincide con la de Dasgupta y Fuchs cuando el sustrato es descrito por el modelo SCIB, no está restringida a ese modelo. Por ejemplo, nuestra teoría puede aplicarse a sustratos excitónicos<sup>71</sup>, los cuales el modelo de Pekar<sup>74</sup> describe mejor que el modelo SCIB<sup>70</sup>, o a cualquier otro sustrato no local para el cual exista un modelo conveniente<sup>72</sup>. Nuestra teoría puede ser utilizada incluso cuando no exista un modelo conveniente para el sustrato, ya que lo único que necesitamos saber de éste es su impedancia superficial, y esta cantidad puede, en última instancia, medirse experimentalmente. Por último notamos que el resultado de Dasgupta y Fuchs (Ecs. (162)-(168), (170), (171) y (173)) es aparentemente ambiguo pues está expresado en términos de  $\hat{\Delta}c'$ , cuya definición en términos de las funciones respuesta del sistema real (Ecs. (146) y (150)) es ambigua, mientras que nuestro resultado (Ec. (76)) está expresado en términos solamente de las funciones respuesta del sistema real.

### 3 Campo Local

En el capítulo anterior obtuvimos expresiones para las propiedades ópticas de sistemas no locales tomando en cuenta el cambio de sus funciones respuesta cerca de su superficie. Entre los efectos físicos que dan origen tanto a no localidad como a una variación de las funciones respuesta cerca de la superficie se encuentra el efecto de campo local que discutiremos a continuación.

Debido a la estructura atómica de la materia, tanto el campo eléctrico como la polarización inducida por éste en cualquier material tienen fluctuaciones en una escala microscópica, y por lo tanto esperamos que la función respuesta que relaciona a estas cantidades muestre inhomogeneidades en esta escala. Precisamente son estas inhomogeneidades en la función respuesta las que dan origen al patrón de difracción que se observa al iluminar un cristal con rayos X. Sin embargo, debido a que la longitud de onda de la luz visible y cercana al visible es muy grande, las propiedades ópticas de un cristal están caracterizadas por las funciones respuesta macroscópicas que relacionan, por ejemplo, a el promedio espacial de la polarización con el promedio espacial del campo eléctrico. En general las funciones respuesta macroscópicas no están dadas por el promedio espacial de las funciones respuesta microscópicas correspondientes.

Tomemos como ejemplo el caso de un cristal formado por moléculas polarizables (Fig. 6). El campo eléctrico es una suma del campo externo, que suponemos que varía lentamente en el espacio, y

### 3 Campo Local

de los campos producidos por los dipolos inducidos, que tienen fluctuaciones violentas en distancias del orden de la separación interatómica. El momento dipolar de una molécula dada, además de depender del campo macroscópico en la posición ocupada por ésta, depende del valor de la fluctuación del campo en esa posición, el cual a su vez depende del momento dipolar de las moléculas cercanas, que depende del campo macroscópico en la posición de éstas, y de las fluctuaciones en sus respectivas posiciones, que a su vez dependen... Vemos que a través de estas fluctuaciones del campo microscópico se transmite información de una molécula a otra sobre el valor del campo macroscópico (líneas punteadas de la Fig. 6) y por lo tanto las funciones respuesta macroscópicas son no locales y dependen de la disposición geométrica de las moléculas cercanas. Esta disposición geométrica se altera para las moléculas que se encuentran cerca de la superficie; por ejemplo, las moléculas que se hallan en la superficie en la figura 6 no tienen vecinas del lado izquierdo. Por esto el valor de las funciones respuesta macroscópicas difiere cerca de una superficie de su valor en el bulto.

El efecto de campo local cerca de superficies puede ser importante para el análisis de experimentos como reflectancia diferencial de capas adsorbidas en metales<sup>77</sup>, electro-reflectancia<sup>78</sup> y mediciones de la relación de dispersión del plasmón de superficie<sup>79</sup>. En el primer caso<sup>77</sup> se ha demostrado que la interacción dipolar entre las moléculas adsorbidas y entre éstas y sus imágenes da lugar a una dependencia de la posición de los picos

### 3 Campo Local

de reflectancia diferencial en la cobertura. En cuanto al segundo caso, se ha sugerido que el cambio en la electro-reflectancia y en la relación de dispersión del plasmón de superficie cuando se modifica el voltaje de polarización se debe al cambio en el campo local debido al cambio en el apantallamiento de las interacciones entre los iones del metal cuando se modifica la densidad de electrones de conducción cerca de la superficie\*. Por último, se ha observado que la velocidad de propagación del plasmón de superficie en la cara (110) de un cristal de plata depende de la dirección de propagación. Esta anisotropía podría deberse a una anisotropía inducida por la presencia de la superficie en el efecto de campo local.

En este capítulo vamos a obtener los efectos que el campo local en la cercanía de una superficie tiene en las propiedades ópticas de un cristal. Para ésto emplearemos un modelo simple que consiste en una red cúbica semiinfinita de átomos polarizables isotrópicos puntuales.

#### 3.1 Método perturbativo

De acuerdo a los resultados del capítulo 2, expresados en las ecuaciones (69) y (70), para calcular los cambios en las propiedades ópticas del cristal semiinfinito, solamente necesitamos calcular las cantidades  $\langle\langle\Delta\sigma_{xx}\rangle\rangle$ ,  $\langle\langle\Delta\sigma_{yy}\rangle\rangle$  y  $\langle\langle\Delta\sigma_{zz}\rangle\rangle$ . Es conveniente usar como sistema no perturbado el modelo de Fresnel\* con una función dieléctrica dada por la relación de Clausius-Mossotti\*\*:

### 3 Campo Local

$$\epsilon^0(z, z') = \begin{cases} \epsilon_{cm} \delta(z-z') & , z > 0, \\ \delta(z-z') & , z < 0, \end{cases} \quad (187)$$

donde

$$\frac{\epsilon_{cm} - 1}{\epsilon_{cm} + 2} = \frac{4\pi}{3} n \alpha, \quad (188)$$

$n$  es el número de moléculas por unidad de volumen en el bulto, y  $\alpha$  es la polarizabilidad de cada molécula definida mediante

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}^{loc}. \quad (189)$$

Aquí  $\vec{p}$  es el momento dipolar que adquiere la molécula en presencia de un campo  $\vec{E}^{loc}$ , el cual difiere del campo eléctrico total en el autocampo (singular) producido por el mismo dipolo  $\vec{p}$ ;  $\vec{E}^{loc}$  es la suma del campo externo más el campo producido por todos los demás dipolos del cristal.

Los resultados del capítulo 2 son válidos cuando  $\langle \Delta\epsilon_{xx}(z) \rangle$ ,  $\langle \Delta\epsilon_{yy}(z) \rangle$  y  $\langle \Delta\epsilon_{zz}(z) \rangle$  tienden a cero a una distancia de la superficie mucho menor que la longitud de onda en el vacío  $\lambda$ . Por lo tanto, en su cálculo podemos ignorar los efectos de retardamiento y escribir la ecuación (189) para cada molécula como

$$\vec{p}(\vec{r}_i) = \alpha \left[ \vec{E}^0 + \sum_j \vec{p}(\vec{r}_j) \cdot \nabla_i \nabla_i \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right], \quad (190)$$

donde  $\vec{r}_i$  y  $\vec{r}_j$  son las posiciones ocupadas por los dipolos, supusimos que el campo externo  $\vec{E}^0$  es constante y utilizamos la expresión estática para el campo eléctrico producido por los dipolos.<sup>23</sup>

### 3 Campo Local

$$\vec{E}^{\text{dip}}(\vec{r}) = \sum_j \vec{p}(\vec{r}_j) \cdot \nabla \nabla \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \quad (191)$$

En estas ecuaciones ignoramos la variación del campo externo a lo largo de la superficie y/o la variación normal a la superficie que debe acompañar a su variación temporal. También ignoramos el campo de inducción y el campo de radiación producido por un dipolo oscilante. En la sección 3.3 haremos un cálculo más detallado tomando en cuenta estas cantidades hasta orden lineal en  $d/\lambda$  donde  $d$  es la distancia interatómica.

En las Ecs. (190) y (191) el momento dipolar  $\vec{p}(\vec{r}_j)$  depende únicamente de el plano cristalino con la orientación de la superficie que contiene al punto  $\vec{r}_j$ , por lo que podemos reescribir éstas como

$$\vec{P}_n = \Gamma \left[ \vec{E}^o + \sum_m \vec{P}_m \cdot \left[ \Omega \sum_{j(m)} \nabla_n \nabla_n \frac{1}{|\vec{r}_n - \vec{r}_{jm}|} \right] \right] \quad (192)$$

$$\vec{E}^{\text{dip}}(\vec{r}) = \sum_m \vec{P}_m \cdot \left[ \Omega \sum_{j(m)} \nabla \nabla \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_{jm}|} \right] \quad (193)$$

en donde  $n$  y  $m$  numeran a los planos cristalinos,  $j$  numera a las posiciones atómicas en el  $m$ -ésimo plano,  $\Omega$  es el volumen por dipolo, y definimos  $\vec{P}_n = \vec{p}_n / \Omega$  como el momento dipolar por unidad de volumen y  $\Gamma = \epsilon / \Omega$  la polarizabilidad por unidad de volumen.

Ahora escribimos  $\vec{r} = (\vec{\rho}, z)$  y

### 3 Campo Local

$$\vec{r}_{jm} = (\vec{p}_m, z_m) + p_j \vec{a} + q_j \vec{b}, \quad (194)$$

donde  $\vec{p}$  denota vectores bidimensionales paralelos al plano x-y,  $(\vec{p}_m, z_m)$  es la posición de cualquier átomo en el plano m,  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  son la base de la red bidimensional que tiene la periodicidad de cada plano cristalino y  $p_j$  y  $q_j$  son enteros. El término entre paréntesis en la Ec. (193) es una función periódica de  $\vec{p}$  y, como veremos, es conveniente escribirla en términos de su serie bidimensional de Fourier:

$$f_m(\vec{r}) = \sum_{j(m)} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_{jm}|} = \sum_{\vec{G}} f_{m\vec{G}}(z) e^{i\vec{G} \cdot \vec{p}}, \quad (195)$$

donde los vectores  $\vec{G}$  constituyen la red recíproca de la red generada por  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ . Resolviendo la transformada de Fourier bidimensional de la ecuación de Poisson  $\nabla^2 f_m(\vec{r}) = -4\pi \sum_{j(m)} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jm})$ , obtenemos fácilmente los coeficientes de Fourier  $f_{m\vec{G}}(z)$ , y con éstos escribimos (193) como

$$\vec{E}^{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{2\pi Q}{A} \sum_m \vec{p}_m \cdot \nabla \nabla \left\{ -|z - z_m| + \sum_{\vec{G}} \frac{1}{G} e^{-G|z - z_m|} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{p} - \vec{p}_m)} \right\}, \quad (196)$$

donde A es el área de la celda unitaria bidimensional. Ahora escribimos (192) como

$$\vec{P}_n = r \left[ \vec{E}^0 + \sum_m \vec{U}_{nm} \vec{P}_m \right], \quad (197)$$

donde, haciendo  $\vec{r} = \vec{r}_n$  en (196), tenemos

$$\vec{U}_{nm} = \frac{2\pi\Omega}{A} \vec{v}_n \vec{v}_n \sum_{\vec{G}} \frac{1}{G} e^{-G|z_n - z_m|} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \quad (198)$$

cuando  $n \neq m$ . Las componentes no nulas de  $\vec{U}_{nm}$  son, escogiendo a los ejes  $x$  y  $y$  en direcciones principales,

$$(U_{nm})_{xx} = -\frac{2\pi\Omega}{A} \sum_{\vec{G}} \frac{(G_x)^2}{G} e^{-G|z_n - z_m|} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)}, \quad (199)$$

$$(U_{nm})_{yy} = -\frac{2\pi\Omega}{A} \sum_{\vec{G}} \frac{(G_y)^2}{G} e^{-G|z_n - z_m|} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)}, \quad (200)$$

$$(U_{nm})_{zz} = \frac{2\pi\Omega}{A} \sum_{\vec{G}} \frac{1}{G} e^{-G|z_n - z_m|} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)}, \quad (201)$$

y cumplen con la regla de suma  $\sum_i (U_{nm})_{ii} = 0^{**}$ .

La ventaja de haber escrito el campo dipolar  $\vec{E}^{dip}(\vec{r})$  y la interacción dipolar  $\vec{U}_{nm}$  en términos de los vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca bidimensional es que cuando  $z \neq z_m$  y cuando  $z_n \neq z_m$  las series en (196) y en (198)-(201) convergen muy rápidamente\*\* pues los sumandos decaen exponencialmente. Notamos que la interacción dipolar también decae muy rápidamente cuando  $z_n$  se aleja de  $z_m$ , y en la práctica podemos truncar la suma sobre  $m$  en (197) conservando únicamente los términos con  $|n-m| \leq N$  para algún entero  $N$  pequeño.



### 3 Campo Local

En la tabla 1 mostramos algunos valores de  $(U_{nm})_{ij}$  para distintas caras de distintos cristales cúbicos.

Para calcular  $\bar{U}_{nn}$  no podemos utilizar las Ecs. (198)-(201) directamente pues las sumas sobre  $\vec{G}$  divergen, lo cual es consecuencia de la divergencia del campo producido por un dipolo en la posición ocupada por éste. De acuerdo con (192) hay que sustraer este autocampo antes de evaluar la interacción de un plano cristalino consigo mismo. Sin embargo podemos evaluar esta interacción utilizando los resultados válidos en el bulto. Allí la polarización toma el valor

$$\vec{P}_0 = \chi_{cm} \vec{E}^M, \quad (202)$$

donde

$$\chi_{cm} = \frac{3}{3-4\pi f} \quad (203)$$

es la susceptibilidad de Claussius-Mossotti, y  $\vec{E}^M$  es el campo eléctrico macroscópico definido como el promedio espacial del campo eléctrico

$$\vec{E} = \vec{E}^0 + \vec{E}^{dip}. \quad (204)$$

La forma explícita de promediar este campo será discutida en la sección 4.2. Sin embargo nos basta con que este promedio elimine las fluctuaciones del campo en distancias del orden de la separación interatómica para obtener de (196)

### 3 Campo Local

$$\vec{E}_x^M = \vec{E}_x^0, \quad \vec{E}_y^M = \vec{E}_y^0, \quad \vec{E}_z^M = \vec{E}_z^0 - 4\pi P_z^M, \quad (205)$$

i.e. sólo la componente  $z$  del campo tiene un factor de depolarización no nulo. Notamos que

$$E_z^0 = D_z^M, \quad (206)$$

por lo que  $\langle \Delta \sigma_{xx}(z) \rangle$ ,  $\langle \Delta \sigma_{yy}(z) \rangle$  y  $\langle \Delta \sigma_{zz}(z) \rangle$  son la respuesta al campo externo  $\vec{E}^0$ . Por otro lado la Ec. (197) se convierte en

$$\vec{P}_b = \Gamma \left[ \vec{E}^0 + \sum_m \vec{U}_{0m} \vec{P}_b \right], \quad (207)$$

que al ser comparada con (202) nos lleva a las reglas de suma

$$\begin{aligned} \sum_m (U_{0m})_{xx} &= \sum_m (U_{0m})_{yy} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_m (U_{0m})_{zz} \\ &= \frac{4\pi}{3}, \end{aligned} \quad (208)$$

de donde podemos despejar  $\vec{U}_{nn} = \vec{U}_{00}$  en términos de una serie rápidamente convergente.

Una vez calculados los coeficientes  $\vec{U}_{nm}$  debemos resolver la Ec. (197) que escribimos como

$$\sum_m \vec{M}_{nm} \vec{P}_m = \Gamma \vec{E}^0, \quad (209)$$

con

$$(M_{nm})_{ij} = \epsilon_{nm} \delta_{ij} - \Gamma (U_{nm})_{ij}, \quad (210)$$

### 3 Campo Local

$n, m \geq 0$  y  $|n-m| \leq N$ , para obtener la polarización  $\vec{P}_m$ . Podemos hacer ésto fácilmente notando que la matriz  $\vec{M}_{nm}$  es tridiagonal por bloques:

$$\vec{M} = \begin{bmatrix} \vec{B}_0 & & & & & & \dots \\ \vec{A}_1 & \vec{C}_1 & & & & & \dots \\ 0 & \vec{B}_1 & & & & & \dots \\ \vdots & \vdots & \vec{C}_2 & & & & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vec{B}_2 & & & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vec{C}_3 & & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \dots \end{bmatrix}, \quad (211)$$

donde  $\vec{A}_i$ ,  $\vec{B}_i$  y  $\vec{C}_i$  son bloques de  $N \times N$  tensores, y  $\vec{A}_i$  y  $\vec{C}_i$  son matrices del tipo triangular superior y triangular inferior respectivamente. Entonces podemos hacer una eliminación del tipo de Gauss-Jordán y escribir (209) como

$$\vec{\lambda}_i \vec{\Pi}_i + \vec{C}_i \vec{\Pi}_i = \vec{\mu}_i, \quad (212)$$

donde  $\vec{\Pi}_i$  son matrices columna de  $N \times 1$  cuyos elementos son los vectores de polarización  $\vec{P}_n$  para  $n = N_i, \dots, N_i + N - 1$ , y donde  $\vec{\lambda}_i$  y  $\vec{\mu}_i$  se definen por inducción mediante

$$\vec{\lambda}_0 = \vec{B}_0, \quad (213)$$

$$\vec{\lambda}_{i+1} = \vec{B}_{i+1} - \vec{A}_{i+1} (\vec{\lambda}_i)^{-1} \vec{C}_i, \quad (214)$$

y

$$\vec{\mu}_0 = \vec{r} \vec{x}, \quad (215)$$

$$\vec{\mu}_{i+1} = \vec{r} \vec{x} - \vec{A}_{i+1} (\vec{\lambda}_i)^{-1} \vec{\mu}_i. \quad (216)$$

Aquí definimos a  $\vec{x}$  como una matriz columna de  $N \times 1$  cada uno de cuyos

elementos es el campo externo  $\vec{E}^0$ .

Ahora escogemos un número  $M$  suficientemente grande, de forma que la polarización  $\vec{P}_n$  para  $n \approx N=M$  no difiera mucho de su valor en el bulto dado por (202) y resolvemos (212) iterativamente como sigue:

$$\vec{P}_M = \vec{P}_b, \quad (217)$$

$$\vec{P}_1 = (\vec{\alpha}_1)^{-1} [\vec{\mu}_1 - \vec{C}_1 \vec{P}_{1+1}]. \quad (218)$$

Finalmente evaluamos las conductividades superficiales

$$\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle = - \frac{ic\epsilon_0}{E_0^x} \sum_n [(P_n)_x - (P_b)_x], \quad (219)$$

$$\langle\langle \Delta\sigma_{yy} \rangle\rangle = - \frac{ic\epsilon_0}{E_0^y} \sum_n [(P_n)_y - (P_b)_y], \quad (220)$$

$$\langle\langle \Delta\sigma_{zz} \rangle\rangle = - \frac{ic\epsilon_0}{E_0^z} \sum_n [(P_n)_z - (P_b)_z], \quad (221)$$

donde  $a = \Omega/A$  es la distancia entre planos cristalinos, y con éstas, los cambios en las propiedades ópticas de cristales cúbicos debido al efecto de campo local en la cercanía de la superficie.

### 3.2 Resultados

En las figuras 7-10 graficamos la polarización de cada plano cristalino normalizada a la polarización de Clausius-Mossotti,  $P_n / P_b$ , como función del número  $n$  del plano cristalino, correspondiendo  $n = 1$  a la superficie del cristal. Por conveniencia visual mostramos los resultados en forma de curvas suaves, aunque

### 3 Campo Local

debemos recordar que lo único que tiene significado físico de estas curvas es su valor para números  $n$  enteros.

En la Fig. 7 escogimos un cristal FCC, fijamos un valor de la función dieléctrica de Clausius-Mossotti  $\epsilon_{cm} = -5.0$  y comparamos la polarización paralela a la superficie para distintas caras cristalinas. Para la cara (110) consideramos los casos de polarización a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$  y a lo largo de la dirección  $[001]$ ; para las caras (100) y (111) todas las direcciones de polarización paralela a la superficie son equivalentes. Notamos que para la cara (111) la polarización toma prácticamente su valor del bulto después de un solo plano cristalino; la polarización para la cara (100) es muy parecida a la polarización para la cara (110) - dirección  $[1\bar{1}0]$  y decae a su valor del bulto en una distancia de aproximadamente 10 planos cristalinos, mientras que para la cara (110) - dirección  $[001]$  la polarización no toma su valor del bulto por más que nos alejemos de la superficie. Aunque la amplitud de las oscilaciones de la polarización y la distancia en la que éstas decaen depende del valor de la función dieléctrica, la figura 7 ilustra cómo un cambio de cara cristalina, o incluso un simple cambio en la dirección de polarización, puede producir un cambio notable en el comportamiento de la polarización.

En la Fig. 8 ilustramos, como en la Fig. 7, la dependencia que el comportamiento de la polarización en la cercanía de una superficie de un cristal FCC tiene en la orientación de ésta. En este caso graficamos la componente de la polarización normal a la

### 3 Campo Local

superficie y escogimos el valor  $\epsilon_{cm} = -5.5$ . En la Fig. 9 comparamos el comportamiento de la polarización paralela a la cara (100) de distintos cristales cúbicos para  $\epsilon_{cm} = -1.8$ . Finalmente en la Fig. 10 mostramos el comportamiento de la polarización en la cercanía de una superficie (110) de un cristal FCC para distintos valores de  $\epsilon_{cm}$ , escogiendo como dirección de polarización a la dirección [001]. Notamos que para algunos valores de  $\epsilon_{cm}$  la polarización toma su valor del bulto muy cerca de la superficie mientras que para otros valores las oscilaciones de la polarización no decaen. Queremos hacer notar que para obtener los resultados anteriores utilizamos una función dieléctrica real por lo que el decaimiento o no decaimiento de la polarización no está relacionado con la disipación de energía.

En la Fig. 11 mostramos como función de  $\epsilon_{cm}$  y para la cara (110) de un cristal FCC, las conductividades superficiales normalizadas  $\langle\langle\Delta\sigma_{xx}\rangle\rangle/i\omega a$  para el eje x orientado tanto en la dirección [110] como en la dirección [001], y  $\langle\langle\Delta\sigma_{zz}\rangle\rangle/i\omega a$  para el eje z en la dirección [110]. Recordamos de las figuras anteriores que para cada dirección de polarización hay valores de  $\epsilon_{cm}$  para los cuales la polarización no decae al valor de Claussius-Mossotti cerca de la superficie, por lo que las conductividades superficiales no están bien definidas. En la Fig. 11 graficamos estas conductividades solamente en regiones en que están bien definidas. Como la distancia entre planos cristalinos es del orden de angstroms, para frecuencias cercanas al visible  $\omega a/c$  es del orden de  $10^{-3}$  por lo que las

### 3 Campo Local

cantidades  $\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle/c$  y  $\langle\langle \Delta\sigma_{zz} \rangle\rangle/c$  que aparecen en el cálculo de las propiedades ópticas por el método perturbativo (por ejemplo en la Ec. (69)) son del orden de  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ . El que todas las conductividades superficiales se hagan cero en  $\epsilon_{cm} = 1.0$  se debe simplemente a que la polarizabilidad atómica se anula en este caso.

En las figuras 12 y 13 mostramos la reflectancia diferencial normalizada

$$F = \frac{\Delta R_p}{R_p} \frac{c}{\omega_0 a}, \quad (222)$$

calculada con la Ec. (98), como función de la frecuencia normalizada  $W = \omega/\omega_0$ , donde  $\Delta R_p$  es la diferencia entre la reflectancia de un cristal FCC de moléculas polarizables puntuales y la reflectancia calculada con las fórmulas de Fresnel, y donde utilizamos una Lorentziana,

$$\epsilon_{cm} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau}, \quad (223)$$

para modelar la función dieléctrica macroscópica local. En la Fig. 12 escogimos una superficie (110), un ángulo de incidencia de  $60^\circ$  y los parámetros  $\omega_p = 2\omega_0$  y  $\omega_0\tau = 100$ , de forma que la parte imaginaria de la función dieléctrica es despreciable, excepto en un intervalo de frecuencias muy pequeño centrado en  $\omega_0$ , i.e. el material es poco absorbente. En la Fig. 13 escogimos los mismos parámetros, exceptuando a la vida media  $\tau$ , la cual escogimos como  $\omega_0\tau = 1$ , lo cual corresponde a un material opaco que absorbe energía en una región muy amplia del espectro. En ambas figuras notamos que

la reflectancia diferencial normalizada alcanza valores del orden de 1 y mayor, lo cual conduce a reflectancias diferenciales del orden de  $\epsilon_0 a/c \approx 10^{-3}$  si  $\epsilon_0$  es cercana al visible. Lo que es más importante, hay una diferencia de este mismo orden de magnitud entre la reflectancia cuando el plano de incidencia contiene a la dirección  $[1\bar{1}0]$  y la reflectancia cuando el plano de incidencia contiene a la dirección  $[001]$ . Esta anisotropía inducida por la presencia de la superficie en las propiedades ópticas de un cristal cúbico, cuyo interior es isotrópico, podría ser observada, en principio, midiendo los cambios en la reflectancia mientras giramos el cristal alrededor de la normal a su superficie  $(110)$ . La resolución que se ha podido obtener en experimentos de reflectancia diferencial es de algunas partes por millón<sup>76</sup>, mucho mayor que la necesaria para observar el efecto que aquí encontramos.

Queremos hacer énfasis en que la predicción importante de nuestra teoría es la anisotropía inducida por la presencia de la superficie en las propiedades ópticas de cristales cúbicos, la cual está dada por la diferencia entre las dos curvas que aparecen graficadas tanto en la Fig. 12 como en la Fig. 13. En general el límite local de la función dieléctrica macroscópica en el bulto de un cristal cúbico real difiere del valor de Clausius-Mossotti en más de una parte en mil, por lo que cada una de las curvas de las Figs. 12 y 13 difiere de lo que podría observarse en un experimento. Sin embargo, pensamos que la anisotropía aquí calculada debe corresponder al experimento en la misma medida en que la teoría de Clausius-Mossotti corresponda a la función dieléctrica del bulto:



### 3 Campo Local

p. ej. si la teoría de Clausius-Mossotti nos da la función dieléctrica del bulto correcta hasta dos cifras significativas, esperamos que la anisotropía calculada con nuestra teoría sea correcta hasta dos cifras significativas.

Debemos mencionar que la estructura mostrada en la Fig. 12 para  $\omega > \omega_0$  no es confiable pues en esa región la polarización decae muy lentamente a su valor de Clausius-Mossotti. Para ilustrar esto mostramos en la Fig. 14 la parte real de la polarización normalizada  $P_n/P_b$  en la dirección normal a la superficie vs. el número  $n$  de plano cristalino para una frecuencia  $\omega = 1.4 \omega_0$ . Para una vida media corta,  $\omega_0 \tau = 1$ , las fluctuaciones de la polarización decaen rápidamente a su valor del bulto por procesos de absorción, mientras que para una vida media larga,  $\omega_0 \tau = 100$ , este decaimiento es muy lento. En la siguiente sección mostraremos cómo calcular las propiedades ópticas de cristales aún en el caso en que las fluctuaciones de la polarización no decaigan o decaigan muy lentamente hacia el interior del cristal.

### 3.3 Más Allá del Método Perturbativo

En la sección anterior obtuvimos algunos resultados para la modificación de las funciones respuesta en la cercanía de la superficie de un cristal, y los efectos que dichas modificaciones tienen en las propiedades ópticas, bajo la suposición de que la polarización toma su valor del bulto a una distancia de la superficie muy pequeña comparada con la longitud de onda de la luz. Sin embargo, tal y como lo indica las figuras 7, 10 y 14, existen ciertos valores de  $\epsilon_{cm}$  para los cuales esto no sucede, y la polarización presenta oscilaciones con una longitud de onda corta y que no decaen con la distancia a la superficie. Para estos valores de la polarizabilidad el método perturbativo de la sección anterior es inadecuado. En esta sección investigaremos el origen de estas oscilaciones, las condiciones para su existencia y los efectos que tienen en las propiedades ópticas del cristal.

Empezamos por considerar una onda incidente sobre la superficie de un cristal, con amplitud  $\vec{E}^0$  en el plano de incidencia (polarización P), frecuencia  $\omega$  y vector de onda  $\vec{q} = (Q, 0, q)$  con  $q^2 = Q^2 + q^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$ , donde  $q$  es la componente de  $\vec{q}$  normal a la superficie, y supusimos que la proyección de  $\vec{q}$  paralela a la superficie,  $\vec{Q} = (Q, 0)$ , apunta en la dirección  $x$ . El momento dipolar de los átomos de el  $m$ -ésimo plano depende entonces de la posición como

### 3 Campo Local

$$\vec{p}(\vec{r}_{jm}) = \vec{p}_m e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{jm}}, \quad (224)$$

por lo que la contribución del plano  $m$  a la polarización volumétrica es

$$\begin{aligned} \vec{P}_m(\vec{r}) &= \vec{p}_m \sum_{j(m)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{jm}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jm}) \\ &= \vec{P}_m \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{Q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{p}_m} \delta(z - z_m), \end{aligned} \quad (225)$$

donde utilizamos la notación introducida en la sección anterior. La ecuación que debemos resolver ahora es la Ec. (189), la cual escribimos como

$$\vec{P}_n = \Gamma \left[ \vec{E}_n^o + \sum_m \vec{E}_{nm} \right], \quad (226)$$

donde  $\vec{E}_n^o = \vec{E}^o e^{iqz_n}$  es la amplitud del campo incidente en el  $n$ -ésimo plano, y  $\vec{E}_{nm}$  es la amplitud en el  $n$ -ésimo plano del campo eléctrico producido por los dipolos del  $m$ -ésimo plano (quitando el autocampo cuando  $n = m$ ).

Para evaluar  $\vec{E}_{nm}$  vamos a considerar por separado cada componente de Fourier de la Ec. (225). Salvo una translación por el vector  $(\vec{p}_m, z_m)$ , el problema se reduce a encontrar el campo eléctrico producido por una placa infinitesimal en el plano  $x$ - $y$  con una corriente superficial

### 3 Campo Local

$$\vec{E}_{\vec{G}} = -i \omega a \vec{P} e^{i(\vec{Q}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (227)$$

Este problema se resuelve fácilmente utilizando la función de Green electromagnética del vacío<sup>22</sup> o empleando condiciones de contorno como las Ecs. (48) y (49) y la solución es

$$\vec{E}_{\vec{G}}(\vec{r}) = \vec{E}_{\vec{G}}(0\pm) e^{i(\vec{Q}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} e^{iq_{\vec{G}}|z|}, \quad (228)$$

donde

$$q_{\vec{G}} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - (\vec{Q}+\vec{G})^2}, \quad (229)$$

con  $\text{Im}(q_{\vec{G}}) > 0$  o  $\text{Im}(q_{\vec{G}}) = 0$  y  $\text{Re}(q_{\vec{G}}) > 0$ ,

$$(\vec{E}_{\vec{G}})_x(0\pm) = 2\pi i a \left[ \frac{\frac{\omega^2}{c^2} - (Q+G_x)^2}{q_{\vec{G}}} P_x \mp (Q+G_x) P_z \right], \quad (230)$$

$$(\vec{E}_{\vec{G}})_y(0\pm) = 2\pi i a \left[ -\frac{(Q+G_x)G_y}{q_{\vec{G}}} \mp G_y P_z \right], \quad (231)$$

$$(\vec{E}_{\vec{G}})_z(0\pm) = 2\pi i a \left[ \mp (Q+G_x) P_x + \frac{(\vec{Q}+\vec{G})^2}{q_{\vec{G}}} P_z \right], \quad (232)$$

y en donde el signo superior (inferior) corresponde a  $z > 0$  ( $z < 0$ ). Para obtener las Ecs. (230)-(232) supusimos que el vector polarización no tiene componente y, lo cual es correcto si  $\vec{Q}$  está al lo largo de las direcciones principales de los planos cristalinos, que es el único caso que voy a considerar.

Ahora sumamos  $\vec{E}_{\vec{G}}(\vec{r})$  sobre todos los vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca y hacemos las translaciones necesarias por los vectores

$(\vec{p}_m, z_m)$  para escribir (226) como

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$$\vec{P}_n = r \left[ \vec{E}_n^0 + \sum_m \vec{W}_{nm} \vec{P}_m + \sum_m \vec{R}_{nm} \vec{P}_m \right], \quad (233)$$

donde  $\vec{W}_{nm}$  proviene de los términos con  $\vec{G} \neq 0$  y  $\vec{R}_{nm}$  de el término con  $\vec{G} = 0$ , y están dados para  $n \neq m$  por

$$(W_{nm})_{xx} = -2\pi a \sum_{\vec{G}} \frac{G_x^2}{G} e^{-G|z_n - z_m|} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{p}_n - \vec{p}_m)}, \quad (234)$$

$$(W_{nm})_{zz} = 2\pi a \sum_{\vec{G}} G e^{-G|z_n - z_m|} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{p}_n - \vec{p}_m)}, \quad (235)$$

$$(W_{nm})_{xz} = (W_{nm})_{zx} = -\text{sgn}(z_n - z_m) 2\pi a Q =$$

$$\sum_{\vec{G}} \left[ 1 - \frac{G_x^2 |z_n - z_m|}{G} \right] e^{-G|z_n - z_m|} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{p}_n - \vec{p}_m)}, \quad (236)$$

$$(R_{nm})_{xx} = 2\pi a q e^{iq|z_n - z_m|}, \quad (237)$$

$$(R_{nm})_{zz} = 2\pi a \frac{Q^2}{q} e^{iq|z_n - z_m|}, \quad (238)$$

$$(R_{nm})_{xz} = (R_{nm})_{zx} = -\text{sgn}(z_n - z_m) 2\pi a Q e^{iq|z_n - z_m|}, \quad (239)$$

donde definimos  $\text{sgn}(z) \equiv 1(-1)$  si  $z > 0$  ( $z < 0$ ). Para obtener (234)-(236) supusimos que  $\frac{G_x}{G}$  y  $Q \ll G \approx \frac{1}{a}$  e hicimos un desarrollo a orden lineal en las pequeñas cantidades  $qa/c$  y  $Qa$ . También supusimos que la simetría de los planos cristalinos es tal que no aparecen términos lineales en  $Q$  en (234) y (235). Esto se cumple para las caras (100), (110) y (111) de los cristales cúbicos, aunque no se cumple en general. Notamos que  $\vec{W}_{nm}$  decae muy rápidamente cuando  $n$  se

### 3 Campo Local

aleja de  $m$  y representa una interacción coulombiana de corto alcance entre los planos cristalinos, mientras que  $\tilde{R}_{nm}$  decae muy lentamente o oscila sin decaer y representa una interacción de largo alcance a través del campo "radiado" por los planos cristalinos.

Los elementos diagonales de  $\tilde{W}_{nm}$  coinciden, al orden de aproximación empleado, con su valor cuando  $\frac{z}{c} = 0 = 0$  dado por  $\tilde{U}_{nm}$  en las Ecs. (199) y (201), y cumplen la regla de suma (208) a este mismo orden de aproximación, por lo que tenemos

$$(W_{nn})_{xx} = (W_{00})_{xx} = \frac{4}{3}\pi - 2 \sum_{m=1}^{\infty} (W_{0m})_{xx}, \quad (240)$$

$$(W_{nn})_{zz} = (W_{00})_{zz} = -\frac{8}{3}\pi - 2 \sum_{m=1}^{\infty} (W_{0m})_{zz}, \quad (241)$$

mientras que los elementos no diagonales de  $\tilde{W}_{nn}$  son

$$(W_{nn})_{xz} = (W_{nn})_{zx} = 0, \quad (242)$$

pues el campo producido por cada dipolo del plano  $n$  apunta en  $z = z_n$  a lo largo de la dirección  $z$  si el dipolo apunta en la dirección  $z$ , y está en el plano  $x-y$  si el dipolo apunta en la dirección  $x$ . También tenemos que la reacción de radiación de cada plano está dada por

$$(R_{nn})_{xx} = 2\pi i a q, \quad (243)$$

$$(R_{nn})_{zz} = 2\pi i a \frac{q^2}{q}, \quad (244)$$

$$(R_{nn})_{xz} = (R_{nn})_{zx} = 0. \quad (245)$$

Ahora usamos las reglas de suma (240) y (241) para escribir la Ec. (233) como

$$\sum_m^{\circ} \{ [i - \Gamma(\vec{w}^0 + \vec{R}_{nn} - \sum_j \vec{w}_{0j})] \delta_{nm} - \Gamma \vec{w}_{nm} \} \vec{P}_m = \Gamma(\vec{E}_n^d + \vec{E}_n^i), \quad (246)$$

donde indicamos con un cero en el signo de sumatoria  $\sum_m^{\circ}$  que la suma es únicamente sobre las posiciones  $m$  ocupadas por los planos del cristal. Aquí definimos

$$\vec{w}^0 = \begin{bmatrix} 4\pi/3 & 0 \\ 0 & -8\pi/3 \end{bmatrix}, \quad (247)$$

e introducimos los campos

$$\vec{E}_n^d = \vec{E}_n^o + \sum_{m < n} \vec{R}_{nm} \vec{P}_m, \quad (248)$$

y

$$\vec{E}_n^i = \sum_{m > n} \vec{R}_{nm} \vec{P}_m, \quad (249)$$

Notamos que  $\vec{E}_n^d$  es el campo que incide sobre el  $n$ -ésimo plano viajando hacia la derecha con vector de onda  $q$  y es la suma del campo incidente mas el campo radiado hacia la derecha por todos los planos que se encuentran a la izquierda del plano  $n$ . De la misma manera  $\vec{E}_n^i$  es el campo que incide sobre el  $n$ -ésimo plano viajando hacia la izquierda (Fig. 15). De su definición dada por (248) y

(249) vemos que  $\tilde{E}_n^d$  y  $\tilde{E}_n^i$  cumplen con las siguientes ecuaciones de diferencias:

$$\tilde{E}_{n+1}^d = (\tilde{E}_n^d + \tilde{R}^d \tilde{P}_n) e^{iqa}, \quad (250)$$

$$\tilde{E}_{n-1}^i = (\tilde{E}_n^i + \tilde{R}^i \tilde{P}_n) e^{iqa}, \quad (251)$$

donde definimos

$$\tilde{R}^d = 2\pi i a \begin{bmatrix} q & -Q \\ -Q & Q=q/q \end{bmatrix}, \quad (252)$$

y

$$\tilde{R}^i = 2\pi i a \begin{bmatrix} q & Q \\ Q & Q=q/q \end{bmatrix}. \quad (253)$$

Las Ecs. (250) y (251) tienen una interpretación muy sencilla: la onda que incide viajando hacia la derecha (izquierda) sobre un plano dado es igual a la onda que incidió en el plano anterior mas la onda radiada por éste hacia la derecha (izquierda) (Fig. 15). El factor  $e^{iqa}$  es simplemente para tomar en cuenta el tiempo que tarda la onda en llegar de un plano al siguiente.

Con la introducción de los campos  $\tilde{E}_n^d$  y  $\tilde{E}_n^i$  hemos cambiado el problema de resolver la Ec. (233), la cual contiene términos de interacción de muy largo alcance  $\tilde{R}_{nm}$ , a resolver el sistema de ecuaciones acopladas de diferencias (246), (250) y (251) donde sólo aparecen las interacciones de corto alcance  $\tilde{W}_{nm}$  que se pueden truncar después de N vecinos, donde N es un número pequeño. Las interacciones a través del campo de radiación aparecen en las Ecs.



### 3 Campo Local

(250) y (251) como interacciones con vecinos próximos únicamente. Notamos que el campo externo  $\vec{E}^0$  ya no aparece explícitamente en esta formulación, lo cual está relacionado con el teorema de extinción de Ewald-Oseen<sup>77, 78</sup>.

#### Cristal Infinito

En el bulto del cristal las soluciones de (246), (250) y (251) son, de acuerdo al teorema de Bloch, de la forma

$$\begin{aligned} \vec{P}_m &= \vec{P}_k e^{ikma}, \\ \vec{E}_m^d &= \vec{E}_k^d e^{ikma}, \\ \vec{E}_m^i &= \vec{E}_k^i e^{ikma}. \end{aligned} \quad (254)$$

Sustituyendo (254) en (246) obtenemos

$$\vec{M}_k \vec{P}_k = \Gamma (\vec{E}_k^d + \vec{E}_k^i), \quad (255)$$

donde

$$\vec{M}_k = \frac{1}{1 + \frac{4\pi}{3} x_{cm}} \left[ \frac{1+A+C_k}{F_k} \vec{F}_k \epsilon_{cm} (1+B+D_k) \right], \quad (256)$$

en donde definimos

$$A = -2\pi i a q x_{cm}, \quad (257)$$

$$B = -2\pi i a \frac{q^2}{q} \frac{x_{cm}}{\epsilon_{cm}}, \quad (258)$$

$$C_k = 2x_{cm} \sum_{m=1}^{\infty} (W_{0m})_{xx} (1 - \cos mka), \quad (259)$$

$$D_k = 2 \frac{x_{cm}}{e_{cm}} \sum_{m=1}^{\infty} (W_{Om})_{zz} (1 - \cos mka) , \quad (260)$$

y

$$F_k = -2i x_{cm} \sum_{m=1}^{\infty} (W_{Om})_{xz} \operatorname{sen} mka . \quad (261)$$

Multiplicamos la Ec. (255) por  $\tilde{N}_k^{-1}$  para despejar  $\tilde{P}_k$  obteniendo

$$\tilde{P}_k = \frac{x_{cm}}{\Delta_k} \tilde{N}_k (\tilde{E}_k^d + \tilde{E}_k^i) , \quad (262)$$

donde

$$\Delta_k = e_{cm} (1+A+C_k) (1+B+D_k) - F_k , \quad (263)$$

y

$$\tilde{N}_k = \begin{bmatrix} e_{cm}(1+B+D_k) & -F_k \\ -F_k & 1+A+C_k \end{bmatrix} . \quad (264)$$

Ahora sustituimos (254) y (262) en (250) y (251) obteniendo un sistema de dos ecuaciones acopladas homogéneas en  $\tilde{E}_k^d$  y  $\tilde{E}_k^i$  que escribimos como

$$\left\{ \left[ e_{cm}[(1+C)(1+D)-AB]-F^2-2QAF/q \right] e^{iqa} - \Delta e^{ika} \right\} \tilde{E}_x^d - e_{cm}[A(1+D)-B(1+C)] e^{iqa} \tilde{E}_x^i = 0 , \quad (265)$$

$$- e_{cm}[A(1+D)-B(1+C)] e^{iqa} \tilde{E}_x^d +$$

$$\left\{ \left[ e_{cm}[(1+C)(1+D)-AB]-F^2+2QAF/q \right] e^{iqa} - \Delta e^{-ika} \right\} \tilde{E}_x^i = 0 , \quad (266)$$

donde omitimos el subíndice k para simplificar la notación y utilizamos el hecho de que  $\tilde{E}^d$  y  $\tilde{E}^i$  cumplen con la ley de Gauss en el

vacío:

$$E_z^d = -\frac{q}{q} E_x^d, \quad (267)$$

$$E_z^i = \frac{q}{q} E_x^i, \quad (268)$$

para eliminar a las componentes z de los campos.

La condición para tener soluciones no triviales del sistema de ecuaciones (265)-(266) es la relación de dispersión que debe obedecer el vector de onda k, y es

$$\begin{aligned} & \left[ \epsilon_{cm} [(1+C)(1+D)-AB] - F^2 \right] \cos ka + 2i \frac{q}{q} AF \sin ka = \\ & \left[ \epsilon_{cm} [(1+C)(1+D)+AB] - F^2 \right] \cos qa - \\ & i \epsilon_{cm} [A(1+D)+B(1+C)] \sin qa, \end{aligned} \quad (269)$$

que es una ecuación par en Q, q y k. La razón entre los campos propagándose a la izquierda y a la derecha se obtiene de (265) y es

$$\frac{E_x^i}{E_x^d} = \frac{\epsilon_{cm} [(1+C)(1+D)-AB] - F^2 - 2qAF/q - \Delta e^{i(k-q)a}}{\epsilon_{cm} [A(1+D)-B(1+C)]}. \quad (270)$$

La relación de dispersión (269) tiene  $4N+2$  soluciones como mostraremos a continuación en el caso  $Q, q$  y  $\frac{w}{c} \ll G$  y  $\frac{1}{a}$ . Primero buscamos las soluciones de longitud de onda larga  $k^0 \approx \frac{w}{c}$  expandiendo (269) hasta segundo orden en las pequeñas cantidades  $Qa, qa, k^0 a$  y  $wa/c$  obteniendo la relación de dispersión usual

### 3 Campo Local

$$(k^0)^2 = \epsilon_{cm} \frac{u^2}{c^2} - Q^2, \quad (271)$$

correcta a primer orden en  $Qa$ ,  $qa$  y  $\omega a/c$ . La Ec. (271) es cuadrática en  $k^0$  y tiene dos soluciones que corresponden a ondas que se propagan en promedio a la derecha y a la izquierda con una velocidad de fase  $v = c/n$  donde  $n = \sqrt{\epsilon_{cm}}$  es el índice de refracción. Si ahora expandemos (270) hasta primer orden obtenemos que la razón entre los campos propagándose a la izquierda y a la derecha está dada por el coeficiente de reflexión de Fresnel mas una pequeña corrección:

$$\frac{E_x^i}{E_x^d} = - \frac{\epsilon_{cm} q - k^0}{\epsilon_{cm} q + k^0} (1 + ik^0 a). \quad (272)$$

Si ignoramos las demás soluciones de (269), lo cual equivale a ignorar los efectos de la interacción de corto alcance entre planos cristalinos pero sin violar las reglas de suma (240) y (241), podemos obtener de (271) y (272) una explicación sencilla de las propiedades ópticas elementales de medios cristalinos<sup>70</sup>. Por ejemplo, la ecuación (272) nos dice que la onda reflejada en la superficie de un cristal no es simplemente producida por los átomos de la superficie, sino que existe propagándose hacia la izquierda entre cada par de planos en el interior del cristal. Sin embargo lo que se observa dentro del cristal es el campo macroscópico que es el promedio de  $E_x^d + E_x^i$  el cual se propaga con vector de onda  $(Q, 0, k^0)$ ; ésta es la onda transmitida. Las amplitudes de reflexión y de transmisión obtenidas a partir de (272) coinciden con las expresiones de Fresnel para un medio local y homogéneo con función dieléctrica  $\epsilon_{cm}$ . El efecto de la pequeña corrección  $ik^0 a$  consiste en colocar a la superficie nominal de dicho medio local a una distancia

### 3 Campo Local

$\frac{a}{2}$  afuera de los planos cristalinos de los extremos del cristal.

Además de la solución  $k^0$  de la relación de dispersión (269) existen soluciones  $k'$  y  $k''$  de longitud de onda corta que se obtienen expandiendo hasta orden cero en  $Qa$ ,  $qa$  y  $\omega a/c$  y que cumplen respectivamente con

$$1 + C_{k'} = 1 + 2 \chi_{cm} \sum_{m=1}^{\infty} (W_{Om})_{xx} (1 - \cos mk'a) = 0 \quad (273)$$

y

$$1 + D_{k''} = 1 + 2 \frac{\chi_{cm}}{\epsilon_{cm}} \sum_{m=1}^{\infty} (W_{Om})_{zz} (1 - \cos mk''a) = 0. \quad (274)$$

Para estas soluciones las razones entre los campos que se propagan hacia la izquierda y hacia la derecha son

$$\frac{(E_{k'}^i)_x}{(E_{k'}^d)_x} = - e^{ik'a} \quad (275)$$

y

$$\frac{(E_{k''}^i)_x}{(E_{k''}^d)_x} = e^{ik''a} \quad (276)$$

Si truncamos la interacción de corto alcance a  $N$  planos vecinos, los miembros izquierdos de las relaciones de dispersión (273) y (274) se pueden escribir como polinomios de orden  $2N$  en  $e^{ik'a}$  y  $e^{ik''a}$  con  $N$  parejas de ceros de la forma  $(k, -k)$  cada una, que junto con las dos soluciones de (271) constituyen las  $4N+2$  soluciones de la relación de dispersión (269). En el cristal infinito estos  $4N+2$  modos son independientes entre sí y las

### 3 Campo Local

amplitudes de cada uno se determinan por las condiciones de contorno. Dependiendo del valor de  $\epsilon_{cm}$ , algunos o ninguno de los  $4N$  modos de longitud de onda corta se puede propagar, i.e. puede haber alguna o ninguna solución real de las Ecs. (273) y (274). En la tabla 2 mostramos el número de modos que se propagan en distintas regiones de  $\epsilon_{cm}$  para distintas caras de distintos cristales cúbicos.

#### Presencia de la Superficie

Los campos (254) cumplen con las ecuaciones (246) para los planos  $n$  a una distancia de la superficie mayor o igual a el producto del número  $N$  de interacciones de corto alcance no nulas por la distancia entre planos  $a$ , pero no cumplen con éstas para los planos cercanos a la superficie. Sin embargo vamos a buscar una solución de estas ecuaciones en forma de una superposición de los modos normales del bulto:

$$\begin{aligned} \vec{F}_m &= \sum_k \vec{F}_k e^{ikma}, \\ E_m^d &= \sum_k E_k^d e^{ikma}, \\ E_m^i &= \sum_k E_k^i e^{ikma}, \end{aligned} \quad (277)$$

donde la suma es sobre las  $4N+2$  soluciones  $k$  de la relación de dispersión (269), y los campos  $\vec{F}_k$ ,  $E_k^d$  y  $E_k^i$  cumplen con las Ecs. (262) y (270). Entonces las ecuaciones (246) se cumplen automáticamente para todos los planos lejanos de la superficie. La condición de que también se cumplan estas ecuaciones para los planos cercanos a la superficie son las condiciones de contorno que

### 3 Campo Local

permitirán encontrar las amplitudes  $\vec{P}_k$ ,  $\vec{E}_R^d$  y  $\vec{E}_k^i$ .

Por ejemplo, consideremos una placa cristalina de ancho  $Ma$  cuyos planos cristalinos ocupan las posiciones  $z = a, 2a, \dots, Ma$ , y sobre la que incide una onda electromagnética  $\vec{E}^o$  (Fig. 16). Las condiciones de contorno son: (1) que el campo incidente sea  $\vec{E}^o$

$$\vec{E}_0^d = \sum_k \vec{E}_k^d = \vec{E}^o, \quad (278)$$

(2) que no haya campo incidente desde la derecha

$$\vec{E}_M^i = \sum_k \vec{E}_k^i e^{ikMa} = 0, \quad (279)$$

y (3) que se cumpla (246) cerca de la superficie

$$\sum_m^o \{ [\vec{I} - \Gamma (\vec{W}^o + \vec{R}_{nn} - \sum_j \vec{W}_{Oj})] \epsilon_{nm} - \Gamma \vec{W}_{nm} \} \vec{P}_m = \Gamma (\vec{E}_n^d + \vec{E}_n^i),$$

$n = 1, 2, \dots, N, M-N+1, M-N+2, \dots, M-1, M. \quad (280)$

Podemos simplificar esta última ecuación notando que la superposición (277) cumple automáticamente con

$$\sum_m \{ [\vec{I} - \Gamma (\vec{W}^o + \vec{R}_{nn} - \sum_j \vec{W}_{Oj})] \epsilon_{nm} - \Gamma \vec{W}_{nm} \} \vec{P}_m = \Gamma (\vec{E}_n^d + \vec{E}_n^i), \quad (281)$$

que difiere de (280) en que la suma sobre  $m$  es libre y  $m$  puede tomar valores afuera del cristal. Restando (281) de (280) obtenemos

$$\Gamma \vec{W}_{N,0} \vec{P}_0 = 0$$

### 3 Campo Local

$$\Gamma \bar{W}_{N-1,0} \bar{P}_0 + \Gamma \bar{W}_{N-1,-1} \bar{P}_{-1} = 0$$

$$\Gamma \bar{W}_{N-2,0} \bar{P}_0 + \Gamma \bar{W}_{N-2,-1} \bar{P}_{-1} + \Gamma \bar{W}_{N-2,-2} \bar{P}_{-2} = 0$$

etc.

que nos lleva a expresar las condiciones de contorno como

$$\bar{P}_m = \sum_k \bar{P}_k e^{ikma} = 0,$$

$$m = -N+1, -N+2, \dots, -1, 0, M+1, M+2, \dots, M+N. \quad (282)$$

Debido a las Ecs. (262), (267), (268) y (270), en (277) sólo hay  $4N+2$  cantidades independientes, por ejemplo las amplitudes  $(\bar{E}_k^i)_x$  para los  $4N+2$  vectores de onda  $k$ . Por otro lado, las Ecs. (279), (280) y (282) son  $4N+2$  condiciones de contorno: 1 de la componente  $x$  de (278), 1 de la componente  $x$  de (279) (las componentes  $z$  no son independientes debido a (267) y (268)),  $2N$  de la componente  $x$  de (282) y las otras  $2N$  de su componente  $z$ . El problema está entonces totalmente determinado; las  $4N+2$  condiciones de contorno determinan a las  $4N+2$  amplitudes  $\bar{E}_k^i$  con las que podemos calcular  $\bar{E}_k^d$ ,  $\bar{P}_k$ , el campo eléctrico y la polarización en todo el interior del cristal y todas las propiedades ópticas de éste. Por ejemplo, la onda reflejada es

$$\bar{E}^r(z) = \bar{E}_0^i e^{-iqz} = \sum_k \bar{E}_k^i e^{-iqz}, \quad (283)$$

y la onda transmitida es

$$\bar{E}^t(z) = \bar{E}_{M+1}^d e^{iq(z-(M+1)a)}$$



$$= \sum_k \tilde{E}_k^d \cdot e^{i(k-q)(M+1)a} \cdot e^{-iqz} . \quad (284)$$

Los modos de superficie se obtienen haciendo  $\tilde{E}^o = 0$  y pidiendo que el sistema de ecuaciones homogéneas que resulta de las condiciones de contorno tenga soluciones distintas de la trivial.

Si el cristal es semiinfinito las condiciones de contorno se modifican ligeramente y son

$$\tilde{E}_0^d = \sum_k \tilde{E}_k^d = \tilde{E}^o , \quad (285)$$

$$\tilde{P}_m = \sum_k \tilde{P}_k \cdot e^{ikma} = 0, \quad m = -N+1, \dots, 0, \quad (286)$$

que son sólo  $2N+1$  ecuaciones, mas la exigencia de que todas las ondas decaigan o se propaguen en promedio hacia la derecha:

$$\tilde{P}_k = 0 \text{ si } \quad \text{Im}(k) < 0 \text{ o si } \quad \text{Im}(k) = 0 \text{ y } \text{Re}(k) < 0. \quad (287)$$

que son las  $2N+1$  condiciones restantes.

Ahora podemos entender el origen de las oscilaciones mencionadas al principio de esta sección. Para algunos valores de  $\epsilon_{cm}$  no existe solución real de las relaciones de dispersión (273) y (274) por lo que la contribución de los modos de longitud de onda corta a la polarización decaen rápidamente al alejarnos de la superficie. La polarización converge entonces rápidamente a su valor de longitud de onda larga en el bulto dada por la relación de Clausius-Mossotti (202), correcta hasta orden lineal en  $\omega a/c$ . Sin

### 3 Campo Local

embargo, existen valores de  $\epsilon_{cm}$  para los cuales hay soluciones reales de las relaciones (273) y (274). En estos casos la polarización presenta fluctuaciones alrededor de su valor de Clausius-Mossotti las cuales no decaen al alejarnos de la superficie. La amplitud de estas oscilaciones está determinada por las condiciones de contorno.

#### 3.4 Resultados

Vamos ahora a calcular la reflectancia para distintos cristales, caras y polarizaciones. Empezamos por escribir las condiciones de contorno (285) y (286) como la ecuación matricial

$$M X = X^{inc}, \quad (288)$$

donde  $X$  es un vector columna cuyos  $2N+1$  elementos son  $(E_{k_0}^i)_x$ ,  $(E_{k_1}^i)_x$  y  $(E_{k_i}^i)_x$  y donde  $k_i$  y  $k_i^*$  son todas las soluciones de las relaciones de dispersión (273) y (274) consistentes con (287);  $X^{inc}$  es un vector columna cuyo primer elemento es el campo incidente  $(E^{inc})_x$  y cuyos demás elementos son nulos; y la matriz  $M$  se obtiene sustituyendo (267), (268), (272), (275) y (276) en (262), sustituyendo el resultado en (286) y utilizando las relaciones de dispersión. Para simplificar la notación omitiremos en adelante el subíndice  $x$  y el superíndice  $i$ . Ahora realizamos un desarrollo de la Ec. (288) en potencias de la pequeña cantidad  $\omega a/c$  obteniendo

$$M^{(0)} X^{(1)} = -M^{(1)} X^{(0)}, \quad (289)$$

donde  $X^{(0)}$  es un vector columna cuyos elementos son

$$E_i^{(0)} = E_{k_0}^{(0)} = - \frac{\epsilon_{cm} q - k_0}{\epsilon_{cm} q + k_0} E_{inc}, \quad (290)$$

$$E_i^{(0)} = 0, \quad i=2, \dots, 2N+1, \quad (291)$$

los elementos de  $M^{(0)}$  son

$$M_{11}^{(0)} = - \frac{\epsilon_{cm} q + k_0}{\epsilon_{cm} q - k_0}, \quad (292)$$

$$M_{1j}^{(0)} = - e^{-ik_j^i a}, \quad j = 2, \dots, N+1, \quad (293)$$

$$M_{1j}^{(0)} = e^{-ik_j^i a}, \quad j = N+2, \dots, 2N+1, \quad (294)$$

$$M_{ij}^{(0)} = (1 - e^{-ik_j^i a}) e^{ik_j^i m_i a}, \quad i=2, \dots, N+1, \quad j=2, \dots, N+1, \quad (295)$$

$$M_{ij}^{(0)} = (1 - e^{-ik_j^i a}) e^{ik_j^i m_i a}, \quad i=N+2, \dots, 2N+1, \quad j=N+2, \dots, 2N+1, \quad (296)$$

$$M_{ij}^{(0)} = 0 \text{ en otros casos,} \quad (297)$$

y los elementos de  $M^{(1)}$  son

$$M_{11}^{(1)} = ik_0 a \frac{\epsilon_{cm} q + k_0}{\epsilon_{cm} q - k_0}, \quad (298)$$

$$M_{1i}^{(1)} = iqa(\epsilon_{cm} - 1) \frac{k_0}{\epsilon_{cm} q - k_0}, \quad i=2, \dots, N+1, \quad (299)$$

$$M_{1i}^{(1)} = - iqa(\epsilon_{cm} - 1) \frac{Q}{\epsilon_{cm} q - k_0}, \quad i=N+2, \dots, 2N+1. \quad (300)$$

Los elementos restantes de  $M^{(1)}$  no son importantes aquí debido a (291). Para cada valor de  $j$  en las Ecs. (293) y (295),  $k_j^i$  toma un valor de entre sus  $N$  posibles valores; lo mismo hace  $k_j^i$  en las Ecs. (294) y (296). De la misma forma, para cada valor de  $i$  en las Ecs. (295) y (296)  $m_i$  toma uno de sus posibles valores  $-N+1, \dots, 0$ .

Notamos que podemos escribir la Ec. (289) como tres sistemas de ecuaciones que son

$$\sum_{k_j} e^{ik_j^* a} (1 - e^{-ik_j^* a}) E_{k_j}^{(1)} = -iqa(\epsilon_{cm} - 1) \frac{k^0}{\epsilon_{cm} q - k^0} E_{k^0}^{(0)}, \quad (301)$$

$$\sum_{k_j} e^{ik_j^* a} (1 - e^{-ik_j^* a}) E_{k_j}^{(2)} = iqa(\epsilon_{cm} - 1) \frac{Q}{\epsilon_{cm} q - k^0} E_{k^0}^{(0)}, \quad (302)$$

$$E_{k^0}^{(0)} = ik^0 a - \frac{\epsilon_{cm} q - k^0}{\epsilon_{cm} q + k^0} \left[ \sum_{k_j} e^{-ik_j^* a} E_{k_j}^{(1)} - \sum_{k_j} e^{-ik_j^* a} E_{k_j}^{(2)} \right]. \quad (303)$$

La simplicidad de los coeficientes de  $E_{k_j}^{(1)}$  y  $E_{k_j}^{(2)}$  nos permite hallar la solución de los sistemas de Ecs. (301) y (302) en forma cerrada obteniendo

$$E_{k_i}^{(1)} = -iqa \frac{\epsilon_{cm} - 1}{1 - e^{-ik_i^* a}} \frac{k^0}{\epsilon_{cm} q - k^0} \prod_{j \neq i} \frac{1 - e^{-ik_j^* a}}{e^{-ik_i^* a} - e^{-ik_j^* a}}, \quad (304)$$

$$E_{k_i}^{(2)} = iqa \frac{\epsilon_{cm} - 1}{1 - e^{-ik_i^* a}} \frac{Q}{\epsilon_{cm} q - k^0} \prod_{j \neq i} \frac{1 - e^{-ik_j^* a}}{e^{-ik_i^* a} - e^{-ik_j^* a}}. \quad (305)$$

### 3 Campo Local

donde utilizamos la letra  $\Pi$  para denotar productos. Finalmente sustituimos (304) y (305) en (303) y en (283) para obtener la diferencia a primer orden en  $\omega a/c$  entre la reflectancia del cristal de dipolos puntuales y la reflectancia de un medio local homogéneo:

$$\frac{\Delta R_D}{R_p} = 2 \operatorname{Re} \left\{ \left[ E_{k_0}^{(1')} + \sum_{k_1} E_{k_1}^{(1')} + \sum_{k_1'} E_{k_1'}^{(1')} \right] / E_{k_0}^{(0')} \right\}. \quad (306)$$

Se puede demostrar que las Ecs. (303)-(306) equivalen a las Ecs. (98) y (219)-(221) en el caso de que la polarización decaiga suficientemente rápido a su valor del bulto para que el método perturbativo utilizado en la sección anterior sea válido, i.e. cuando todos los vectores  $k'$  y  $k''$  tienen una parte imaginaria grande.

En las figuras 17-24 mostramos la reflectancia diferencial normalizada (222) como función de la frecuencia normalizada  $\omega/\omega_0$  utilizando el modelo (223) de la función dieléctrica  $\epsilon_{cm}$  para distintos ángulos de incidencia, tiempos de relajamiento y cara cristalina. Observamos que conforme disminuye el tiempo de relajamiento los picos de reflectancia diferencial disminuyen en altura y aumentan en ancho, pero en todos los casos son de orden  $\omega a/c$ . De acuerdo con la discusión al final de la sección anterior, las gráficas mostradas en la Fig. 22 coinciden exactamente con las gráficas de la Fig. 13, y las de la Fig. 20 coinciden con las de la Fig. 12 en la región  $\omega < \omega_0$  en la que estas últimas son válidas. En la Fig. 23 mostramos como la reflectancia cambia también al iluminar

distintas caras cristalinas.

Por último, con la Fig. 24 ilustramos la contribución de los modos que se propagan a la reflectancia diferencial en cristales transparentes. Para frecuencias fuera de la región  $\omega = \omega_0$ , el sistema no puede disipar energía y la única forma de restarle energía a la onda reflejada es excitando modos que se propaguen hacia el interior del cristal. Basados en la tabla 2 indicamos sobre la figura 24 las regiones en frecuencia en que pueden existir los distintos modos.

Para frecuencias en la región A existe un modo que se propaga cuya polarización apunta en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . Conforme nos acercamos al extremo de esta región ( $\omega = 1.3 \omega_0$ ) la reflectancia diferencial tiende a cero cuando  $E_x \parallel [1\bar{1}0]$ , tanto para incidencia normal como para incidencia no normal. En donde termina la región A empieza la región B en la cual existe un modo polarizado en la dirección normal a la superficie. Bajo incidencia normal no se puede excitar este modo por lo que la reflectancia diferencial permanece en cero. Para incidencia no normal sí se puede excitar este modo y la reflectancia diferencial se vuelve a separar de cero.

Para frecuencias en la región B también existe un modo polarizado en la dirección  $[001]$ , el cual no existe a frecuencias  $\omega \geq 1.95 \omega_0$ . Como para estas frecuencias no existen modos polarizados en la dirección  $[001]$  ni en la dirección  $[1\bar{1}0]$ , la anisotropía en la reflectancia diferencial desaparece tanto para

### 3 Campo Local

incidencia normal como para incidencia no normal.

En resumen, en este capítulo obtuvimos las propiedades ópticas de cristales formados por átomos polarizables puntuales tomando en cuenta las variaciones del campo local en la cercanía de la superficie. Para ésto utilizamos dos métodos: el método perturbativo desarrollado en capítulo 2 que es válido cuando la polarización toma su valor del bulto cerca de la superficie, y un método basado en una superposición de modos del bulto que desarrollamos en la sección 3.3, el cual es válido aún cuando la polarización no decae a su valor del bulto cerca de la superficie, pero que sólo es aplicable al modelo de átomos puntuales. Los resultados obtenidos incluyen la predicción de una anisotropía inducida por la presencia de la superficie en las propiedades ópticas de cristales cúbicos, los cuales son isotrópicos en su interior. Esta anisotropía podría observarse utilizando las técnicas actuales de reflectancia diferencial. Para poder llevar a cabo este tipo de cálculos en cristales para los cuales el modelo de átomos puntuales es inaplicable, en el siguiente capítulo desarrollaremos un formalismo general para el cálculo de las propiedades ópticas de cristales a partir de su respuesta dieléctrica microscópica, sin recurrir a ningún modelo específico de ésta.

#### 4 Más allá del modelo de átomos puntuales

En el capítulo anterior obtuvimos los efectos que la presencia de la superficie tiene en las propiedades ópticas de un cristal suponiendo que éste está formado por átomos polarizables puntuales. En este capítulo vamos a desarrollar un formalismo general para el cálculo de estos efectos en un cristal caracterizado por una función dieléctrica microscópica  $\hat{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}')$  la cual se obtiene en principio resolviendo el problema cuántico de la respuesta a una onda electromagnética de un conjunto de electrones que se mueven en el potencial periódico del cristal<sup>10</sup>. Para ésto primero discutiremos la forma que toma la respuesta dieléctrica microscópica en cristales. Después haremos una definición precisa de los campos macroscópicos en el interior de el cristal y encontraremos expresiones para la respuesta dieléctrica macroscópica tanto en el bulto como en la cercanía de la superficie del cristal. Por último indicaremos cómo utilizar dicha respuesta macroscópica para el cálculo de propiedades ópticas utilizando el formalismo perturbativo desarrollado en el capítulo 2.

##### 4.1 Funciones respuesta de un cristal

En esta sección se obtienen distintas formas para las funciones respuesta y las ecuaciones constitutivas en cristales. Para ser concretos trabajaremos únicamente con los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{D}$  y con la ecuación constitutiva  $\vec{D} = \hat{\epsilon} \vec{E}$ , aunque los resultados pueden aplicarse a todos los campos de interés en un cristal, por ejemplo a  $\vec{j}$ , y a todas las ecuaciones constitutivas, por ejemplo a  $\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E}$ ,



$\vec{E} = \hat{\epsilon}^{-1} \vec{D}$ , etc. Queremos hacer notar que las ecuaciones de Maxwell en materiales no bastan para darle un significado físico al desplazamiento eléctrico, i.e. existen múltiples formas de definir  $\vec{D}$  consistentes con dichas ecuaciones<sup>100</sup>. Usualmente se piensa en  $\vec{D}$  como la suma de el campo eléctrico promedio mas  $4\pi$  multiplicado por el promedio de el momento dipolar por unidad de volumen, por lo que se suele considerar que el desplazamiento eléctrico solamente tiene sentido en una teoría macroscópica. Sin embargo existen definiciones de  $\vec{D}$  consistentes con las ecuaciones de Maxwell y que tienen sentido en teorías microscópicas<sup>101</sup>, por ejemplo

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + 4\pi \int_{-\infty}^t \vec{j}(\vec{r}, t')$$

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico microscópico y  $\vec{j}$  es el valor microscópico de la corriente interna en el material y se supone que las cargas internas se conservan y que la densidad de carga inicial es idénticamente cero. En este capítulo supondremos que  $\vec{D}$  tiene un significado microscópico de este tipo.

### Cristal infinito

Consideremos primero un cristal infinito. La función dieléctrica microscópica  $\hat{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}')$  que relaciona entre sí a los campos microscópicos  $\vec{D}(\vec{r})$  con  $\vec{E}(\vec{r}')$  no depende exclusivamente de la diferencia  $\vec{r} - \vec{r}'$  como lo haría en un medio homogéneo, sino que depende por separado de  $\vec{r}$  y de  $\vec{r}'$ . Sin embargo, la periodicidad del

cristal implica que todas las propiedades de éste, y por lo tanto  $\hat{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}')$ , permanecen invariantes si lo desplazamos una distancia  $-\vec{R}$ , donde  $\vec{R}$  es cualquier vector de la red cristalina. Desplazar el cristal una distancia  $-\vec{R}$  es equivalente a desplazar el punto de observación  $\vec{r}$  y el punto de excitación  $\vec{r}'$  simultáneamente añadiéndoles el vector  $\vec{R}$ , por lo que tenemos la simetría

$$\hat{\epsilon}(\vec{r}+\vec{R}, \vec{r}'+\vec{R}) = \hat{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (307)$$

Notamos que  $\hat{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}')$  no es periódica en  $\vec{r}$  ni en  $\vec{r}'$  por separado.

Es fácil ver que el operador dieléctrico  $\hat{\epsilon}$  conmuta con las translaciones  $\hat{T}_{\vec{R}}$  por vectores de la red  $\vec{R}$ . Por esto es conveniente expresar a los campos en términos de ondas de Bloch, mediante

$$\hat{E}(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} d\vec{q} \hat{E}(\vec{q}, \vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}, \quad (308)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unitaria, la integral es sobre todos los vectores de onda en la primera zona de Brillouin,  $\hat{E}(\vec{q}, \vec{r})$  es una función periódica de  $\vec{r}$  y  $\hat{E}(\vec{q}, \vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$  es eigenfunción de todos los operadores  $\hat{T}_{\vec{R}}$  con eigenvalores  $e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}$ . La ecuación (308) se puede invertir para obtener las funciones reducidas

$$\hat{E}(\vec{q}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \hat{E}(\vec{r}+\vec{R}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}+\vec{R})} \quad (309)$$

como demostramos a continuación:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{E}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{d}=\mathbf{q}'} \mathbf{E}(\mathbf{q}', \mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \\ &\quad \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}} \\ &= \mathbf{E}(\mathbf{q}, \mathbf{r}), \end{aligned}$$

donde utilizamos la Ec. (308), la periodicidad de  $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ , y la identidad

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \delta(\mathbf{q}). \quad (310)$$

Vamos a encontrar ahora la función respuesta que relaciona entre sí a los campos reducidos  $\mathbf{D}(\mathbf{q}, \mathbf{r})$  y  $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \mathbf{r})$  a partir de la ecuación material en el espacio real

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{d}=\mathbf{r}'} \tilde{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (311)$$

Empezamos por escribir

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{q}, \mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \int_{\mathbf{d}=\mathbf{r}'} \tilde{\epsilon}(\mathbf{r}+\mathbf{R}, \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} \\ &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{d}=\mathbf{r}'} \sum_{\mathbf{R}} \tilde{\epsilon}(\mathbf{r}+\mathbf{R}, \mathbf{r}') \int_{\mathbf{d}=\mathbf{q}'} \mathbf{E}(\mathbf{q}', \mathbf{r}') \\ &\quad e^{-i[\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})-\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}']}, \end{aligned}$$

donde usamos (311) y (308). Ahora escribimos la integral sobre  $\vec{r}'$  como una suma de integrales sobre la celda unitaria sustituyendo  $\vec{r}' + \vec{R}'$  en lugar de  $\vec{r}'$ , para obtener, utilizando la periodicidad de  $\vec{E}(\vec{q}', \vec{r}')$ ,

$$\vec{D}(\vec{q}, \vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{\vec{r}'} d^3\vec{r}' \int_0^{\vec{q}'} d^3\vec{q}' \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} \vec{e}(\vec{r}' + \vec{R}', \vec{r}' + \vec{R}'') \cdot \vec{E}(\vec{q}', \vec{r}') \cdot e^{-i[\vec{q}' \cdot (\vec{r}' + \vec{R}') - \vec{q}' \cdot (\vec{r}' + \vec{R}'')]} ,$$

que reescribimos usando la simetría (307) de  $\vec{e}$  como

$$\vec{D}(\vec{q}, \vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{\vec{r}'} d^3\vec{r}' \sum_{\vec{R}''} \vec{e}(\vec{r}' + \vec{R}'', \vec{r}') \cdot \int_0^{\vec{q}'} d^3\vec{q}' \vec{E}(\vec{q}', \vec{r}') \cdot e^{-i[\vec{q}' \cdot (\vec{r}' + \vec{R}'') - \vec{q}' \cdot \vec{r}']} \sum_{\vec{R}'} e^{-i(\vec{q}' - \vec{q}') \cdot \vec{R}'}$$

donde  $\vec{R}'' = \vec{R}' - \vec{R}'$ . Podemos evaluar la suma sobre  $\vec{R}'$  y la integral sobre  $\vec{q}'$  inmediatamente utilizando la identidad (310) para obtener finalmente

$$\vec{D}(\vec{q}, \vec{r}) = \int_0^{\vec{r}'} d^3\vec{r}' \vec{e}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}') \vec{E}(\vec{q}, \vec{r}'), \quad (312)$$

donde

$$\vec{e}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\vec{R}'} \vec{e}(\vec{r}' + \vec{R}', \vec{r}') \cdot e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}' + \vec{R}' - \vec{r}')} \quad (313)$$

es una función periódica tanto de  $\vec{r}$  como de  $\vec{r}'$ , es decir

$$\vec{e}(\vec{q}, \vec{r} + \vec{R}, \vec{r}') = \vec{e}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}' + \vec{R}) = \vec{e}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}') \quad (314)$$

para todos los vectores  $\vec{K}$  de la red.

Notamos en (312) que, tal como se espera en un cristal infinito, el pseudomomento  $\vec{q}$  de las ondas de Bloch es una cantidad conservada, i.e. la respuesta dieléctrica no mezcla funciones de Bloch con vectores de onda en la primera zona de Brillouin  $\vec{q}$  y  $\vec{q}'$  distintos. La ecuación constitutiva (312) es una simplificación de la ecuación inicial (311) pues si bien, en ambas aparece una integral sobre la posición  $\vec{r}'$ , en (311) esa integral es sobre todo el espacio mientras que en (312) la integral es sobre la celda unitaria solamente. Esta simplificación es análoga a la que se da en un medio infinito y homogéneo, en el que una transformada de Fourier lleva de (311) a una ecuación algebraica.

También notamos que un cambio en el vector de onda de  $\vec{q}$  a  $\vec{q} + \vec{K}$  donde  $\vec{K}$  es cualquier vector de la red recíproca definida mediante

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1, \quad (315)$$

es equivalente a un simple cambio de fase  $e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{r} - \vec{r}' )}$  en la respuesta (313). Por lo tanto toda la información física sobre la respuesta dieléctrica de un cristal está en  $\vec{\epsilon}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}')$  con  $\vec{q}$  en la primera zona de Brillouin, y  $\vec{r}$  y  $\vec{r}'$  en la celda unitaria, como podemos mostrar explícitamente invirtiendo la ecuación (313),

$$\tilde{\epsilon}(\vec{r}+\vec{R}, \vec{r}'+\vec{R}') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} d^3\vec{q} \tilde{\epsilon}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}') e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}+\vec{R}-\vec{r}'-\vec{R}')}. \quad (316)$$

La demostración de (316) es análoga a la demostración de (309).

A primera vista podría parecer sorprendente que  $\tilde{\epsilon}$  dependa simultáneamente de un vector de onda y de la posición, puesto que en principio  $\tilde{\epsilon}$  debe obtenerse de un cálculo cuántico, y los operadores cuánticos momento y posición no conmutan entre sí. Sin embargo podemos pensar en el momento  $\vec{q}$  restringido a la primera zona de Brillouin, y en las posiciones  $\vec{r}$  y  $\vec{r}'$  restringidas a una celda unitaria, en términos de los eigenvalores  $e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}}$ ,  $e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$  y  $e^{-i\vec{K}'\cdot\vec{r}'}$  de los operadores  $\hat{T}_{\vec{R}}$  y  $\hat{T}_{\vec{R}'}$  que trasladan al sistema por vectores de la red y que cambian su momento por vectores de la red recíproca respectivamente. Se puede comprobar que todos los operadores  $\hat{T}_{\vec{R}}$  conmutan con todos los operadores  $\hat{T}_{\vec{R}'}$ .

Como los campos  $\tilde{E}(\vec{q}, \vec{r})$  y  $\tilde{D}(\vec{q}, \vec{r})$  tienen la periodicidad de la red cristalina, pueden desarrollarse en series de Fourier de la forma

$$\tilde{E}(\vec{q}, \vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \tilde{E}_{\vec{K}}(\vec{q}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}, \quad (317)$$

donde

$$\tilde{E}_{\vec{K}}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \tilde{E}(\vec{q}, \vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}. \quad (318)$$

Ahora vamos a encontrar la función respuesta que relaciona entre sí a los coeficientes de Fourier  $\vec{D}_{\vec{K}}(\vec{q})$  con  $\vec{E}_{\vec{K}}(\vec{q})$ . Empezamos por escribir

$$\begin{aligned}\vec{D}_{\vec{K}}(\vec{q}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \vec{D}(\vec{q}, \vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \vec{\epsilon}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}') \vec{E}(\vec{q}, \vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \\ &= \sum_{\vec{K}'} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \vec{\epsilon}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}') e^{-i(\vec{K}\cdot\vec{r} - \vec{K}'\cdot\vec{r}')} \vec{E}_{\vec{K}'}(\vec{q})\end{aligned}$$

donde utilizamos la ecuación material (312) y la ecuación (318).

Realizando las integrales sobre  $\vec{r}$  y  $\vec{r}'$  obtenemos

$$\vec{D}_{\vec{K}}(\vec{q}) = \sum_{\vec{K}'} \vec{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'}(\vec{q}) \vec{E}_{\vec{K}'}(\vec{q}) \quad (319)$$

donde definimos los coeficientes de Fourier de  $\vec{\epsilon}$  mediante

$$\vec{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \vec{\epsilon}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}') e^{-i(\vec{K}\cdot\vec{r} - \vec{K}'\cdot\vec{r}')}. \quad (320)$$

Debido a la periodicidad de  $\vec{\epsilon}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}')$  podemos invertir la Ec. (320) obteniendo

$$\vec{\epsilon}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}} \sum_{\vec{K}'} \vec{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'}(\vec{q}) e^{i(\vec{K}\cdot\vec{r} - \vec{K}'\cdot\vec{r}')}. \quad (321)$$

Para tenerlos como referencia, escribimos también los coeficientes de Fourier de los campos,  $\vec{E}_{\vec{K}}(\vec{q})$ , y de la respuesta dieléctrica,

$\tilde{e}_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}(\mathbf{q})$ , en términos de la representación usual de los campos y la respuesta en el espacio real  $\tilde{\mathbf{E}}(\vec{r})$  y  $\tilde{\mathbf{e}}(\vec{r}, \vec{r}')$ ,

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \sum_{\mathbf{K}} \tilde{\mathbf{E}}(\vec{r}+\vec{K}) e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{K}) \cdot (\vec{r}+\vec{K})}, \quad (322)$$

$$\tilde{\mathbf{E}}(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} d^3\mathbf{q} \sum_{\mathbf{K}} \tilde{\mathbf{E}}_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{K}) \cdot \vec{r}}, \quad (323)$$

$$\tilde{e}_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \sum_{\mathbf{K}} \tilde{\mathbf{e}}(\vec{r}+\vec{K}, \vec{r}') e^{-i[(\mathbf{q}+\mathbf{K}) \cdot (\vec{r}+\vec{K}) - (\mathbf{q}+\mathbf{K}') \cdot \vec{r}']}, \quad (324)$$

$$\tilde{\mathbf{e}}(\vec{r}, \vec{r}') = \int_{\Omega} \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{K}'} \tilde{e}_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}(\mathbf{q}) e^{i[(\mathbf{q}+\mathbf{K}) \cdot (\vec{r}+\vec{K}) - (\mathbf{q}+\mathbf{K}') \cdot \vec{r}']}, \quad (325)$$

y en términos de las transformadas de Fourier usuales de éstos,

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{q}+\mathbf{K}) = \Omega \tilde{\mathbf{E}}_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}), \quad (326)$$

$$\tilde{\mathbf{e}}(\mathbf{q}+\mathbf{K}, \mathbf{q}'+\mathbf{K}') = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}') \tilde{e}_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}(\mathbf{q}), \quad (327)$$

donde definimos

$$\tilde{\mathbf{E}}(\vec{p}) = \int_{\Omega} d^3\vec{r} \tilde{\mathbf{E}}(\vec{r}) e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (328)$$

y

$$\tilde{\mathbf{e}}(\vec{p}, \vec{p}') = \int_{\Omega} d^3\vec{r} \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \tilde{\mathbf{e}}(\vec{r}, \vec{r}') e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{r} - \vec{p}' \cdot \vec{r}')}. \quad (329)$$

Vemos que así como en un medio homogéneo la respuesta dieléctrica está caracterizada por una función que a cada vector de



onda  $\vec{q}$  le asocia un tensor  $\vec{\epsilon}(\vec{q})$ , en un cristal la respuesta dieléctrica está caracterizada por una función que a cada vector de onda en la primera zona de Brillouin le asocia una matriz infinita  $\vec{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'}(\vec{q})$  cuyos índices son todos los vectores  $\vec{K}$  y  $\vec{K}'$  en la red recíproca, y cada uno de cuyos elementos es un tensor que actúa en el espacio tridimensional. Si sobre un cristal incide una onda electromagnética con vector de onda  $\vec{p}$ , ésta se acopla mediante los elementos no diagonales de  $\vec{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'}(\vec{q})$ , donde  $\vec{p} = \vec{q} + \vec{K}'$ , a todas las ondas cuyo vector de onda  $\vec{q} + \vec{K}$  difiera de  $\vec{p}$  por un vector  $\vec{K} - \vec{K}'$  de la red recíproca. Debido a las inhomogeneidades microscópicas de un cristal, el momento  $\vec{p}$  no se conserva, pero debido a la periodicidad sólo se acoplan entre sí ondas cuyos momentos difieren por vectores de la red recíproca.

#### Cristal finito

Si el cristal es finito, la simetría (307) se rompe por la presencia de la superficie del cristal. Vamos a generalizar los resultados anteriores al caso de un cristal cuya periodicidad se vé rota en la dirección  $z$  por una superficie paralela al plano  $x-y$ , pero que conserva una periodicidad bidimensional a lo largo del plano  $x-y$ . En lugar de (307), ahora tenemos

$$\vec{\epsilon}(\vec{r}_0 + \vec{x}, z, \vec{r}'_0 + \vec{x}, z') = \vec{\epsilon}(\vec{r}_0, z, \vec{r}'_0, z'), \quad (330)$$

donde  $\vec{r}_0$  y  $\vec{r}'_0$  son las proyecciones de los vectores de posición  $\vec{r}$  y

#### 4 Más Allá del Modelo ...

$\vec{r}'$  sobre la superficie del cristal,  $z$  y  $z'$  son las componentes de  $\vec{r}'$  y  $\vec{r}'$  normales a la superficie, y  $\vec{\lambda}$  es cualquier vector de la red bidimensional que caracteriza a la periodicidad a lo largo de la superficie. La relación entre la red bidimensional ( $\vec{\lambda}$ ) y la red tridimensional ( $\vec{R}$ ) que caracteriza a la periodicidad en el interior del cristal será discutida mas adelante.

Usando la simetría (330) podemos hacer un desarrollo análogo al que nos llevó de la simetría (307) a las Ecs. (308)-(329). Omitiremos la mayor parte de las demostraciones por ser éstas muy similares a las que realizamos en el caso de periodicidad en tres dimensiones. Empezamos por expresar a los campos en términos de ondas de Bloch en dos dimensiones:

$$\vec{E}(\vec{r}', z) = \frac{A}{(2\pi)^2} \int_{\vec{Q}} \vec{E}(\vec{Q}, \vec{r}', z) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}'}, \quad (331)$$

donde  $A$  es el área de la celda unitaria bidimensional, la integral es sobre todos los vectores de onda bidimensionales  $\vec{Q}$  en la primera zona bidimensional de Brillouin, y  $\vec{E}(\vec{Q}, \vec{r}', z)$  es una función periódica de  $\vec{r}'$ , dada por

$$\vec{E}(\vec{Q}, \vec{r}', z) = \sum_{\vec{\lambda}} \vec{E}(\vec{r}' + \vec{\lambda}, z) e^{-i\vec{Q} \cdot (\vec{r}' + \vec{\lambda})}, \quad (332)$$

como se puede mostrar usando la identidad

$$\sum_{\vec{x}} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{x}} = \frac{(2\pi)^2}{A} \delta(\vec{Q}). \quad (333)$$

La ecuación material (311) se puede escribir como una relación entre los campos reducidos  $\vec{D}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z)$  y  $\vec{E}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z)$  de la forma

$$\vec{D}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_{\vec{r}_0} d\vec{r}'_1 \vec{e}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z, \vec{r}'_1, z') = \vec{E}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z), \quad (334)$$

en donde la integral sobre  $\vec{r}'_1$  se realiza sobre una celda unitaria bidimensional, y

$$\vec{e}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z, \vec{r}'_1, z') = \sum_{\vec{x}} \vec{e}(\vec{r}_0 + \vec{x}, z, \vec{r}'_1, z') = e^{-i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_0 + \vec{x} - \vec{r}'_1)} \quad (335)$$

es una función periódica tanto de  $\vec{r}'_1$  como de  $\vec{r}_0$ , es decir

$$\begin{aligned} \vec{e}(\vec{Q}, \vec{r}_0 + \vec{x}, z, \vec{r}'_1, z') &= \vec{e}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z, \vec{r}'_1 + \vec{x}, z') \\ &= \vec{e}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z, \vec{r}'_1, z') \end{aligned} \quad (336)$$

para todos los vectores  $\vec{x}$  de la red bidimensional.

La red recíproca bidimensional ( $\vec{G}$ ) está definida mediante

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{x}} = 1. \quad (337)$$

Cuando la periodicidad a lo largo de la superficie no depende de la distancia a ésta, como sucedería en el caso de una superficie limpia en ausencia de reconstrucción, la red recíproca bidimensional  $\{\vec{G}\}$  está formada por la proyección sobre el plano x-y de la red recíproca tridimensional  $\{\vec{K}\}$ , i.e.

$$\{\vec{G}\} = \{\vec{K}_0\} = \{(K_x, K_y)\}. \quad (338)$$

Para mostrar esto consideremos cualquier función  $V(\vec{r})$  que tenga la periodicidad del bulbo:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}},$$

$$V(\vec{r}_0, z) = \sum_{\vec{K}_0} \left[ \sum_{K_z} V_{\vec{K}_0, K_z} e^{iK_z z} \right] e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_0}, \quad (339)$$

donde para cada vector  $\vec{K}_0$  que sea la proyección en el plano x-y de algún vector  $\vec{K}'$  de la red recíproca, sumamos sobre todos los valores de  $K_z$  distintos que sean la componente z de algún vector  $\vec{K} = (\vec{K}_0, K_z)$  de la red recíproca. Podemos escribir (339) como

$$V(\vec{r}_0, z) = \sum_{\vec{K}_0} V_{\vec{K}_0}(z) e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_0}, \quad (340)$$

donde

$$V_{\vec{K}_0}(z) = \sum_{K_z} V_{\vec{K}_0, K_z} e^{iK_z z}. \quad (341)$$

Si el plano x-y coincide con un plano cristalino, el

conjunto  $\{\vec{K}_n\}$  es una red discreta y la Ec. (340) muestra cómo esta red determina la periodicidad a lo largo de  $x$ - $y$  en el bulto. La red bidimensional  $\{\vec{X}\}$  se puede obtener ahora como la red recíproca de la red recíproca  $\{\vec{K}_n\}$ . Notamos que  $\{\vec{X}\} \neq \{\vec{K}_n\}$  en general.

Si debido a una reconstrucción de la superficie, o a la presencia de adsorbatos, la periodicidad del sistema cerca de la superficie fuera distinta a la periodicidad del bulto, pero conmensurable con esta última, entonces la red  $\{\vec{K}_n\}$  sólo sería una super-red de la red recíproca bidimensional  $\{\vec{G}\}$ , y la red  $\{\vec{X}\}$  sería una super-red de la red que encontramos en el párrafo anterior.

Volviendo a la respuesta dieléctrica, notamos que un cambio en el vector de onda de  $\vec{Q}$  a  $\vec{Q} + \vec{G}$  es equivalente a un cambio de fase  $e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}'_n)}$  en la función respuesta (335). Por lo tanto toda la información física sobre la respuesta dieléctrica de un sistema con periodicidad en dos dimensiones está en  $\vec{\epsilon}(\vec{Q}, \vec{r}_n, z, \vec{r}'_n, z')$  con  $\vec{Q}$  en la primera zona bidimensional de Brillouin, y  $\vec{r}_n, \vec{r}'_n$  en una celda unitaria bidimensional, como podemos mostrar explícitamente invirtiendo la Ec. (335),

$$\vec{\epsilon}(\vec{r}_n + \vec{X}, z, \vec{r}'_n + \vec{X}', z') = \frac{A}{(2\pi)^2} \int_{\vec{Q}=\vec{0}} \vec{\epsilon}(\vec{Q}, \vec{r}_n, z, \vec{r}'_n, z') \cdot e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_n + \vec{X} - \vec{r}'_n - \vec{X}')} \cdot \quad (342)$$

Como los campos  $\vec{E}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z)$  y  $\vec{D}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z)$  tienen la periodicidad bidimensional del sistema, podemos desarrollarlos en una serie de Fourier de la forma

$$\vec{E}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z) = \sum_{\vec{Q}} \vec{E}_{\vec{Q}}(\vec{Q}, z) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_0}, \quad (343)$$

donde

$$\vec{E}_{\vec{Q}}(\vec{Q}, z) = \frac{1}{A} \int_{\vec{Q}=\vec{r}_0} \vec{E}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z) e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_0}. \quad (344)$$

Podemos escribir la ecuación material como

$$\vec{D}_{\vec{Q}}(\vec{Q}, z) = \sum_{\vec{Q}'} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\epsilon}_{\vec{Q}\vec{Q}'}(\vec{Q}, z, z') \vec{E}_{\vec{Q}'}(\vec{Q}', z'), \quad (345)$$

o

$$\vec{D}_{\vec{Q}} = \sum_{\vec{Q}'} \hat{\epsilon}_{\vec{Q}\vec{Q}'} \vec{E}_{\vec{Q}'}, \quad (346)$$

en donde omitimos la dependencia explícita de todas las cantidades en  $z$ ,  $z'$  y en  $\vec{Q}$ , usamos el símbolo  $\hat{\epsilon}_{\vec{Q}\vec{Q}'}$  para indicar que éste es un operador integral, y definimos

$$\hat{\epsilon}_{\vec{Q}\vec{Q}'}(\vec{Q}, z, z') = \frac{1}{A} \int_{\vec{Q}=\vec{r}_0} \int_{\vec{Q}'=\vec{r}'_0} \epsilon(\vec{Q}, \vec{r}_0, z, \vec{r}'_0, z') e^{-i(\vec{Q} \cdot \vec{r}_0 - \vec{Q}' \cdot \vec{r}'_0)} \quad (347)$$

que podemos invertir obteniendo

$$\vec{E}(\vec{Q}, \vec{r}_0, z, \vec{r}'_0, z') = \frac{1}{A} \sum_{\vec{Q}} \sum_{\vec{Q}'} \hat{\epsilon}_{\vec{Q}\vec{Q}'}(\vec{Q}, z, z')$$

$$\epsilon_1(\vec{G} \cdot \vec{r}_0 - \vec{G}' \cdot \vec{r}'_1), \quad (348)$$

Por último, escribimos los coeficientes de Fourier de los campos y de la respuesta dieléctrica,  $E_{\vec{G}}(\vec{Q}, z)$  y  $\tilde{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{Q}, z, z')$ , en términos de la representación usual de éstos en el espacio real,  $\vec{E}(\vec{r}_0, z)$  y  $\tilde{\epsilon}(\vec{r}_0, z, \vec{r}'_1, z')$ ,

$$E_{\vec{G}}(\vec{Q}, z) = \frac{1}{A} \int_0^A d\vec{r}_0 \sum_{\vec{x}} \vec{E}(\vec{r}_0 + \vec{x}, z) e^{-i(\vec{Q} + \vec{G}) \cdot (\vec{r}_0 + \vec{x})}, \quad (349)$$

$$\vec{E}(\vec{r}_0, z) = \frac{A}{(2\pi)^2} \int_0^A d\vec{Q} = \vec{Q} \sum_{\vec{G}} \vec{E}_{\vec{G}}(\vec{Q}, z) e^{i(\vec{Q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}_0}, \quad (350)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{Q}, z, z') &= \frac{1}{A} \int_0^A d\vec{r}_0 \int_0^A d\vec{r}'_1 \sum_{\vec{x}} \tilde{\epsilon}(\vec{r}_0 + \vec{x}, z, \vec{r}'_1, z') \\ &\quad e^{-i[(\vec{Q} + \vec{G}) \cdot (\vec{r}_0 + \vec{x}) - (\vec{Q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'_1]}, \quad (351) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}(\vec{r}_0, z, \vec{r}'_1, z') &= \int_0^A \frac{d\vec{Q}}{(2\pi)^2} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} \tilde{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{Q}, z, z') \\ &\quad e^{i[(\vec{Q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}_0 - (\vec{Q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'_1]}, \quad (352) \end{aligned}$$

y en términos de las transformadas de Fourier usuales de éstos

$$\vec{E}(\vec{Q} + \vec{G}, z) = A \vec{E}_{\vec{G}}(\vec{Q}, z), \quad (353)$$

$$\tilde{\epsilon}(\vec{Q} + \vec{G}, z, \vec{Q}' + \vec{G}', z') = (2\pi)^2 \delta(\vec{Q} - \vec{Q}') \tilde{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{Q}, z, z'), \quad (354)$$

donde definimos

$$\vec{E}(\vec{r}, z) = \int d\vec{r}_0 \vec{E}(\vec{r}_0, z) e^{-i\vec{r} \cdot \vec{r}_0}, \quad (355)$$

y

$$\tilde{\epsilon}(\vec{P}, z, \vec{P}', z') = \int d^2\vec{r}_0 \int d^2\vec{r}'_0 \tilde{\epsilon}(\vec{r}_0, z, \vec{r}'_0, z') \cdot e^{-i[\vec{P} \cdot \vec{r}_0 - \vec{P}' \cdot \vec{r}'_0]} \quad (356)$$

Los resultados aquí obtenidos pueden aplicarse inmediatamente a las otras formas de las ecuaciones constitutivas. Por ejemplo, en analogía a las ecuaciones (319) y (346) podemos escribir

$$\tilde{E}_K^+(\vec{q}) = \sum_{K'} \tilde{\epsilon}^{-1}_{KK'}(\vec{q}) \tilde{D}_{K'}^+(\vec{q}), \quad (357)$$

y

$$\tilde{E}_G = \sum_{G'} \hat{\epsilon}^{-1}_{GG'} \tilde{D}_{G'}^+. \quad (358)$$

#### 4.2 Respuesta Macroscópicas en el Bulto

En la sección anterior encontramos la forma que toman las ecuaciones constitutivas en cristales. Si pudiéramos resolver las ecuaciones de Maxwell junto con la Ec. (319) o (345) obtendríamos no sólo las propiedades ópticas del cristal, sino también las fluctuaciones microscópicas de los campos electromagnéticos. Sin embargo, los experimentos ópticos no suelen ser analizados en términos de las funciones respuesta microscópicas, pues, además de que el análisis sería muy complejo, la longitud de onda de la luz utilizada es muy grande comparada con la distancia interatómica, y las fluctuaciones microscópicas de los campos y de las funciones respuesta no son observadas directamente. Estos experimentos se analizan usualmente en términos de las funciones respuesta macroscópicas que relacionan entre sí a los campos macroscópicos. En esta sección obtendremos expresiones para éstas en el interior de un



crystal en términos de las funciones respuesta microscópicas que discutimos en la sección anterior.

#### Definición de Cantidades Macroscópicas

Existen distintas formas de promediar los campos microscópicos para obtener los campos macroscópicos<sup>102</sup>. La que usaremos aquí consiste en hacer un promedio espacial del campo microscópico en una región suficientemente grande para que desaparezcan las fluctuaciones microscópicas, pero lo suficientemente chica para que tenga sentido hablar de la variación espacial del campo macroscópico. El promedio espacial toma en general la forma<sup>103</sup>

$$\bar{E}^M(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' w(\vec{r}-\vec{r}') \bar{E}(\vec{r}'), \quad (359)$$

donde utilizamos el superíndice M para denotar el promedio tridimensional, y la función de peso W está normalizada de acuerdo a

$$\int d^3\vec{r} w(\vec{r}) = 1. \quad (360)$$

Para definir completamente el campo macroscópico  $\bar{E}^M(\vec{r})$  en términos de el campo microscópico  $\bar{E}(\vec{r})$  es necesario especificar la función de peso. Vemos en la descomposición de Fourier (323) que los términos  $\bar{E}_{\vec{K}}(\vec{q})$  con  $\vec{K} \neq 0$  representan fluctuaciones en el campo con longitud de onda del orden de la distancia interatómica, que son precisamente los términos que no queremos que aparezcan en el campo macroscópico. Esto sugiere definir el campo macroscópico en el interior de un

crystal como

$$\vec{E}^M(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{d^3\vec{q}} \vec{E}_{\vec{k}=0}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}, \quad (361)$$

que puede escribirse como en (359) si definimos

$$W(\vec{r}) = \int_{d^3\vec{q}} \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \quad (362)$$

De (318) vemos que  $\vec{E}_0(\vec{q})$  es simplemente el promedio no ponderado de la parte periódica de la función de Bloch,  $\vec{E}(\vec{q}, \vec{r})$ , y podemos escribir (361) como

$$\vec{E}^M(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{d^3\vec{q}} \left[ \frac{1}{\Omega} \int_{d^3\vec{r}'} \vec{E}(\vec{q}, \vec{r}+\vec{r}') \right] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \quad (363)$$

Si sólo los vectores de onda  $\vec{q}$  pequeños contribuyen a la expansión de Bloch (363), podemos aproximar

$$\begin{aligned} \vec{E}^M(\vec{r}) &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{d^3\vec{q}} \left[ \frac{1}{\Omega} \int_{d^3\vec{r}'} \vec{E}(\vec{q}, \vec{r}+\vec{r}') \cdot \right. \\ &\quad \left. e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}+\vec{r}')} \right], \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{d^3\vec{r}'} \vec{E}(\vec{r}+\vec{r}'), \end{aligned} \quad (364)$$

que al compararse con (308) muestra cómo, para obtener la contribución con vector de onda  $\vec{q} \ll \vec{k}$  al campo macroscópico basta promediar en una celda unitaria la contribución con pseudomomento  $\vec{q}$  al campo microscópico.

Si tomamos la transformada de Fourier usual del campo macroscópico obtenemos

$$\vec{E}^M(\vec{q}) = \begin{cases} \Omega \vec{E}_0(\vec{q}) & \text{si } \vec{q} \text{ está en la 1ª zona de Brillouin,} \\ 0 & \text{si no.} \end{cases} \quad (365)$$

Recordando que en un cristal, la respuesta dieléctrica no mezcla componentes de Fourier con vectores de onda distintos dentro de la primera zona de Brillouin, definimos el tensor dieléctrico macroscópico mediante la ecuación

$$\vec{D}^M(\vec{q}) = \vec{\epsilon}^M(\vec{q}) \vec{E}^M(\vec{q}), \quad (366)$$

o en forma equivalente, tomando la transformada inversa de Fourier,

$$\vec{D}^M(\vec{r}) = \int_{d=\vec{r}'} \vec{\epsilon}^M(\vec{r}-\vec{r}') \vec{E}^M(\vec{r}') . \quad (367)$$

Notamos que la respuesta macroscópica en el interior de un cristal toma la misma forma que la respuesta en el interior de un medio homogéneo. Más adelante definiremos a los campos y a la respuesta macroscópica en la cercanía de una superficie.

Comparando (366) y (365) con (319) vemos que encontrar la respuesta macroscópica equivale a desacoplar los términos con  $\vec{K}, \vec{K}' = 0$  en el conjunto de ecuaciones acopladas (319). Esto no es posible en general, a menos que se utilice más información sobre los campos  $\vec{E}_R(\vec{q})$  o  $\vec{D}_R(\vec{q})$ . Esta información se obtiene de las ecuaciones de Maxwell y de las condiciones experimentales específicas. Como

veremos mas adelante, es conveniente expresar esta información en términos de las partes longitudinales y transversales de los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{D}$ , por lo que ahora discutiremos la descomposición longitudinal y transversal de los campos y de las funciones respuesta.

#### Descomposición Longitudinal y Transversal

Consideremos un campo vectorial cualquiera, por ejemplo el campo eléctrico  $\vec{E}(\vec{r})$ . Bajo condiciones muy generales<sup>104</sup> podemos descomponer a éste en una parte longitudinal  $\vec{E}^L(\vec{r})$  y una parte transversal  $\vec{E}^T(\vec{r})$  que cumplen con

$$\nabla \cdot \vec{E}^L(\vec{r}) = \nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}), \quad (368)$$

$$\nabla \times \vec{E}^L(\vec{r}) = 0, \quad (369)$$

$$\nabla \cdot \vec{E}^T(\vec{r}) = 0, \quad (370)$$

$$\nabla \times \vec{E}^T(\vec{r}) = \nabla \times \vec{E}(\vec{r}), \quad (371)$$

y

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}^L(\vec{r}) + \vec{E}^T(\vec{r}). \quad (372)$$

Vemos que la parte longitudinal del campo cumple ecuaciones del tipo electrostático, y su parte transversal cumple ecuaciones del tipo magnetostático, las cuales se pueden resolver por métodos estándar<sup>105</sup>.

De la Ec. (369),  $\vec{E}^L(\vec{r})$  se puede obtener de un potencial escalar  $\Phi(\vec{r})$ ,

$$\vec{E}^L(\vec{r}) = -\nabla \phi(\vec{r}), \quad (373)$$

que, por (368), obedece la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}), \quad (374)$$

una de cuyas soluciones es

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla' \cdot \vec{E}(\vec{r}'), \quad (375)$$

siempre que se pueda realizar la integral, por ejemplo, si  $\vec{E}$  decae en infinito. Finalmente obtenemos

$$\vec{E}^L(\vec{r}) = -\nabla \frac{1}{4\pi} \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla' \cdot \vec{E}(\vec{r}'), \quad (376)$$

que escribimos como

$$\vec{E}^L = \beta^L \vec{E}, \quad (377)$$

donde el proyector longitudinal es la composición

$$\beta_{ij}^L = \hat{v}_i \hat{v}^{-1} \hat{v}_j, \quad (378)$$

$\hat{v}$  es el operador gradiente, que puede escribirse como un operador integral con núcleo

$$\nabla(\vec{r}, \vec{r}') = \nabla \delta(\vec{r}-\vec{r}'), \quad (379)$$

y  $\hat{v}^{-1}$  es el inverso del operador laplaciano, i.e.  $\hat{v}^{-1} \hat{v} = \hat{1}$ , y su núcleo es

$$\nabla^2(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (380)$$

Para obtener el proyector transversal partimos de la ecuación (370), la cual nos permite escribir  $\vec{E}^T$  en términos de un potencial vectorial

$$\vec{E}^T(\vec{r}) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}). \quad (381)$$

Podemos escoger un potencial  $\vec{A}$  con divergencia nula, con lo cual la Ec. (371) se convierte en

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}) = -\nabla \times \vec{E}(\vec{r}), \quad (382)$$

con solución

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla' \times \vec{E}(\vec{r}'), \quad (383)$$

que lleva a

$$\vec{E}^T(\vec{r}) = \nabla \times \frac{1}{4\pi} \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla' \times \vec{E}(\vec{r}'), \quad (384)$$

que escribimos como

$$\vec{E}^T = \hat{P}^T \vec{E}, \quad (385)$$

donde

$$\hat{P}^T = -\hat{\nabla} \times \hat{\nabla} \times \hat{1}, \quad (386)$$

o tomando componentes

$$\hat{P}_{ij}^T = \epsilon_{ij} \hat{\nabla}_k \hat{\nabla} \times \hat{\nabla}_k - \hat{\nabla}_j \hat{\nabla} \times \hat{\nabla}_i. \quad (387)$$

Haciendo integrales por partes se puede demostrar que  $\hat{T}$  conmuta con  $\hat{Q}^{-2}$ , y por lo tanto podemos escribir (387) como

$$\hat{\beta}T = \hat{1} - \hat{\beta}L, \quad (388)$$

tal como requiere la ecuación (372). Notamos que los proyectores  $\hat{\beta}L$  y  $\hat{\beta}T$  son idempotentes,

$$(\hat{\beta}L)^2 = \hat{\beta}L, \quad (\hat{\beta}T)^2 = \hat{\beta}T, \quad (389)$$

y que

$$\hat{\beta}L \hat{\beta}T = \hat{\beta}T \hat{\beta}L = 0. \quad (390)$$

Las ecuaciones (368)-(372) no definen en forma única la descomposición de  $\hat{E}$  en una parte longitudinal y una parte transversal. Podríamos sumarle a  $\hat{E}^L$  y restarle a  $\hat{E}^T$  cualquier campo cuya divergencia y rotacional se anulen en todo el espacio; i.e.  $\nabla \Lambda$  donde  $\Lambda$  es cualquier solución de la ecuación de Laplace. Para definir en forma única esta descomposición es necesario imponer condiciones de contorno. El anularse en el infinito siempre y cuando  $\hat{E}$  lo haga, son las condiciones de contorno obedecidas por  $\hat{E}^L$  y  $\hat{E}^T$  tal y como están definidos en (376) y (384). Para condiciones de contorno arbitrarias, las ecuaciones (377), (378), (385) y (388) seguirían siendo válidas, pero la expresión (380) para el inverso  $\hat{Q}^{-2}$  del operador laplaciano  $\hat{V}^2$  debería modificarse según dichas condiciones.

Consideremos ahora un operador lineal, por ejemplo el operador dieléctrico. Multiplicándolo a ambos lados por el operador

identidad  $\hat{\mathbf{i}} = \hat{\beta}_L + \hat{\beta}_T$  obtenemos

$$\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}_{LL} + \hat{\epsilon}_{LT} + \hat{\epsilon}_{TL} + \hat{\epsilon}_{TT}, \quad (391)$$

donde

$$\hat{\epsilon}_{LL} = \hat{\beta}_L \hat{\epsilon} \hat{\beta}_L \quad (392)$$

es la parte longitudinal de la respuesta a un campo longitudinal,

$$\hat{\epsilon}_{TL} = \hat{\beta}_T \hat{\epsilon} \hat{\beta}_L \quad (393)$$

es la parte transversal de la respuesta a un campo longitudinal, y

$$\hat{\epsilon}_{LT} = \hat{\beta}_L \hat{\epsilon} \hat{\beta}_T, \quad (394)$$

$$\hat{\epsilon}_{TT} = \hat{\beta}_T \hat{\epsilon} \hat{\beta}_T, \quad (395)$$

tienen interpretaciones análogas. Podemos escribir la ecuación

material  $\hat{\mathbf{D}} = \hat{\epsilon} \hat{\mathbf{E}}$  como

$$\hat{\mathbf{D}}^\kappa = \sum_{\lambda} \hat{\epsilon}^{\kappa\lambda} \hat{\mathbf{E}}^\lambda, \quad (396)$$

donde los superíndices  $\kappa$  y  $\lambda$  toman los valores L y T.

### Respuesta Macroscópica Longitudinal

Consideremos un cristal infinito el cual excitamos con un campo eléctrico externo longitudinal  $\hat{\mathbf{E}}^{\text{ext}}$ , mediante la introducción en el cristal de cargas externas con densidad  $\rho^{\text{ext}}$ . El campo eléctrico total tiene como fuentes tanto a las cargas externas como a las cargas de polarización, y puede tener tanto parte longitudinal como parte transversal, mientras que la parte longitudinal del desplazamiento eléctrico cumple con



$$\nabla \cdot \vec{D}^L = 4 \pi \rho^{ext}, \quad (397)$$

y

$$\nabla \times \vec{D}^L = 0, \quad (398)$$

que son exactamente las mismas ecuaciones que cumple el campo eléctrico externo. Entonces podemos hacer la identificación

$$\vec{D}^L = \vec{E}^{ext}. \quad (399)$$

Como  $\vec{D}^L$  es el campo externo, nos conviene escribir a  $\vec{E}$  como respuesta a  $\vec{D}$  en lugar de viceversa. Si el campo externo consiste de una onda plana con vector de onda  $\vec{q}$ , entonces

$$\vec{D}^L_{\vec{R}}(\vec{q}) = \vec{D}^L_0(\vec{q}) \delta_{\vec{R}0}, \quad (400)$$

y de (357) obtenemos

$$\vec{E}^L_{\vec{R}} = (\vec{\epsilon}^{-1})_{LL} \delta_{\vec{R}0} \vec{D}^L_0, \quad (401)$$

donde ignoramos el posible acoplamiento entre campos transversales y longitudinales\* y omitimos la dependencia explícita de todas las cantidades en  $\vec{q}$ . En particular, poniendo  $\vec{R} = 0$  en (401),

$$\vec{E}^L_0 = (\vec{\epsilon}^{-1})_{LL} \delta_{00} \vec{D}^L_0, \quad (402)$$

que, comparado con ecuaciones del tipo de (366), nos lleva a la parte longitudinal-longitudinal de la función dieléctrica macroscópica inversa:

$$((\tilde{\epsilon}^M)^{-1})_{LL} = (\tilde{\epsilon}^{-1})_{LL} \epsilon_{00}. \quad (403)$$

Como supusimos que se pueda despreciar el acoplamiento entre campos transversales y campos longitudinales, podemos conmutar la inversión con el tomar la parte longitudinal,  $(\tilde{\epsilon}^{-1})_{LL} = (\tilde{\epsilon}^{LL})^{-1}$ , para obtener<sup>22, 23</sup>

$$\tilde{\epsilon}^M{}_{LL} = ((\tilde{\epsilon}^{LL})^{-1} \epsilon_{00})^{-1}. \quad (404)$$

Para evaluar el miembro derecho de la Ec. (404) se siguen los siguientes pasos: Primero tomamos la parte longitudinal-longitudinal de la matriz infinita  $\tilde{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}}$ , expresando la ecuación (392) en el espacio de Fourier,

$$\tilde{\epsilon}^{LL}_{\vec{K}\vec{K}}(\vec{q}) = \tilde{F}L_{\vec{K}}(\vec{q}) \tilde{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}}(\vec{q}) \tilde{F}L_{\vec{K}}(\vec{q}), \quad (405)$$

donde

$$\tilde{F}L_{\vec{K}}(\vec{q}) = \tilde{F}L(\vec{q}+\vec{K}) = (\vec{q}+\vec{K}) \frac{1}{|\vec{q}+\vec{K}|} (\vec{q}+\vec{K}). \quad (406)$$

Para obtener  $\tilde{F}L_{\vec{K}}(\vec{q})$ , tomamos la transformada de Fourier (324) de las Ecs. (378)-(380), hallando

$$\tilde{F}L_{\vec{K}\vec{K}}(\vec{q}) = \tilde{F}L_{\vec{K}}(\vec{q}) \epsilon_{\vec{K}\vec{K}}. \quad (407)$$

Formalmente se puede obtener (406) de (378) sustituyendo al operador gradiente por el producto de  $i$  por el vector de onda.

La matriz  $\tilde{\epsilon}^{LL}_{\vec{K}\vec{K}}(\vec{q})$  es singular y por lo tanto no invertible, pues al actuar sobre cualquier campo transversal el

resultado es cero. Sin embargo su restricción a campos longitudinales sí podría ser invertible. El segundo paso en la evaluación del miembro derecho de (404) consiste en calcular esta inversa, definida mediante

$$\hat{\epsilon}^{LL} (\hat{\epsilon}^{LL})^{-1} = (\hat{\epsilon}^{LL})^{-1} \hat{\epsilon}^{LL} = \hat{P}^L, \quad (408)$$

pues, como muestra (389),  $\hat{P}^L$  es la identidad cuando se restringe a campos longitudinales, y se anula al actuar sobre campos transversales.

El tercer paso consiste en tomar la componente  $\vec{K} = 0$ ,  $\vec{K}' = 0$  de la función dieléctrica longitudinal inversa para obtener un tensor de  $3 \times 3$  longitudinal. Finalmente, la inversa de este último tensor es la parte longitudinal-longitudinal de la función dieléctrica macroscópica. Notamos que  $\hat{\epsilon}^{M LL}$  difiere del promedio de  $\hat{\epsilon}$  que de (320) es  $\hat{\epsilon}^{LL}_{00}$ , y que el proceso para obtener la función dieléctrica macroscópica con efectos de campo local incluidos es en general complicado.

Una forma de simplificar las inversiones que aparecen en (404) consiste en escribir la parte longitudinal-longitudinal del tensor dieléctrico en términos de funciones dieléctricas escalares definiendo

$$\epsilon^{M LL}(\vec{q}) = \frac{\uparrow \downarrow}{q} \cdot \hat{\epsilon}^{M LL}(\vec{q}) \cdot \frac{\uparrow \downarrow}{q}, \quad (409)$$

$$\epsilon_{KK'}^{LL}(\vec{q}) = \frac{\vec{q} + \vec{K}}{|\vec{q} + \vec{K}|} \cdot \epsilon_{KK'}^{LL} \cdot \frac{\vec{q} + \vec{K}'}{|\vec{q} + \vec{K}'|} \quad (410)$$

Entonces, es fácil verificar que la Ec. (404) equivale a

$$\epsilon^{M LL} = \frac{1}{(\epsilon^{LL})^{-1}_{00}}, \quad (411)$$

donde primero calculamos la inversa de la matriz infinita de números  $\epsilon_{KK'}^{LL}$ , luego tomamos la componente  $\vec{K} = 0$ ,  $\vec{K}' = 0$ , y finalmente invertimos el escalar resultante. Se puede mostrar que en un cristal con simetría cúbica y bajo ciertas aproximaciones, el resultado (411) se reduce a la conocida expresión de Clausius y Mossotti<sup>11</sup>.

La ecuación (411) fué obtenida a partir de la parte longitudinal-longitudinal de la función dieléctrica, la cual relaciona entre sí a las partes longitudinales de los campos vectoriales  $\vec{D}$  y  $\vec{E}$ . Dado que la parte longitudinal de estos campos está determinada por la densidad de carga y/o por el potencial escalar (en la norma de Coulomb), a veces, en ausencia de acoplamiento longitudinal-transversal, es conveniente describir la respuesta dieléctrica longitudinal-longitudinal en términos de la función respuesta carga-carga  $\hat{\epsilon}^{CC}$  y de la función respuesta potencial-potencial  $\hat{\epsilon}^{\phi\phi}$ , definidas mediante<sup>12</sup>

$$\rho^{ext} = \hat{\epsilon}^{CC} \rho, \quad (412)$$

$$\phi^{ext} = \hat{\epsilon}^{\phi\phi} \phi, \quad (413)$$

donde  $\rho^{ext}$  y  $\phi^{ext}$  son la densidad de carga y el potencial externos, y  $\rho$  y  $\phi$  son la densidad de carga y el potencial totales.

En un medio homogéneo estas dos funciones respuesta coinciden con la parte escalar de la función respuesta longitudinal-longitudinal, por ejemplo  $\hat{\epsilon}^{M CC} = \hat{\epsilon}^{M \phi\phi} = \hat{\epsilon}^{M LL}$ . Sin embargo la relación entre las distintas funciones respuesta microscópicas se obtiene usando las ecuaciones de Gauss y de Poisson y es

$$\hat{\epsilon}^{CC} = \hat{\nabla} \cdot \hat{\epsilon}^{LL} \cdot \hat{\nabla} \hat{\nabla}^{-2}, \quad (414)$$

$$\hat{\epsilon}^{\phi\phi} = \hat{\nabla}^{-2} \hat{\nabla} \cdot \hat{\epsilon}^{LL} \cdot \hat{\nabla}, \quad (415)$$

que escribimos en el espacio de Fourier como<sup>107</sup>

$$\begin{aligned} \epsilon_{\vec{K}\vec{K}'}^{CC}(\vec{q}) &= (\vec{q}+\vec{K}) \cdot \hat{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL}(\vec{q}) \cdot \frac{\vec{q}+\vec{K}'}{(\vec{q}+\vec{K}')^2} \\ &= \frac{|\vec{q}+\vec{K}'|}{|\vec{q}+\vec{K}'|^2} \epsilon_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL}, \end{aligned} \quad (416)$$

y

$$\begin{aligned} \epsilon_{\vec{K}\vec{K}'}^{\phi\phi}(\vec{q}) &= \frac{\vec{q}+\vec{K}}{(\vec{q}+\vec{K})^2} \cdot \hat{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL}(\vec{q}) \cdot (\vec{q}+\vec{K}') \\ &= \frac{|\vec{q}+\vec{K}'|}{|\vec{q}+\vec{K}'|^2} \epsilon_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL}. \end{aligned} \quad (417)$$

Vemos que cuando  $\vec{K} = \vec{K}'$  las tres funciones respuesta (410), (416) y (417) coinciden, y que podemos usar cualquiera de ellas para calcular la parte longitudinal-longitudinal de la función dieléctrica macroscópica, i.e.

$$\epsilon^{M LL} = \frac{1}{(\epsilon^{LL})^{-1}_{00}} = \frac{1}{(\epsilon^{CC})^{-1}_{00}} = \frac{1}{(\epsilon^{\phi\phi})^{-1}_{00}}. \quad (418)$$

Más adelante mostraremos cómo las expresiones (404) y (418) para  $\epsilon^M LL$  son más generales que lo que esta deducción sugiere, i.e. son válidas aún cuando hay acoplamiento entre modos longitudinales y modos transversales.

### Respuesta Macroscópica Total

Para obtener la respuesta macroscópica en el interior de un cristal, y no sólo su parte longitudinal-longitudinal, recurriremos a una aproximación sugerida por R. del Sole<sup>40</sup>. De las ecuaciones de Maxwell en ausencia de cargas externas obtenemos para un campo que varía en el tiempo con frecuencia  $\omega$ ,

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\nabla^2 \vec{E}^T = -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{D}. \quad (419)$$

Si el campo eléctrico varía apreciablemente en una distancia  $d$ , la Ec. (419) nos da para el orden de magnitud de  $\vec{E}^T$

$$|\vec{E}^T| = \frac{d^2}{\lambda^2} D, \quad (420)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda que tendría en el vacío una onda de frecuencia  $\omega$ . Para las fluctuaciones microscópicas  $\vec{E}_{\vec{K}}(\vec{q})$  con  $\vec{K} \neq 0$ , la distancia  $d$  es del orden de magnitud de la distancia interatómica  $a$ , y si  $\vec{E}$  es del mismo orden de magnitud que  $\vec{D}$ , escribimos la Ec. (420) como

$$|\vec{E}_{\vec{K}}^T| = \frac{a^2}{\lambda^2} E_{\vec{K}} = 10^{-6} E_{\vec{K}} \quad (421)$$

para frecuencias cercanas al visible, lo que muestra que las

fluctuaciones del campo eléctrico son casi totalmente longitudinales, i.e.

$$\vec{E}_K = \vec{E}L_K = \vec{P}L_K \vec{E}_K; \quad \vec{K} \cdot \vec{E}_K = 0. \quad (422)$$

Las contribuciones al campo eléctrico en un punto cualquiera del cristal debidas a las moléculas que se hallan lejanas de dicho punto varían muy lentamente al desplazar ligeramente el punto de observación, mientras que las contribuciones debidas a las moléculas cercanas varían abruptamente. Entonces sólo las moléculas cercanas contribuyen a las fluctuaciones microscópicas del campo eléctrico y podemos identificar al campo  $\vec{E}_K$  con el campo cercano. La aproximación (422) equivale al hecho de que el campo cercano a una molécula que radia es con muy buena aproximación igual en cada instante al campo coulombiano que produciría una distribución estática de carga que coincidiera en dicho instante con la distribución de carga molecular<sup>100</sup>. Esta aproximación es análoga a la que hicimos en la sección 3.3 para la red de átomos polarizables puntuales al obtener las Ecs. (234)-(236) para la interacción de corto alcance entre planos cristalinos. Vemos que en estas ecuaciones no aparece  $\omega$  por lo que esta interacción coincide al orden de aproximación empleado con la interacción coulombiana estática.

Por otro lado, en ausencia de cargas externas, o si estas cargas externas tienen vectores de onda pequeños, las fluctuaciones  $\vec{D}_K(\vec{q})$  en el desplazamiento eléctrico son puramente transversales,

$$\vec{D}_{\vec{K}} = \vec{D}^T_{\vec{K}} = \vec{P}^T_{\vec{K}} \vec{D}_{\vec{K}}, \quad \vec{K} \neq 0, \quad (423)$$

de acuerdo con la ley de Gauss, y donde el tensor  $\vec{P}^T_{\vec{K}}$  se obtiene de (388), (407) y (406).

Las ecuaciones (422) y (423) contienen la información que nos va a permitir desacoplar los términos con  $\vec{K}$ ,  $\vec{K}' = 0$  en las ecuaciones (319) para obtener así la función dieléctrica macroscópica. Empezamos por escribir (423) como

$$\vec{P}^L_{\vec{K}} \vec{D}_{\vec{K}} = 0, \quad \vec{K} \neq 0, \quad (424)$$

que reescribimos, usando (319), (422) y (405), como

$$\vec{P}^L_{\vec{K}} \vec{e}_{\vec{K}0} \vec{E}_0 = - \sum_{\vec{K}'} \vec{e}^L_{r\vec{K}\vec{K}'} \vec{E}_{\vec{K}'}, \quad \vec{K} \neq 0, \quad (425)$$

donde con el subíndice  $r$  indicamos que la matriz  $\vec{e}^L_{r\vec{K}\vec{K}'}$  es la restricción de la matriz  $\vec{e}^L_{\vec{K}\vec{K}'}$  a valores  $\vec{K}$  y  $\vec{K}' \neq 0$ , y donde la prima (') junto al signo de suma  $\sum$  indica que no debe sumarse el término con  $\vec{K}' = 0$ . De (425) podemos despejar a  $\vec{E}_{\vec{K}}$  en términos de  $\vec{E}_0$  para obtener

$$\vec{E}_{\vec{K}} = - \sum_{\vec{K}'} (\vec{e}^L_r)^{-1}_{\vec{K}\vec{K}'} \vec{e}_{\vec{K}0} \vec{E}_0, \quad \vec{K} \neq 0. \quad (426)$$

En (426), primero restringimos y después tomamos la inversa para obtener  $(\vec{e}^L_r)^{-1}_{\vec{K}\vec{K}'}$  a partir de  $\vec{e}^L_{\vec{K}\vec{K}'}$ , i.e.



$$\sum_{\vec{K}'} \vec{e}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL} \cdot (\vec{e}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL})^{-1} \vec{K} \cdot \vec{K}' = \sum_{\vec{K}'} (\vec{e}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL})^{-1} \vec{K} \cdot \vec{K}' \vec{e}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL} \cdot \vec{K} \\ \equiv \vec{P}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL} \cdot \vec{K} \cdot \vec{K}' \neq 0. \quad (427)$$

La matriz  $(\vec{e}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL})^{-1}$  es del tipo longitudinal-longitudinal, por lo que utilizando la idempotencia (389) de  $\vec{P}^L$  eliminamos en (426) al tensor  $\vec{P}_{\vec{K}\vec{K}'}^L$  que aparece en el miembro izquierdo de (425).

Utilizando (426) evaluamos el término  $\vec{K} = 0$  de la ecuación (319) obteniendo

$$\vec{D}_0 = \vec{\epsilon}_{00} \vec{E}_0 - \sum_{\vec{K}\vec{K}'} \vec{\epsilon}_{0\vec{K}} \cdot (\vec{e}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL})^{-1} \vec{K} \cdot \vec{K}' \vec{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'} \cdot \vec{E}_0, \quad (428)$$

que nos conduce finalmente a una expresión para el tensor dieléctrico macroscópico,

$$\vec{\epsilon}^M = \vec{\epsilon}_{00} - \sum_{\vec{K}\vec{K}'} \vec{\epsilon}_{0\vec{K}} \cdot (\vec{e}_{\vec{K}\vec{K}'}^{LL})^{-1} \vec{K} \cdot \vec{K}' \vec{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'} \cdot \vec{E}_0. \quad (429)$$

Notamos que el primer término del lado derecho de esta ecuación es simplemente el promedio espacial de la función dieléctrica microscópica. Los efectos de campo local se hallan en el segundo término, el cual incluye el acoplamiento entre el campo macroscópico con vector de onda  $\vec{q}$  y las fluctuaciones del campo microscópico con vectores de onda  $\vec{q} + \vec{K}$ .

Podemos seguir un camino análogo al anterior para hallar una

expresión para la inversa del tensor dieléctrico macroscópico. Empezamos escribiendo (422) como

$$\vec{P}^T_{\vec{K}} \vec{E}_{\vec{K}} = 0, \quad \vec{K} \neq 0, \quad (430)$$

que con ayuda de (357) y de (423) escribimos como

$$\vec{P}^T_{\vec{K}} \vec{e}^{-1}_{\vec{K}0} \vec{D}_0 = - \sum_{\vec{K}'} \left( (\vec{e}^{-1})^T_{\vec{r} \vec{K} \vec{K}'} \right) \vec{D}_{\vec{K}'}, \quad \vec{K} \neq 0, \quad (431)$$

de donde despejamos

$$\vec{D}_{\vec{K}} = - \sum_{\vec{K}'} \left( (\vec{e}^{-1})^T_{\vec{r} \vec{K} \vec{K}'} \right)^{-1} \vec{e}^{-1}_{\vec{K}'0} \vec{D}_0, \quad \vec{K} \neq 0. \quad (432)$$

En el miembro derecho de (431) tomamos primero la inversa y después la parte transversal-transversal de la matriz  $\vec{e}^T_{\vec{K} \vec{K}'}$ , y finalmente la restringimos a vectores  $\vec{K}$  y  $\vec{K}' \neq 0$ , y en (432) definimos  $\left( (\vec{e}^{-1})^T_{\vec{r} \vec{K} \vec{K}'} \right)^{-1}$ , en analogía con (427) mediante

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{K}'} \left( (\vec{e}^{-1})^T_{\vec{r} \vec{K} \vec{K}'} \right) \left( (\vec{e}^{-1})^T_{\vec{r} \vec{K} \vec{K}'} \right)^{-1} \vec{K} \cdot \vec{K}' \\ &= \sum_{\vec{K}'} \left( (\vec{e}^{-1})^T_{\vec{r} \vec{K} \vec{K}'} \right)^{-1} \left( (\vec{e}^{-1})^T_{\vec{r} \vec{K} \vec{K}'} \right) \vec{K} \cdot \vec{K}' \\ &= \vec{P}^T_{\vec{K} \vec{K}'}; \quad \vec{K}, \vec{K}' \neq 0. \end{aligned} \quad (433)$$

Finalmente evaluamos (357) en  $\vec{K} = 0$  para obtener

$$(\vec{e}^M)^{-1} = \vec{e}^{-1}_{00} -$$

$$\sum_{KK'} \ddot{e}^{-1}_{OK'} ((\ddot{e}^{-1})_{rTT})^{-1}_{KK} \ddot{e}^{-1}_{K'O} \quad (434)$$

Podemos verificar que la expresión (434) corresponde efectivamente a la inversa de  $\ddot{e}^M$ , tal y como está expresada en (429), multiplicando miembro a miembro la Ec. (429) con la Ec. (434):

$$\begin{aligned} \ddot{e}^M (\ddot{e}^M)^{-1} &= \ddot{e}_{00} \ddot{e}^{-1}_{00} - \\ &\sum_{KK'} [\ddot{e}_{00} \ddot{e}^{-1}_{OK'}] ((\ddot{e}^{-1})_{rTT})^{-1}_{KK} \ddot{e}^{-1}_{K'O} - \\ &\sum_{KK'} \ddot{e}_{OK} ((\ddot{e}^{-1})_{rLL})^{-1}_{KK} [\ddot{e}_{K'O} \ddot{e}^{-1}_{00}] + \\ &\sum_{KK'} \ddot{e}_{OK} ((\ddot{e}^{-1})_{rLL})^{-1}_{KK} [\ddot{e}_{K'O} \ddot{e}^{-1}_{OK'}] \cdot \\ &((\ddot{e}^{-1})_{rTT})^{-1}_{K=K=} \ddot{e}^{-1}_{K=O} \quad (435) \end{aligned}$$

Para simplificar (435) procedemos como sigue. Primero notamos que por definición

$$\sum_{KK'} \ddot{e}_{KK} \ddot{e}^{-1}_{K'K} = \delta_{KK} \mathbf{1}, \quad (436)$$

por lo que podemos escribir los términos entre paréntesis cuadrados [ y ] en (435) como

$$\ddot{e}_{00} \ddot{e}^{-1}_{OK} = - \sum_{KK'} \ddot{e}_{OK} \ddot{e}^{-1}_{K'K} \quad (437)$$

$$\ddot{e}_{KO} \ddot{e}^{-1}_{00} = - \sum_{KK'} \ddot{e}_{KK} \ddot{e}^{-1}_{K'O} \quad (438)$$

y

$$\tilde{e}_{KO} \tilde{e}^{-1}_{OK} = \delta_{KK} \tilde{I} - \sum_{K=1}^M \tilde{e}_{KK} \tilde{e}^{-1}_{K=K} \quad (439)$$

Podemos evaluar con (439) el término entre llaves ( y ) en (435) obteniendo

$$\sum_{K=1}^M \langle \dots \rangle = - \sum_{K=1}^M \left[ (\tilde{e}_{rLL}^{-1})_{KK} \tilde{e}^{LT}_{K=K} + (\tilde{e}^{-1})_{KK}^{LT} ((\tilde{e}^{-1})_{rTT}^{-1})_{K=K} \right], \quad (440)$$

donde hicimos una descomposición del tipo (391) y utilizamos (389), (440), (427) y (433). Entonces podemos escribir (435) como

$$\begin{aligned} \tilde{e}^M (\tilde{e}^M)^{-1} &= \tilde{e}_{00} \tilde{e}^{-1}_{00} + \\ &\sum_{K=1}^M \tilde{e}_{OK} \left( (\tilde{e}_{rLL}^{-1})_{KK} [\tilde{e}_{K=K} - \tilde{e}^{LT}_{K=K}] + \right. \\ &\quad \left. [\tilde{e}^{-1}_{KK} - (\tilde{e}^{-1})_{KK}^{LT}] ((\tilde{e}^{-1})_{rTT}^{-1})_{K=K} \right) \\ &\tilde{e}^{-1}_{K=0} \quad (441) \end{aligned}$$

Podemos reemplazar los dos términos entre paréntesis cuadrados en (441) por  $\tilde{e}^{LL}_{K=K}$  y  $(\tilde{e}^{-1})_{KK}^{TT}$ , respectivamente, por lo que usando (427), (433) y (388), encontramos que el término entre llaves en (441) es simplemente  $\tilde{e}^{LL}_{K=K} + \tilde{e}^{TT}_{K=K} = \delta_{KK} \tilde{I}$ , de donde, usando (436) nuevamente,

$$\tilde{e}^M (\tilde{e}^M)^{-1} = \tilde{e}_{00} \tilde{e}^{-1}_{00} + \sum_{K=1}^M \tilde{e}_{OK} \tilde{e}^{-1}_{KO}$$

$$= \bar{I},$$

(442)

que es lo que queríamos demostrar.

La inversión que aparece en (429) puede simplificarse si utilizamos las funciones respuesta escalares definidas en (410), (414) o (415). Las siguientes expresiones son equivalentes a la expresión (429):

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}^M &= \bar{\epsilon}_{00} - \\ &\sum_{\vec{K}, \vec{K}'} \bar{\epsilon}_{0\vec{K}} \cdot \frac{\vec{q} + \vec{K}}{|\vec{q} + \vec{K}|} (\epsilon_r^{LL})^{-1} \frac{\vec{q} + \vec{K}'}{|\vec{q} + \vec{K}'|} \cdot \bar{\epsilon}_{\vec{K}'0}, \\ &= \bar{\epsilon}_{00} - \\ &\sum_{\vec{K}, \vec{K}'} \bar{\epsilon}_{0\vec{K}} \cdot \frac{\vec{q} + \vec{K}}{|\vec{q} + \vec{K}|} (\epsilon_r^{CC})^{-1} \frac{\vec{q} + \vec{K}'}{|\vec{q} + \vec{K}'|} \cdot \bar{\epsilon}_{\vec{K}'0}, \\ &= \bar{\epsilon}_{00} - \\ &\sum_{\vec{K}, \vec{K}'} \bar{\epsilon}_{0\vec{K}} \cdot (\vec{q} + \vec{K}) (\epsilon_r^{\phi\phi})^{-1} \frac{\vec{q} + \vec{K}'}{|\vec{q} + \vec{K}'|} \cdot \bar{\epsilon}_{\vec{K}'0}, \end{aligned}$$

(443)

La ventaja de las expresiones (443) sobre la expresión (429) está en que en las primeras hay que invertir una matriz cada uno de cuyos elementos es un escalar, mientras que en la segunda hay que invertir una matriz del mismo tamaño, cada uno de cuyos elementos es en sí un tensor de 3x3. Se puede hacer una simplificación análoga en la expresión (434) para la inversa de la función dieléctrica macroscópica escribiendo a la respuesta transversal-transversal en

términos de tensores de  $2 \times 2 \times 1$ .

Ahora vamos a mostrar cómo, tomando la parte longitudinal-longitudinal de  $\tilde{e}^M$  en (429), recuperamos nuestro resultado anterior (404). Para esto multiplicamos la Ec. (429) a la derecha y a la izquierda por  $\tilde{F}^L(\vec{q})$  obteniendo

$$\tilde{e}^M{}_{LL} = \tilde{e}^{LL}{}_{00} - \sum_{\vec{K} \neq \vec{0}} \tilde{e}^{LL}{}_{0\vec{K}} (\tilde{e}^L{}_{\vec{r}})^{-1}{}_{\vec{K}\vec{K}} \tilde{e}^{LL}{}_{\vec{K},0}. \quad (444)$$

Para mostrar que la Ec. (444) coincide con (404) empezamos por escribir algunas componentes de Fourier de la Ec. (408):

$$\tilde{e}^{LL}{}_{00} (\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{00} + \sum_{\vec{K}} \tilde{e}^{LL}{}_{0\vec{K}} (\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{\vec{K}0} = \tilde{F}^L{}_0, \quad (445)$$

y

$$\tilde{e}^{LL}{}_{\vec{K}0} (\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{00} + \sum_{\vec{K}'} \tilde{e}^{LL}{}_{\vec{K}\vec{K}'} (\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{\vec{K}'0} = 0, \quad (446)$$

Ahora multiplicamos (445) por la inversa de  $(\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{00}$  obteniendo

$$\begin{aligned} ((\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{00})^{-1} &= \tilde{e}^{LL}{}_{00} + \\ & \sum_{\vec{K}} \tilde{e}^{LL}{}_{0\vec{K}} (\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{\vec{K}0} ((\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{00})^{-1}, \end{aligned} \quad (447)$$

y multiplicamos (446) por  $(\tilde{e}^L{}_{\vec{r}})^{-1}{}_{\vec{K}\vec{K}}$  para obtener usando (427),

$$(\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{\vec{K}0} = - \sum_{\vec{K}'} (\tilde{e}^L{}_{\vec{r}})^{-1}{}_{\vec{K}\vec{K}'} \tilde{e}^{LL}{}_{\vec{K}'0} (\tilde{e}^{LL})^{-1}{}_{00}, \quad (448)$$

que sustituyendo en (447) nos lleva a

$$((\tilde{\epsilon}^{LL})^{-1})_{00}^{-1} = \tilde{\epsilon}^{LL}_{00} -$$

$$\sum_{KK'} \tilde{\epsilon}^{LL}_{0K} (\tilde{\epsilon}^{LL})^{-1}_{KK'} \tilde{\epsilon}^{LL}_{K'0}. \quad (449)$$

Finalmente notamos que la Ec. (449) expresa la igualdad entre los miembros derechos de las ecuaciones (404) y (444), y que la Ec. (404) es válida aún en presencia de acoplamiento longitudinal-transversal.

Un análisis similar al anterior, pero partiendo de la ecuación (434), nos lleva a la expresión

$$((\tilde{\epsilon}^M)^{-1})_{TT} = (((\tilde{\epsilon}^{-1})_{TT})^{-1})_{00}^{-1}, \quad (450)$$

para la parte transversal-transversal de la función dieléctrica macroscópica inversa. En el miembro derecho de (450) primero tomamos la inversa de la parte transversal-transversal de la inversa de la función dieléctrica, después tomamos su componente  $\vec{K}$  y  $\vec{K}' = 0$  para obtener un tensor transversal-transversal cuya inversa es finalmente el resultado buscado. Notamos que de (320), poner  $\vec{K}$  y  $\vec{K}' = 0$  en (404) y (450) equivale a tomar el promedio espacial de  $(\tilde{\epsilon}^{LL})^{-1}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}')$  y de  $((\tilde{\epsilon}^{-1})_{TT})^{-1}(\vec{q}, \vec{r}, \vec{r}')$  en una celda unitaria.

Con las expresiones (429), (434), (404), (418) y (450) para la respuesta dieléctrica macroscópica podemos resolver los problemas electrodinámicos en el interior de un cristal, a frecuencias no muy altas (ver (421) y (422)), como si éste fuera un medio homogéneo.

Todos los efectos de las fluctuaciones microscópicas de las funciones respuesta están contenidos en estas expresiones, i.e. en el segundo término del miembro derecho de las ecuaciones (429) y (434), el cual depende del acoplamiento entre campos con vectores de onda  $\hat{q}$  pequeños y vectores de onda  $\hat{q} + \hat{K}$  grandes.

Como una aplicación de estas expresiones, vamos a obtener los modos normales electromagnéticos de un cristal. En ausencia de fuentes externas obtenemos inmediatamente de las ecuaciones de Maxwell

$$\hat{D}^M L(\hat{q}, \omega) = 0 \quad (451)$$

y

$$q^2 \hat{E}^M T(\hat{q}, \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \hat{D}^M T(\hat{q}, \omega), \quad (452)$$

que escribimos como

$$\hat{\epsilon}^M L L(\hat{q}, \hat{\omega}) \hat{E}^M L(\hat{q}, \omega) = - \hat{\epsilon}^M L T(\hat{q}, \hat{\omega}) \hat{E}^M T(\hat{q}, \omega) \quad (453)$$

y

$$(q^2 ((\hat{\epsilon}^M)^{-1})^{TT}(\hat{q}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2}) \hat{D}^M T(\hat{q}, \omega) = 0, \quad (454)$$

donde mostramos explícitamente la dependencia de todas las cantidades en el vector de onda y en la frecuencia. Vemos que, o bien el campo transversal se anula, en cuyo caso tenemos modos puramente longitudinales cuya relación de dispersión  $\omega^L = \omega^L(\hat{q})$  está dada implícitamente por



$$\epsilon^{M LL}(\vec{q}, \omega^L) = \frac{1}{(\epsilon^{LL})^{-1}_{00}(\vec{q}, \omega^L)} = 0, \quad (455)$$

donde utilizamos la Ec. (418), o bien tenemos modos con una componente transversal, y posiblemente una componente longitudinal, cuya relación de dispersión  $\omega^T = \omega^T(\vec{q})$  está dada, utilizando (450), por

$$\begin{aligned} \det \left[ q^2 \left( (\epsilon^{M})^{-1} \right)_{TT}(\vec{q}, \omega^T) - \frac{(\omega^T)^2}{c^2} \vec{1} \right] \\ = \det \left[ q^2 \left( (\epsilon^{-1})_{TT} \right)^{-1}_{00}(\vec{q}, \omega^T) - \frac{(\omega^T)^2}{c^2} \vec{1} \right] \\ = 0, \end{aligned} \quad (456)$$

que es la ecuación de Fresnel<sup>107</sup> en términos de la respuesta microscópica. Como vemos para obtener las relaciones de dispersión en términos de la respuesta microscópica lo único que se hizo fue sustituir las expresiones que hemos hallado para la respuesta macroscópica en los resultados estándar de la electrodinámica macroscópica. Ahora proseguimos de la misma manera para obtener los campos asociados a estos modos. Sustituyendo  $\omega = \omega^T(\vec{q})$  en (454) obtenemos la dirección de polarización de  $\vec{D}^{M T}(\vec{q}, \omega)$ , siendo su amplitud arbitraria. La parte transversal del campo eléctrico se obtiene de  $\vec{E}^{M T} = ((\epsilon^{M})^{-1})_{TT} \vec{D}^{M T}$ , y su parte longitudinal de resolver (453):

$$\vec{E}^{M L} = - (\epsilon^{M LL})^{-1} \epsilon^{M LT} ((\epsilon^{M})^{-1})_{TT} \vec{D}^{M T}, \quad (457)$$

la cual viene del acoplamiento transversal-longitudinal. Finalmente podemos obtener las fluctuaciones microscópicas de los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{D}$

usando las Ecs. (426) y (432).

En el caso particular de cristales con simetría cúbica, y para vectores de onda  $\vec{q}$  muy cercanos a 0, podemos considerar al medio como isotrópico y con simetría bajo inversiones, por lo que la función dieléctrica macroscópica toma la forma

$$\ddot{\epsilon}^M(\vec{q}, \omega) = \epsilon^M LL(\vec{q}, \omega) \ddot{P}^L(\vec{q}) + \epsilon^M TT(\vec{q}, \omega) \ddot{P}^T(\vec{q}), \quad (458)$$

y la relación de dispersión (456) se simplifica obteniéndose el conocido resultado<sup>10</sup>

$$q^2 = \frac{(\omega^T)^2}{c^2} \epsilon^M TT(\vec{q}, \omega^T). \quad (459)$$

En estas últimas ecuaciones sólo es necesario sustituir las expresiones apropiadas para la respuesta macroscópica en términos de la correspondiente respuesta microscópica.

#### 4.3 Respuesta "Macroscópica" Cerca de Superficies

En la sección 4.2 obtuvimos una definición para los campos y las funciones respuesta macroscópicas en el interior de un cristal, y obtuvimos distintas expresiones para éstos en términos de cantidades microscópicas. En esta sección haremos un desarrollo análogo al anterior pero en la cercanía de la superficie del cristal. Utilizaremos la notación desarrollada en la sección 4.1 para las cantidades microscópicas.

Empezamos por definir al campo "macroscópico" por analogía con (361) como

$$\bar{E}^m(\vec{r}_0, z) = \frac{A}{(2\pi)^2} \int_{d=\vec{0}} \bar{E}_{\vec{0}=0}(\vec{0}, z) e^{i(\vec{0}+\vec{0}) \cdot \vec{r}_0}, \quad (460)$$

donde utilizamos el superíndice m para denotar un promedio bidimensional

$$\bar{E}^m(\vec{r}_0, z) = \int_{d=\vec{r}_0} w(\vec{r}_0, \vec{r}_0) \bar{E}(\vec{r}_0, z), \quad (461)$$

con

$$w(\vec{r}_0) = \int_{d=\vec{0}} \frac{d^2\vec{0}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{0} \cdot \vec{r}_0}. \quad (462)$$

Escribimos "macroscópico" entre comillas pues si bien en  $\bar{E}^m(\vec{r}_0, z)$  eliminamos las fluctuaciones microscópicas de  $\bar{E}(\vec{r}_0, z)$  como función de  $\vec{r}_0$ , las fluctuaciones del campo como función de z permanecen.

Si sólo los vectores de onda bidimensionales  $\vec{0}$  pequeños contribuyen a la integral en (460), podemos aproximar ésta en analogía con (364) como

$$\begin{aligned} \bar{E}^m(\vec{r}_0, z) &= \frac{A}{(2\pi)^2} \int_{d=\vec{0}} \left[ \frac{1}{A} \int_{d=\vec{r}_0} \bar{E}(\vec{0}, \vec{r}_0 + \vec{r}_0, z) \cdot \right. \\ &\quad \left. e^{i\vec{0} \cdot (\vec{r}_0 + \vec{r}_0)} \right], \\ &= \frac{1}{A} \int_{d=\vec{r}_0} \bar{E}(\vec{r}_0 + \vec{r}_0, z), \end{aligned} \quad (463)$$

que al compararse con (331) muestra cómo, para obtener la

contribución con vector de onda  $\vec{Q} \ll \vec{G}$  al campo "macroscópico" basta hacer un promedio no ponderado en una celda unitaria bidimensional de la contribución con pseudomomento  $\vec{Q}$  al campo microscópico.

La transformada de Fourier bidimensional del campo "macroscópico" es

$$\vec{E}^m(\vec{Q}, z) = \begin{cases} A \vec{E}_0(\vec{Q}, z) & \text{si } \vec{Q} \text{ está en la 1ª zona de} \\ 0 & \text{Brillouin,} \\ & \text{si no.} \end{cases} \quad (464)$$

En términos de ésta definimos la función dieléctrica "macroscópica" mediante

$$\vec{D}^m(\vec{Q}, z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz' \hat{\epsilon}^m(\vec{Q}, z, z') \vec{E}^m(\vec{Q}, z'), \quad (465)$$

o en forma equivalente, tomando la transformada inversa de Fourier,

$$\vec{D}^m(\vec{r}_\perp, z) = \int d\vec{r}'_\perp \int_{-\infty}^{\infty} dz' \hat{\epsilon}^m(\vec{r}_\perp - \vec{r}'_\perp, z, z') \vec{E}^m(\vec{r}'_\perp, z'), \quad (466)$$

que muestra que la respuesta "macroscópica" corresponde a un medio efectivo con simetría translacional en el plano  $x-y$ . En algunas ocasiones en que nos parezca que no conduce a confusión, omitiremos la dependencia explícita en  $\vec{Q}$  y/o en  $z$  de las distintas cantidades, y escribiremos ecuaciones del tipo de (465) como

$$\vec{D}^m(\vec{Q}) = \hat{\epsilon}^m(\vec{Q}) \vec{E}^m(\vec{Q}), \quad (467)$$

o simplemente

$$\vec{D}^m = \hat{e}^m \vec{E}^m . \quad (468)$$

Comparando (464) y (465) o (468) con (345) o (346), vemos que encontrar la respuesta "macroscópica" equivale a desacoplar los términos con  $\vec{G}$  y  $\vec{G}' = 0$  del sistema de ecuaciones acopladas (345) o (346). En analogía con (422) y (423) podemos argumentar que cuando  $\vec{G} \neq 0$ ,

$$\vec{E}_{\vec{G}} = \hat{e}_{\vec{G}}^L \vec{E}_{\vec{G}} = \hat{F}_{\vec{G}}^L \vec{E}_{\vec{G}} , \quad \vec{G} \neq 0, \quad (469)$$

y

$$\vec{D}_{\vec{G}} = \hat{D}_{\vec{G}}^T \vec{E}_{\vec{G}} = \hat{F}_{\vec{G}}^T \vec{D}_{\vec{G}} , \quad \vec{G} \neq 0. \quad (470)$$

Para obtener  $\hat{F}_{\vec{G}}^L$  tomamos la transformada de Fourier (347) de las Ecs. (378)-(380), hallando

$$\hat{F}_{\vec{G}\vec{G}'}^L = \hat{F}_{\vec{G}}^L \delta_{\vec{G}\vec{G}'} ; \quad (471)$$

$\hat{F}_{\vec{G}}^T$  se obtiene en forma similar de (388). Las expresiones así obtenidas son semejantes a (378) y (388), pero en las que sustituimos al operador gradiente  $\hat{\nabla}$  y al inverso del laplaciano  $\hat{\nabla}^{-2}$  por los operadores integrales  $\hat{\nabla}_{\vec{G}}$  y  $\hat{\nabla}_{\vec{G}}^{-2}$  que actúan sobre la variable  $z$ , y cuyos núcleos son

$$\hat{\nabla}_{\vec{G}}(z, z') = \left( 1(\vec{G} + \vec{G}'), \frac{d}{dz} \right) \delta(z - z') , \quad (472)$$

y

$$\hat{\nabla}_{\vec{G}}^{-2}(z, z') = -\frac{1}{2} \frac{1}{|\vec{G} + \vec{G}'|} e^{-|\vec{G} + \vec{G}'||z - z'|} . \quad (473)$$

Ahora podemos seguir paso a paso la deducción que nos llevó

de (422) y (423) a las expresiones (429), (434), (404) y (450) para las funciones respuesta macroscópicas, para obtener a partir de (469) y (470) expresiones análogas para las funciones respuesta "macroscópicas":

$$\hat{\epsilon}^m = \hat{\epsilon}_{00} - \sum_{GG'} \hat{\epsilon}_{0G} (\hat{\epsilon}_{rLL}^{-1})_{GG'} \hat{\epsilon}_{G'0}, \quad (474)$$

$$((\hat{\epsilon}^m)^{-1})_{00} = \hat{\epsilon}^{-1}_{00} - \sum_{GG'} \hat{\epsilon}^{-1}_{0G} ((\hat{\epsilon}^{-1})_{rTT})_{GG'} \hat{\epsilon}^{-1}_{G'0}, \quad (475)$$

$$\hat{\epsilon}^m_{LL} = ((\hat{\epsilon}_{LL})^{-1}_{00})^{-1}, \quad (476)$$

$$(((\hat{\epsilon}^m)^{-1})_{TT}) = (((\hat{\epsilon}^{-1})_{TT})^{-1}_{00})^{-1}. \quad (477)$$

Recordemos que en estas expresiones, todos los símbolos que aparecen debajo del símbolo  $\hat{\phantom{x}}$  representan operadores integrales que actúan sobre la variable  $z$ , y que los núcleos de los operadores "macroscópicos" tienen fluctuaciones microscópicas como funciones de  $z$  y de  $z'$ .

#### Comparación con el caso infinito

Las fórmulas (474)-(477) deben ser válidas no sólo cerca de la superficie de un cristal, sino también en el interior de éste. Para verificar esto último vamos a mostrar que la Ec. (474) es consistente con la Ec. (429) que para la función dieléctrica macroscópica de un cristal infinito encontramos en la sección anterior.

Al aplicar la Ec. (474) en un cristal infinito, cuya función dieléctrica microscópica refleje la periodicidad (307) y (330) de la

red, obtenemos una función dieléctrica "macroscópica"  $\tilde{\epsilon}^m(z, z')$  que corresponde a un medio efectivo con simetría translacional en el plano x-y, y con periodicidad en la dirección z, i.e.

$$\tilde{\epsilon}^m(z+z, z'+z) = \tilde{\epsilon}^m(z, z'), \quad (478)$$

donde  $\{Z\} = \{na\}$  es una red unidimensional con parámetro de red  $a$  cuya red recíproca  $\{g\}$  está formada por las componentes  $z$  de la red tridimensional  $\{K\}$ . Este medio efectivo es un caso particular de un sistema periódico infinito, y por lo tanto podemos encontrar la función dieléctrica macroscópica (ahora sin comillas) que le corresponde utilizando los métodos de la sección 4.2. Denotando esta respuesta macroscópica como  $\tilde{\epsilon}^{mM}$ , de (429) y (434) encontramos

$$\tilde{\epsilon}^{mM} = \tilde{\epsilon}_{00}^m - \sum_{gg'} \tilde{\epsilon}_{0g}^m (\tilde{\epsilon}_r^{mLL})^{-1}_{gg'} \tilde{\epsilon}_{g'0}^m, \quad (479)$$

y

$$(\tilde{\epsilon}^{mM})^{-1} = (\tilde{\epsilon}^m)^{-1}_{00} - \quad (480)$$

$$\sum_{gg'} (\tilde{\epsilon}^m)^{-1}_{0g} ((\tilde{\epsilon}^m)^{-1}_r)^{-1}_{gg'} (\tilde{\epsilon}^m)^{-1}_{g'0}.$$

Tenemos, pues, dos formas de calcular la respuesta macroscópica de un cristal. Una consiste en aplicar directamente la Ec. (429) utilizando la función dieléctrica microscópica. La otra consiste en calcular primero, a partir de la respuesta microscópica y usando (474), la respuesta "macroscópica" que corresponde a la respuesta microscópica de un medio efectivo con periodicidad en una sola dimensión, y en calcular después la respuesta macroscópica de

este medio efectivo usando (479). Para mostrar la consistencia de la ecuación (474) con (429) tenemos que demostrar que al sustituir (474) en el miembro derecho de (479) obtenemos la Ec. (429);  $\tilde{\epsilon}^m_{MM} = \tilde{\epsilon}^M$ . Haremos ésto a continuación.

Empezamos por escribir a la ecuación (474) en el espacio de Fourier como

$$\tilde{\epsilon}^m_{gg'} = \tilde{\epsilon}_{OgOg'} - \sum_{\tilde{G}=\tilde{G}'} \sum_{g''=g''} \tilde{\epsilon}_{Og\tilde{G}''g''} (\tilde{\epsilon}_r^{LL})^{-1} \tilde{G}''g''\tilde{G}''g'' = \tilde{\epsilon}_{\tilde{G}''g''Og'} \quad (481)$$

donde denotamos con  $\tilde{\epsilon}_{\tilde{G}g\tilde{G}'g'}$  a la función dieléctrica microscópica  $\tilde{\epsilon}_{\tilde{K}\tilde{K}'}$ . Antes de sustituir (481) en (479) y para simplificar la notación en las fórmulas resultantes, conviene escribir la respuesta dieléctrica como una matriz en bloques

$$\left[ \tilde{\epsilon}_{\tilde{K}\tilde{K}'} \right] = \begin{bmatrix} I & H & E \\ G & F & D \\ C & B & A \end{bmatrix} \begin{array}{l} \leftarrow \leftarrow \leftarrow \\ \leftarrow \leftarrow \leftarrow \\ \leftarrow \leftarrow \leftarrow \end{array} \begin{array}{l} \text{OHCHO} = 0, \quad g = 0 \\ \text{OHCHO} = 0, \quad g \neq 0 \\ \text{OHCHO} = 0, \quad g \neq 0 \end{array} \quad (482)$$

$$\begin{array}{l} \uparrow \uparrow \uparrow \\ | \quad | \quad | \\ \tilde{G}' \quad \tilde{G}' \quad \tilde{G}' \\ \tilde{G}' = 0, \quad g' = 0 \\ \tilde{G}' = 0, \quad g' = 0 \end{array}$$

y definir las submatrices

$$J = \begin{bmatrix} F & D \\ B & A \end{bmatrix}, \quad (483)$$

$$K = \begin{bmatrix} H & E \end{bmatrix}, \quad (484)$$



$$L = \begin{bmatrix} G \\ C \end{bmatrix}. \quad (485)$$

También es conveniente escribir en bloques la parte longitudinal-longitudinal de J,

$$J_{LL} = \begin{bmatrix} X & Y \\ Z & W \end{bmatrix} \begin{matrix} \leftarrow \text{---} \uparrow \\ \leftarrow \text{---} \uparrow \end{matrix} \begin{matrix} = 0, & g \neq 0 \\ \neq 0, & \end{matrix} \quad (486)$$

$$\begin{matrix} \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \end{matrix} \begin{matrix} \hat{G}' \neq 0 \\ \hat{G}' = 0, & g' \neq 0 \end{matrix}$$

y su inversa

$$(J_{LL})^{-1} = \begin{bmatrix} X' & Y' \\ Z' & W' \end{bmatrix}, \quad (487)$$

definida mediante

$$J_{LL} (J_{LL})^{-1} = (J_{LL})^{-1} J_{LL} = [P^L], \quad (488)$$

donde por  $[P^L]$  denotamos a la submatriz apropiada del proyector longitudinal.

De la Ec. (481) obtenemos las siguientes expresiones para las componentes de Fourier de  $\hat{z}^m$  que necesitamos en (479):

$$\hat{z}_{00}^m = I - E W^{-1} C, \quad (489)$$

$$[\hat{z}_{0g}^m] = H - E W^{-1} B, \quad g \neq 0, \quad (490)$$

$$[\hat{z}_{g'0}^m] = G - D W^{-1} C, \quad g' \neq 0, \quad (491)$$

$$[\hat{z}_{r \ gg'}^m] = F - D W^{-1} B, \quad g \neq 0, \ g' \neq 0. \quad (492)$$

Tomando la parte longitudinal-longitudinal de (492) obtenemos

$$[(\tilde{c}_r^m LL)^{-1} gg'] = (X - Y W^{-1} Z)^{-1} . \quad (493)$$

Podemos simplificar (493) notando que de (488) tenemos las identidades

$$X' X + Y' Z = [P^L] \quad (494)$$

y

$$X' Y + Y' W = 0, \quad (495)$$

de donde despejamos

$$(X')^{-1} = X + (X')^{-1} Y' Z \quad (496)$$

y

$$(X')^{-1} Y' = - Y W^{-1}. \quad (497)$$

Sustituyendo (497) en el miembro derecho de (496) y comparando con (493) obtenemos

$$[(\tilde{c}_r^m LL)^{-1} gg'] = X'. \quad (498)$$

Ahora sustituimos (489), (490), (491) y (498) en (479) para obtener

$$\tilde{c}^{mM} = I - [H X' G - H X' Y W^{-1} C - E W^{-1} Z X' G + E (W^{-1} + W^{-1} Z X' Y W^{-1}) C], \quad (499)$$

donde además sustituimos B por Z y D por Y pues aparecen multiplicados a ambos lados por matrices del tipo

longitudinal-longitudinal. En forma similar a como obtuvimos las Ecs. (496) y (497) podemos obtener de (488) las siguientes identidades:

$$X' Y W^{-1} = - Y', \quad (500)$$

$$W^{-1} Z X' = - Z', \quad (501)$$

$$W^{-1} + W^{-1} Z X' Y W^{-1} = W', \quad (502)$$

con las cuales (499) se convierte en

$$\overset{\sim}{\epsilon}^{mM} = I - K (J^{LL})^{-1} L, \quad (503)$$

donde usamos (484), (485) y (487). Por último notamos que (503) no es mas que la Ec. (429) para  $\overset{\sim}{\epsilon}^M$  expresada en términos de los bloques (482) que conforman a la función dieléctrica microscópica  $\overset{\sim}{\epsilon}_{KK}^M$ ; i.e.  $\overset{\sim}{\epsilon}^{mM} = \overset{\sim}{\epsilon}^M$  como queríamos demostrar.

#### 4.4 Teoría Perturbativa

En la sección anterior encontramos expresiones para los campos y para la función dieléctrica "macroscópica" de un cristal finito en términos de cantidades microscópicas, y mostramos que en el bulto éstas son consistentes con las expresiones obtenidas en la sección 4.2. Sin embargo recordamos que las cantidades "macroscópicas" tienen fluctuaciones microscópicas como función de la distancia a la superficie. Nuestra intención es obtener una expresión para la respuesta macroscópica (ahora sin comillas) que sea válida cerca de la superficie del cristal, y que nos permita calcular sus propiedades ópticas utilizando el método perturbativo

desarrollado en el capítulo 2.

Notamos que no podemos definir respuesta macroscópica como en las secciones anteriores pues en el cálculo de las propiedades ópticas de un sistema no se pueden ignorar las variaciones abruptas de los campos en la cercanía de la superficie. Por ejemplo, en el modelo de Fresnel la componente normal a la superficie del campo eléctrico y la componente paralela a la superficie del desplazamiento eléctrico son discontinuas. Entonces vamos a hallar la respuesta macroscópica en presencia de una superficie, la cual denotaremos por  $\hat{\epsilon}^{MS}$ , pidiendo que cumpla con dos requisitos: Primero, las propiedades ópticas de un sistema ficticio con respuesta dieléctrica  $\hat{\epsilon}^{MS}$  deben coincidir con las propiedades ópticas de un sistema con respuesta dieléctrica  $\hat{\epsilon}^m$ , que, como ya discutimos, coinciden con las propiedades ópticas del cristal real cuya respuesta dieléctrica microscópica es  $\hat{\epsilon}$ . Segundo, para poder usar el método perturbativo del capítulo 2, la función dieléctrica macroscópica  $\hat{\epsilon}^{MS}(z, z')$  debe converger a la función dieléctrica macroscópica en el bulto  $\hat{\epsilon}^M(z-z')$  conforme  $z$  y  $z'$  se alejan de la superficie.

Comenzaremos por analizar la forma que toma la función dieléctrica macroscópica en el bulto  $\hat{\epsilon}^M$  como función de  $z-z'$ , a partir de su transformada de Fourier  $\hat{\epsilon}^M(\vec{q})$ , que como ya vimos está dada por la Ec. (479). Por simplicidad, sólo consideraremos el caso en que el tensor dieléctrico "macroscópico"  $\hat{\epsilon}^m_{gg}$  sea diagonal a

orden cero en  $Qa$ , donde  $\vec{Q}$  es un vector de onda bidimensional sobre el plano  $x-y$ , y  $a$  es el período espacial en la dirección  $z$  en el interior del cristal. Los resultados que encontraremos serán entonces correctos hasta orden lineal en  $Qa$ .

Como  $g$  y  $g'$  en la ecuación (479) son vectores de onda grandes en la dirección  $z$ ,  $g$  y  $g' \approx 1/a \gg Q$ , en la componente  $g, g'$  de cualquier operador del tipo longitudinal-longitudinal predomina la componente  $zz$ , y tenemos

$$[(e_r^{m LL})^{-1}]_{gg', ij} = (e_{zz}^m r)^{-1} g g' \epsilon_{iz} \epsilon_{jz} ; \quad g, g' \neq 0. \quad (504)$$

Entonces de (479) obtenemos

$$e_{xx}^M = (e_{xx}^m)_{00}, \quad (505)$$

y

$$e_{zz}^M = (e_{zz}^m)_{00} - \sum_{gg'} (e_{zz}^m)_{0g} (e_{zz}^m r)^{-1} g g' (e_{zz}^m)_{g'0}. \quad (506)$$

Siguiendo un procedimiento análogo al que nos llevó a la Ec. (449) podemos reescribir (506) como

$$(e_{zz}^M)^{-1} = (e_{zz}^m)^{-1}_{00}. \quad (507)$$

Transformando (505) al espacio real tenemos

$$e_{xx}^M(z-z') = \int \frac{dq}{2\pi} e_{xx}^m(q)_{00} e^{iq(z-z')}, \quad (508)$$

en donde sustituimos de (324),

$$e_{xx}^m \infty(q) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dz'' \int_{-a/2}^{a/2} dz''' \sum_n e_{xx}^m(z''+na, z''') e^{-iq(z''+na-z''')} \quad (509)$$

para obtener

$$e_{xx}^M(z-z') = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dz'' \int_{-a/2}^{a/2} dz''' \sum_n e_{xx}^m(z''+na, z''') e^{i(z-z'-z''-na+z''')} \quad (510)$$

después de haber realizado la integral sobre el vector de onda  $q$ . Finalmente hacemos la integral sobre  $z'''$  y la suma sobre  $n$  usando la delta de Dirac para llegar, usando la periodicidad (477), a

$$e_{xx}^M(z-z') = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dz'' e_{xx}^m(z+z'', z'+z'') \quad (511)$$

Análogamente, partiendo de (507) llegamos a

$$(e_{zz}^M)^{-1}(z-z') = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dz'' (e_{zz}^m)^{-1}(z+z'', z'+z'') \quad (512)$$

Las ecuaciones (511) y (512) muestran que, en el bulto, para hallar la respuesta dieléctrica macroscópica a lo largo de la superficie y para hallar la respuesta dieléctrica macroscópica inversa en la dirección normal a la superficie, basta con promediar la respuesta dieléctrica "macroscópica" correspondiente. Con respecto a (512), notamos que no es lo mismo primero invertir  $\hat{\epsilon}_{zz}^m$  y después promediar que primero promediar y después invertir. A continuación mostraremos que las expresiones para la respuesta dieléctrica macroscópica contenidas en los miembros derechos de las

ecuaciones (511) y (512) pueden extenderse hasta la superficie del cristal.

Consideremos las ecuaciones de Maxwell que obedecen los campos "macroscópicos" en el caso de polarización P. Usando las Ecs. (34) y (35) con el vacío como sistema no perturbado, escribimos éstas en forma integral como

$$E_x^m = E_x^0 - \frac{\epsilon_m^0}{c^2} \hat{G}_{xx} \Delta \hat{\epsilon}_{xx}^m E_x^m + \frac{\epsilon_m^0}{c^2} \hat{G}_{xz} \Delta (\hat{\epsilon}_{zz}^m)^{-1} D_z^m \quad (513)$$

y

$$D_z^m = D_z^0 - \frac{\epsilon_m^0}{c^2} \hat{G}_{zx} \Delta \hat{\epsilon}_{xx}^m E_x^m + \frac{\epsilon_m^0}{c^2} \hat{G}_{zz} \Delta (\hat{\epsilon}_{zz}^m)^{-1} D_z^m, \quad (514)$$

donde  $E_x^0$  y  $D_z^0$  son componentes de la onda incidente, definimos

$$\Delta \hat{\epsilon}_{xx}^m \equiv \hat{\epsilon}_{xx}^m - \hat{1} \quad (515)$$

y

$$\Delta (\hat{\epsilon}_{zz}^m)^{-1} \equiv (\hat{\epsilon}_{zz}^m)^{-1} - \hat{1}, \quad (516)$$

y en donde  $\hat{G}_{ij}$  es la función de Green electromagnética del vacío<sup>00</sup>, la cual se puede obtener fácilmente de las Ecs. (107)-(128) haciendo  $\epsilon_m = 1$ . Hemos escrito las Ecs. (513) y (514) en términos de los campos  $E_x^m(z)$  y  $D_z^m(z)$  pues como éstos están promediados en el plano x-y y cumplen con las ecuaciones (36) y (37), entonces tienen una escala de variación muy grande como función de z, del orden de la longitud de onda en el vacío. Esto nos permitirá identificar a la

función dieléctrica macroscópica aún en la cercanía de la superficie del cristal.

En las Ecs. (513)-(514) aparecen integrales como

$$I(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_{-\infty}^{\infty} dz'' G_{xx}(z, z') \Delta \epsilon_{xx}^m(z', z'') E_x^m(z'') \quad (517)$$

que multiplicamos por  $1 = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dz'''$  para obtener

$$I(z) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_{-\infty}^{\infty} dz'' \int_{-a/2}^{a/2} dz''' G_{xx}(z, z'+z''') \Delta \epsilon_{xx}^m(z'+z''', z''+z''') E_x^m(z''+z'''), \quad (518)$$

donde además hicimos los cambios de variable  $z' \leftarrow z' + z'''$  y  $z'' \leftarrow z'' + z'''$ . Como  $G_{xx}$  y  $E_x^m$  varían suavemente, podemos aproximar

$$G_{xx}(z, z'+z''') \approx G_{xx}(z, z'), \quad (519)$$

$$E_x^m(z''+z''') \approx E_x^m(z''), \quad (520)$$

y así llegar a

$$I(z) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_{-\infty}^{\infty} dz'' G_{xx}(z, z') \Delta \epsilon_{xx}^{MS}(z', z'') E_x^m(z'') \quad (521)$$

donde definimos

$$\epsilon_{xx}^{MS}(z', z'') \approx \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dz''' \epsilon_{xx}^m(z'+z''', z''+z''') \quad (522)$$

Procedemos de igual manera con los demás términos de las ecuaciones



(513) y (514), las cuales se convierten en

$$E_x^m = E_x^0 - \frac{ieN}{c\omega} \hat{G}_{xx} \Delta \hat{\epsilon}_{xx}^{MS} E_x^m + \frac{eN}{c\omega} \hat{G}_{zx} \Delta (\hat{\epsilon}_{zz}^{MS})^{-1} D_z^m, \quad (523)$$

$$D_z^m = D_z^0 - \frac{ieN}{c\omega} \hat{G}_{zx} \Delta \hat{\epsilon}_{xx}^{MS} E_x^m + \frac{eN}{c\omega} \hat{G}_{zz} \Delta (\hat{\epsilon}_{zz}^{MS})^{-1} D_z^m, \quad (524)$$

donde definimos

$$(\hat{\epsilon}_{zz}^{MS})^{-1}(z', z'') = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dz'' (\epsilon_{zz}^m)^{-1}(z'+z'', z''+z''). \quad (525)$$

Comparando (513) y (514) con (523) y (524) vemos que los campos  $E_x^m$  y  $D_z^m$ , y por lo tanto las propiedades ópticas, de un sistema descrito por la respuesta dieléctrica  $\hat{\epsilon}^{MS}$  coinciden con las de un sistema descrito por la respuesta  $\hat{\epsilon}^m$ , y comparando (522) y (525) con (511) y (512) obtenemos que la respuesta  $\hat{\epsilon}^{MS}$  tiende a la respuesta macroscópica del bulto  $\hat{\epsilon}^M$  lejos de la superficie, y por lo tanto podemos utilizar a  $\hat{\epsilon}^{MS}$  en cálculos perturbativos de las propiedades ópticas de cristales.

En resumen, los pasos que proponemos para el cálculo de la influencia de la superficie en las propiedades ópticas de un cristal son: (1) Calcular la función dieléctrica microscópica  $\hat{\epsilon}_{GG}^m(z, z')$  a partir del Hamiltoniano para los electrones del cristal. (2) Calcular la respuesta "macroscópica",  $\hat{\epsilon}^m$ , macroscópica,  $\hat{\epsilon}^{MS}$ , y el límite de ésta en el bulto,  $\hat{\epsilon}^M$ , utilizando los métodos aquí desarrollados, por ejemplo, usando las ecuaciones (474), (522); y

(525). (3) Basados en  $\hat{\epsilon}^M$  construir el sistema no perturbado con respuesta dieléctrica  $\hat{\epsilon}^0$ , usando por ejemplo el modelo de Fresnel  $\hat{\epsilon}^0(z, z') = \hat{\epsilon}^M (q \rightarrow 0) \theta(z) \delta(z - z') + \theta(-z) \delta(z - z')$ , o el modelo SCIB usando (151), y calcular su impedancia superficial en forma exacta. (4) Calcular la impedancia superficial tomando en cuenta los efectos de la superficie en forma perturbativa utilizando las Ecs. (69) y (70), o en el caso más general (76). Y por último (5) calcular las propiedades ópticas de interés a partir de la impedancia superficial usando fórmulas estándar. En conclusión, hemos construido un formalismo que por primera vez permite el cálculo de las propiedades ópticas de un cristal a partir de sus funciones respuesta microscópicas tomando en cuenta el efecto de campo local en la cercanía de su superficie.

### 5 Conclusiones

En la primera parte de este trabajo obtuvimos expresiones para la impedancia superficial de sistemas no locales cuyas funciones respuesta han sido perturbadas en la cercanía de la superficie. Lo único que supusimos fué el que la diferencia entre la función dieléctrica perturbada y la función dieléctrica no perturbada estuviera localizada en una región menor que la escala de variación de la proyección del campo eléctrico paralela a la superficie y de la proyección del desplazamiento eléctrico normal a la superficie. Los resultados fueron escritos en términos de la impedancia superficial  $Z_p^0$  y  $Z_s^0$  del sistema no perturbado y de las conductividades superficiales  $\langle\langle\Delta\sigma_{xx}\rangle\rangle$ ,  $\langle\langle\Delta\sigma_{yy}\rangle\rangle$  y  $\langle\langle\Delta\sigma_{zz}\rangle\rangle$  que relacionan entre sí al exceso de corriente superficial que fluye en el sistema perturbado con los campos en la superficie. Por lo tanto, nuestros resultados están escritos en términos de cantidades que tienen un significado físico claro<sup>1,2</sup>.

Nuestros resultados pueden ser útiles en cálculos en los que dividimos un sistema real en un sustrato cuyas propiedades ópticas pueden ser calculadas en forma exacta, y una pequeña perturbación. Este es el tipo de cálculos realizados en las referencias 38 y 39 en las que se usaron el modelo de Fresnel y el SCIB respectivamente para describir al sustrato, y en las que se toma como perturbación al cambio continuo de las funciones respuesta no locales en la cercanía de la superficie. Aquí demostramos que nuestros resultados se reducen como casos particulares a los de estas referencias, y por lo tanto se reducen a los resultados de todas las teorías anteriores de este tipo.

## 5 Conclusiones

Los cálculos anteriores son útiles siempre y cuando el bulto del sistema esté bien descrito por el modelo utilizado para el sustrato y que la aproximación de longitud de onda larga empleada sea válida para la perturbación<sup>1,2</sup>. Sin embargo nuestros resultados también pueden ser usados en el estudio de sistemas que han sido perturbados físicamente cerca de su superficie. En este caso tanto el sustrato como el sistema perturbado son sistemas reales, y la impedancia superficial del sustrato, la cual lo caracteriza totalmente para nuestra teoría, podría ser medido experimentalmente por métodos ópticos. Entonces no requerimos modelos teóricos del sustrato para poder utilizar nuestros resultados, sino únicamente un modelo para la respuesta superficial. Por lo tanto creemos que éstos serán útiles para interpretar experimentos como los de electroreflectancia, en los cuales la respuesta de un metal real, la cual es no local, incluye efectos de campo local y varía continuamente cerca de la superficie, es perturbada por un campo eléctrico muy intenso en una región pequeña del orden de unos cuantos angstroms de ancho.

Como una aplicación de los resultados anteriores, en la segunda parte de este trabajo estudiamos el efecto de campo local en la cercanía de la superficie de cristales. Este efecto aparece siempre que un sistema tiene inhomogeneidades microscópicas y puede entenderse en términos de la interacción entre puntos cercanos del sistema a través de las fluctuaciones espaciales del campo eléctrico, i.e. el campo microscópico que polariza al sistema

### 5 Conclusiones

difiere del campo que aparece en las ecuaciones macroscópicas de Maxwell. Dichas interacciones dan origen a una no localidad y a cambios en la respuesta dieléctrica en la cercanía de la superficie.

En el capítulo 3 calculamos los efectos que tiene el campo local en la cercanía de la superficie de un cristal en las propiedades ópticas de éste. Como modelo del cristal utilizamos una red de átomos polarizables puntuales. Resolvimos el problema utilizando dos métodos distintos: el método perturbativo desarrollado en el capítulo 2 y haciendo una superposición de los modos normales de polarización del cristal infinito usando condiciones adicionales a la frontera. Se verificó la validez del método perturbativo en los casos en que la polarización toma su valor del bulto a una distancia pequeña de la superficie y se mostró lo inadecuado del método cuando la polarización decae muy lentamente o no decae a su valor del bulto. El decaimiento o no decaimiento de las fluctuaciones de la polarización está relacionado con la posibilidad de acoplamiento en la superficie entre la luz y las ondas de polarización de longitud de onda corta que existen dentro del cristal. Dependiendo del valor de la polarizabilidad atómica dichas ondas pueden propagarse hacia el interior del cristal o decaer cerca de su superficie ya sea por disipación de energía si el medio es opaco o por interferencia si éste es transparente.

Se calculó el vector de polarización en la cercanía de la superficie de distintos cristales cúbicos y se encontró que bajo ciertas condiciones el valor de ésta difiere mucho de su valor en el bulto. Se mostró que el comportamiento de la polarización como

## 5 Conclusiones

función de la distancia a la superficie puede depender notablemente del tipo del cristal, de la orientación cristalina de la superficie, de la dirección de la polarización y del valor de la polarizabilidad. Después se obtuvo la reflectancia como función de la frecuencia utilizando un modelo simple para la polarizabilidad y se encontró una diferencia entre la reflectancia de distintas caras cristalinas del orden de algunas partes en mil en un intervalo de frecuencias. También se encontró una anisotropía del mismo orden de magnitud en la reflectancia de las caras (110). Estas diferencias deben poder ser observadas experimentalmente utilizando las técnicas actuales de reflectancia diferencial. Como la respuesta dieléctrica en el interior de un cristal cúbico es isotrópica, el cálculo anterior muestra la sensibilidad de las espectroscopías ópticas a la estructura cristalina de la superficie. Los resultados anteriores deben ser tan buenos, tanto cuantitativa como cualitativamente, como buena sea la teoría de Claussius-Mossotti para describir la respuesta dieléctrica en el interior del cristal.

Entre otras aplicaciones inmediatas de los formalismos aquí desarrollados se encuentra el cálculo de los coeficientes elipsométricos. Como éstos contienen información sobre la fase y no sólo sobre la intensidad de la onda reflejada, podrían resultar mas sensibles a la estructura de la superficie que la reflectividad. También es posible calcular la relación de dispersión de los modos de superficie, la cual está dada implícitamente por la condición de que la matriz  $M$  que aparece en la Ec. (288) sea singular. Como éstos son modos propios del sistema con superficie, también esperamos que

## 5 Conclusiones

su relación de dispersión sea mas sensible a la estructura superficial que la reflectancia. Mediante una modificación de las condiciones a la frontera se pueden estudiar los efectos de capas adsorbidas, relajamiento y reconstrucción de la superficie. Por último, también es posible estudiar las propiedades ópticas de películas cristalinas delgadas. Estas deben mostrar una estructura resonante cuando la longitud de onda de los modos de polarización fuera un submúltiplo del ancho de la película, lo cual permitiría una determinación experimental de la relación de dispersión de los modos propios de polarización del bulto.

En la última parte de este trabajo se desarrolló un método para el cálculo de las propiedades ópticas de un cristal partiendo de su función dieléctrica microscópica, la cual debe obtenerse en principio haciendo un cálculo cuántico usando su estructura de bandas. El método es totalmente general en cuanto a que no se especifica ningún modelo microscópico para el cristal y sólo se supone que el tamaño de la celda unitaria es pequeño comparado con la longitud de onda de la luz. Se obtuvo una expresión para la función dieléctrica macroscópica válida no sólo lejos sino también cerca de la superficie del cristal, la cual podría utilizarse en cálculos perturbativos como los desarrollados en el capítulo 2. El método desarrollado es complicado por lo cual deberá emplearse primero en modelos microscópicos simples. Un ejemplo de éstos sería la red de átomos polarizables puntuales para comparar este método con los cálculos del capítulo 3. Para estudiar los efectos de las fluctuaciones de la densidad electrónica debido a los iones de un

## 5 Conclusiones

metal podría emplearse una conductividad microscópica local proporcional a la densidad electrónica fluctuante. Los cálculos cuánticos mas sencillos serían aquellos que utilicen la aproximación de amarre fuerte en aislantes y la aproximación de electrón quasi-libre para los electrones de conducción en metales.

En resumen, en este trabajo atacamos el problema de las propiedades ópticas de sistemas no locales y cristalinos. En la primera parte encontramos expresiones muy generales para la impedancia superficial de sistemas no locales cuyas funciones respuesta son perturbadas en la cercanía de la superficie. Después utilizamos dichas expresiones para calcular la dependencia de la reflectividad en la orientación de la superficie de cristales cúbicos usando como modelo de éstos a una red de átomos polarizables puntuales. Obtuvimos que un cambio en la cara cristalina o un simple cambio en la orientación del plano de incidencia producen cambios importantes en la reflectividad, los cuales deben poder ser observados experimentalmente con las técnicas actuales de reflectancia diferencial. A continuación estudiamos los límites de validez del método perturbativo y encontramos que éste falla cuando en la región superficial se pueden excitar modos propios del bulto que se propagan hacia el interior del cristal. Para el modelo de átomos polarizables puntuales examinamos estos modos en detalle, calculamos su contribución a la reflectancia y verificamos la validez del método perturbativo cuando todos estos decaen cerca de la superficie. Finalmente fuimos más allá del modelo de átomos polarizables puntuales y desarrollamos un método general para el cálculo de las propiedades ópticas de un cristal partiendo de su



## 3 Conclusiones

respuesta dieléctrica microscópica y tomando en cuenta los efectos de campo local en la cercanía de su superficie. El problema es complicado y así lo es también el método que obtuvimos. Sin embargo, ésta es la primera vez que se plantea en forma independiente de un modelo microscópico una solución al problema de las propiedades ópticas de cristales tomando en cuenta la no localidad de las funciones respuesta y el efecto de campo local en la cercanía de la superficie, por lo que creemos que se ha logrado un avance considerable.

## 6 Tablas

1.-

Valores de la interacción coulombiana de corto alcance entre el plano cristalino número 1 y distintos planos  $n$ ,  $(U_{1n})_{ii}$ , donde  $i$  puede tomar los valores  $x$  o  $y$  cuando la polarización es paralela a la superficie del cristal, o  $z$  cuando la polarización es normal a la superficie. Se muestran resultados para distintas caras de distintos cristales cúbicos. Para las caras (100) y (111) todas las direcciones paralelas a la superficie son equivalentes; para la cara (110) escogimos al eje  $x$  en la dirección  $[1\overset{\uparrow}{1}0]$  y al eje  $y$  en la dirección  $[001]$ .

2.-

Intervalos de valores de la función dieléctrica macroscópica local de Claussius-Mossotti en los que existe una solución real de las relaciones de dispersión (273) y (274) para distintas caras de distintos cristales cúbicos y para distintas direcciones de polarización.

TABLE 1

S C

N	(100)			(110)			(111)	
	x	z	x	y	z	x	z	
1	4.5168	-9.0336	0.9060	2.1086	-3.0146	1.9506	-3.9012	
2	-0.1637	0.3274	1.7132	-0.2911	-1.4221	1.0549	-2.1099	
3	-0.0003	0.0006	-0.0749	-0.0094	0.0843	0.0717	-0.1434	
4	0.0000	0.0000	-0.0001	0.0000	0.0001	0.0002	-0.0004	

B C C

N	(100)			(110)			(111)	
	x	z	x	y	z	x	z	
1	2.2584	-4.5168	4.0826	3.4362	-7.5188	0.9755	-1.9508	
2	1.0441	-2.0882	0.0542	0.3780	-0.4322	1.3977	-2.7955	
3	-0.0819	0.1637	-0.0011	-0.0017	0.0028	0.5274	-1.0549	
4	0.0031	-0.0062	0.0000	0.0000	0.0000	-0.3594	0.7188	
5	-0.0001	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0358	-0.0717	
6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0083	-0.0167	
7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0039	0.0077	
8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	-0.0008	

F C C

N	(100)			(110)			(111)	
	x	z	x	y	z	x	z	
1	3.1939	-6.3877	3.3871	0.6406	-4.0278	3.9012	-7.8023	
2	0.5054	-1.0107	0.5029	2.0950	-2.5979	0.1434	-0.2868	
3	-0.0080	0.0160	-0.1045	-0.3527	0.4572	0.0004	-0.0008	
4	0.0001	-0.0002	0.0026	0.0352	-0.0378	0.0000	0.0000	
5	0.0000	0.0000	-0.0002	-0.0039	0.0040	0.0000	0.0000	
6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	-0.0004	0.0000	0.0000	

TABLA 2

Cris.	Pol.	SC	BCC	FCC
		( $\epsilon_{\min}$ , $\epsilon_{\max}$ )	( $\epsilon_{\min}$ , $\epsilon_{\max}$ )	( $\epsilon_{\min}$ , $\epsilon_{\max}$ )
(100)	x	(20.18, $a$ )	( $-a$ , -2.00)	( $-a$ , -5.21)
(100)	z	(0.00, 0.09)	(-2.00, 0.00)	(-0.47, 0.00)
(110)	x	( $-a$ , -0.83)	( $-a$ , -56.92)	( $-a$ , -5.21)
(110)	y	( $-a$ , -11.79)	( $-a$ , -7.31)	( $-a$ , -0.47)
(110)	z	(-9.79, 0.00)	(-0.16, 0.00)	(-5.21, 0.00)
(111)	x	( $-a$ , -2.00)	( $-a$ , -1.12) (-2.00, -1.12) <sup>1</sup>	( $-a$ , -20.91)
(111)	z	(-2.00, 0.00)	(-17.17, 0.00) (-17.17, -2.00) <sup>1</sup>	(-0.10, 0.00)

1 Para estos rangos de valores de  $\epsilon$  hay dos valores reales de la relación de dispersión

## 7 Figuras

1 Se muestra la superficie del sistema paralela al plano  $z = 0$ , el plano de incidencia que coincide con el plano  $x-y$  y el vector de onda  $\vec{q}$  y el campo electromagnético  $(\vec{E}, \vec{B})$  de una onda con polarización P que incide sobre la superficie con ángulo de incidencia  $\theta$ . El vector  $\vec{q}$  es la proyección del vector de onda  $\vec{q}$  sobre la superficie del sistema

2 Placa infinitesimal radiante utilizada en el cálculo de la función de Green electromagnética  $\vec{G}(z, 0 \rightarrow)$  de un sustrato arbitrario. Se muestra el vector de onda  $(0, 0, -q)$  de la onda radiada hacia el vacío, así como los de la onda radiada hacia el sustrato y el de la onda reflejada por éste.

3 Rectángulo pequeño en el cual se integran las ecuaciones de Maxwell para obtener las condiciones de contorno que obedece el campo electromagnético en una placa infinitesimal radiante colocada enfrente de un sustrato arbitrario. Las letras D e I denotan los lados derecho e izquierdo de la placa respectivamente.

4 Soluciones de las ecuaciones homogéneas de Maxwell en la interfase entre el vacío y un medio semiinfinito, homogéneo y local. En la parte superior indicamos que la solución  $\vec{u}$  saliente en  $z = 0$  consiste, en el vacío, de una onda incidente y una onda reflejada, y de una onda transmitida en el medio. En la parte inferior indicamos que la solución  $\vec{v}$  saliente en  $z = 0$  consiste, en el medio, de una onda incidente y una onda reflejada, y de una onda transmitida en el

## 7 Figuras

vacío. Se muestran las componentes de los vectores de onda tanto en el medio como en el vacío.

5 Placa infinitesimal radiante en la cercanía de la interfase entre un medio semiinfinito homogéneo y local y el vacío. El campo a la derecha de la placa es saliente en  $+$  y el campo a su izquierda es saliente en  $-$ .

6 Cristal semiinfinito formado por átomos polarizables en presencia de un campo externo  $\vec{E}^0$ . Indicamos con líneas punteadas algunas interacciones coulombianas entre los dipolos inducidos tanto en el interior del cristal como cerca de su superficie.

7 Polarización normalizada vs. número de plano cristalino para distintas caras (klm) de un cristal FCC y para distintas direcciones [uvw] de polarización paralelas a la superficie. Aquí  $\epsilon_{cm} = -5.0$ .

8 Polarización normalizada vs. número de plano cristalino para distintas caras (klm) de un cristal FCC. La dirección de polarización es normal a la superficie y  $\epsilon_{cm} = -5.5$ .

9 Polarización normalizada paralela a la superficie vs. número de plano cristalino para la cara (100) de distintos cristales cúbicos con  $\epsilon_{cm} = -1.8$ .

10 Polarización normalizada en la dirección [001] de un cristal FCC cuya superficie tiene la orientación (110) vs. número de plano

## 7 Figuras

cristalino para distintos valores de  $\epsilon_{cm}$ .

11 Conductividades superficiales normalizadas  $\langle\langle \Delta\sigma_{xx} \rangle\rangle/i\omega a$  y  $\langle\langle \Delta\sigma_{zz} \rangle\rangle/i\omega a$  vs.  $\epsilon_{cm}$  en la cara (110) de un cristal FCC. El eje z apunta en la dirección [110] y el eje x apunta en la dirección [1 $\bar{1}$ 0] o en la dirección [001].

12 Reflectancia diferencial normalizada de la cara (110) de un cristal FCC vs.  $\omega/\omega_0$  para el eje x en la dirección [1 $\bar{1}$ 0] y en la dirección [001] con  $\theta = 60^\circ$ ,  $\omega_p = 2\omega_0$  y  $\omega_0\tau = 100$ . El cálculo fue realizado con el método perturbativo y no es confiable en la región  $\omega > \omega_0$ .

13 Reflectancia diferencial normalizada de la cara (110) de un cristal FCC vs.  $\omega/\omega_0$  para el eje x en la dirección [1 $\bar{1}$ 0] y en la dirección [001] con  $\theta = 60^\circ$ ,  $\omega_p = 2\omega_0$  y  $\omega_0\tau = 1$ . El cálculo fue realizado con el método perturbativo.

14 Polarización normalizada perpendicular a la superficie vs. número de plano para la cara (110) de un cristal FCC con los parámetros  $\omega_p = 2\omega_0$  y  $\omega = 1.4\omega_0$  y para dos valores del tiempo de relajamiento:  $\omega_0\tau = 1$  y  $\omega_0\tau = 100$ .

15 Mostramos a los campos de radiación que viajan hacia la derecha  $\vec{E}^d$  y hacia la izquierda  $\vec{E}^i$  incidiendo sobre algunos planos cristalinos.

## 7 Figuras

16 Placa formada por M planos cristalinos. Con líneas punteadas indicamos algunas posiciones que quedarían ocupadas por planos cristalinos si el cristal fuera infinito. Mostramos la onda incidente desde la izquierda así como la onda reflejada y la transmitida, e indicamos con una flecha punteada la ausencia de la onda incidente desde la derecha.

17-22 Reflectancia diferencial normalizada de la cara (110) de un cristal FCC vs.  $\omega/\omega_0$  para el eje x en la dirección [110] y en la dirección [001] con ángulos de incidencia  $\theta = 0^\circ$  y  $\theta = 60^\circ$  y tiempos de relajamiento  $T \equiv \omega_0 \tau = 100, 10$  y  $1$ , con  $\omega_p = 2\omega_0$ . El cálculo fue realizado mediante una superposición de modos propios.

23 Reflectancia diferencial normalizada vs.  $\omega/\omega_0$  para distintas caras de un cristal FCC y distintas direcciones del eje x, con  $\theta = 60^\circ$ ,  $\omega_p = 2\omega_0$  y  $\omega_0 \tau = 1$ . El cálculo fue realizado mediante una superposición de modos propios.

24 Reflectancia diferencial normalizada de la cara (110) de un cristal FCC vs.  $\omega/\omega_0$  para el eje x en la dirección [110] y en la dirección [001] con ángulos de incidencia  $\theta = 0^\circ$  y  $\theta = 60^\circ$  (indicadas con (N) y (R) respectivamente) y con  $\omega_p = 2\omega_0$  y  $\omega_0 \tau = 100$ . El cálculo fue realizado mediante una superposición de modos propios. Denotamos con las letras A, B y C las regiones de frecuencia en las que existen distintos modos de longitud de onda corta que se propagan hacia el interior del cristal: En la región A existe un modo transversal con polarización en la dirección [110],



## 7 Figuras

en las regiones A y B existe un modo transversal con polarización en la dirección  $[001]$ , y en las regiones B y C existe un modo longitudinal cuya polarización está en la dirección  $[110]$ . El límite superior de la región C está fuera de la figura.

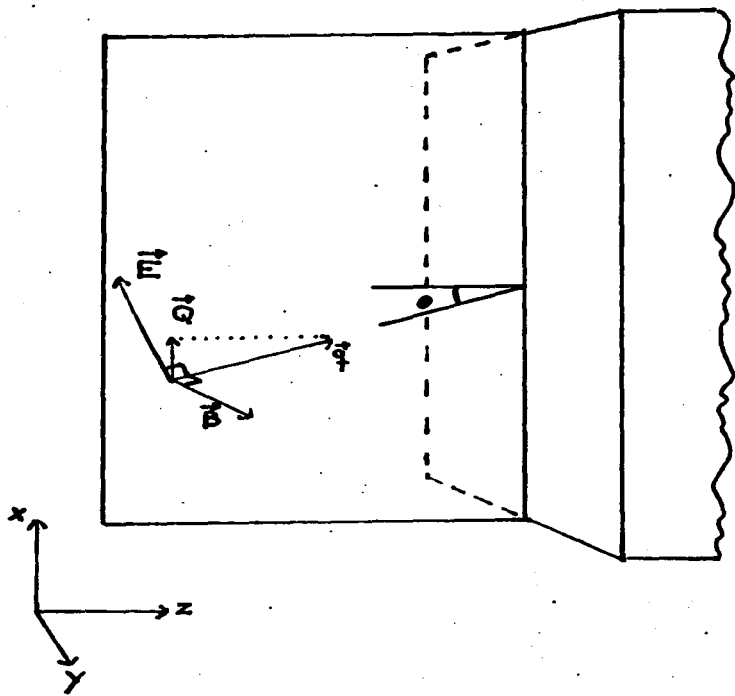


Figura 1

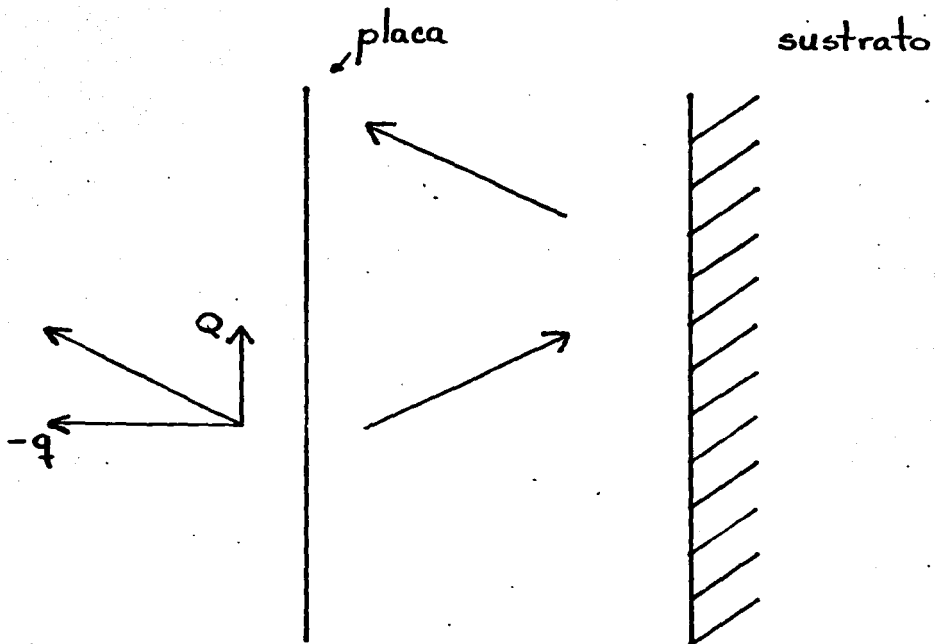


Figura 2

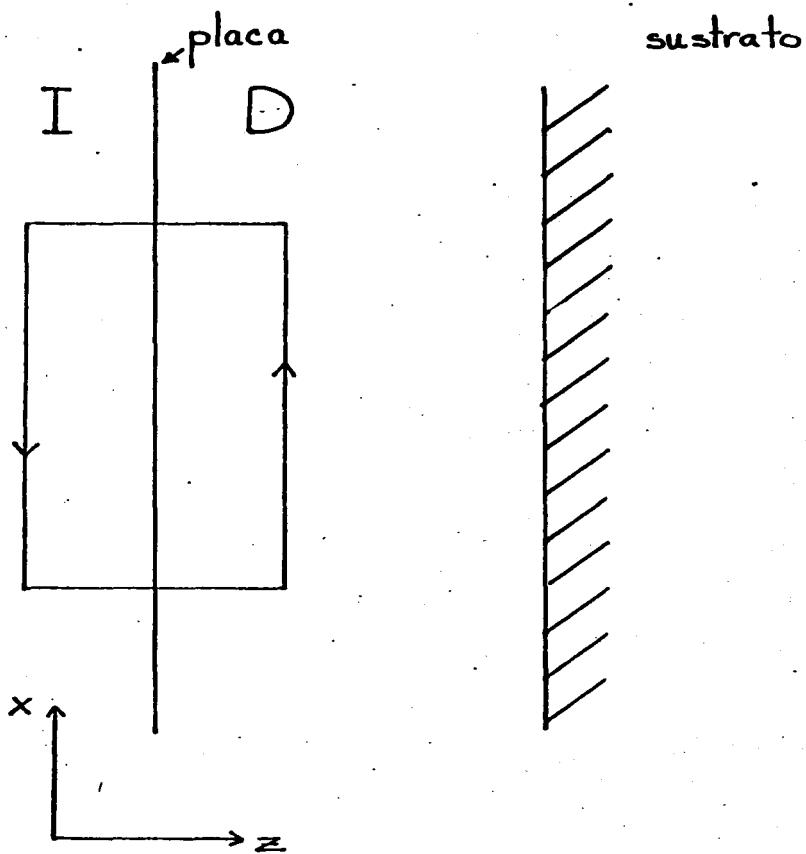


Figura 3

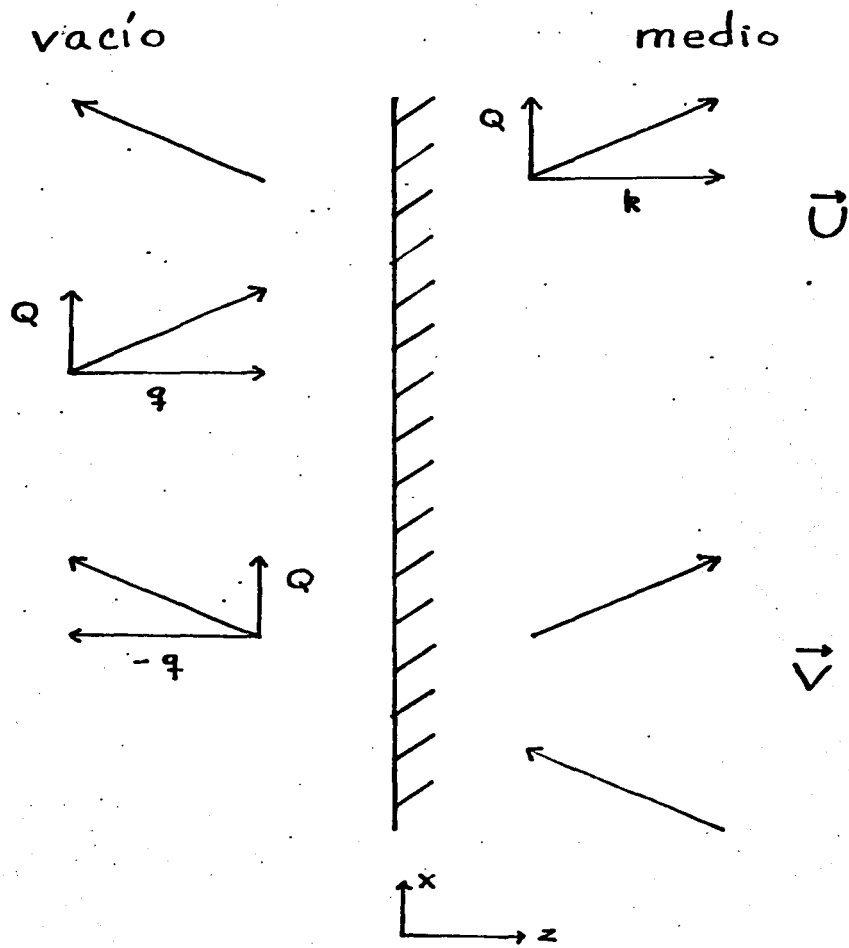


Figura 4

vacío



medio



placa

Figura 5

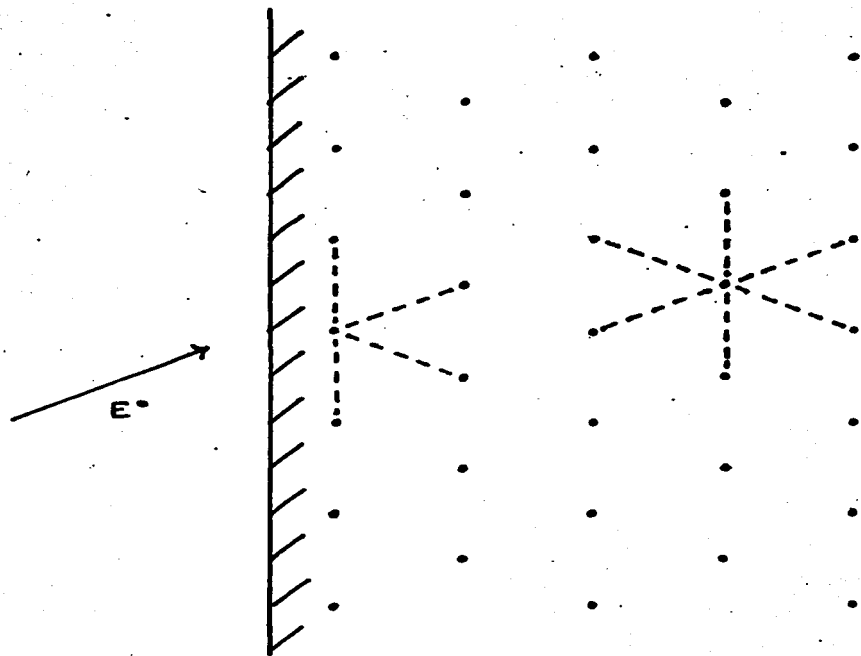


Figura 6

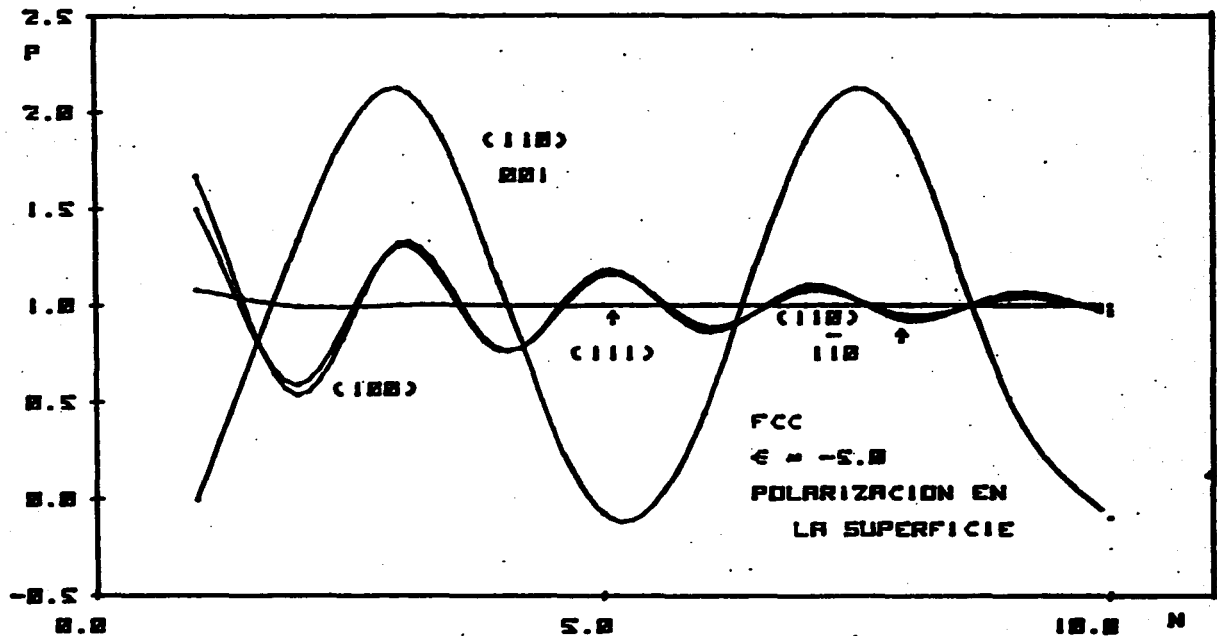


Figura 7



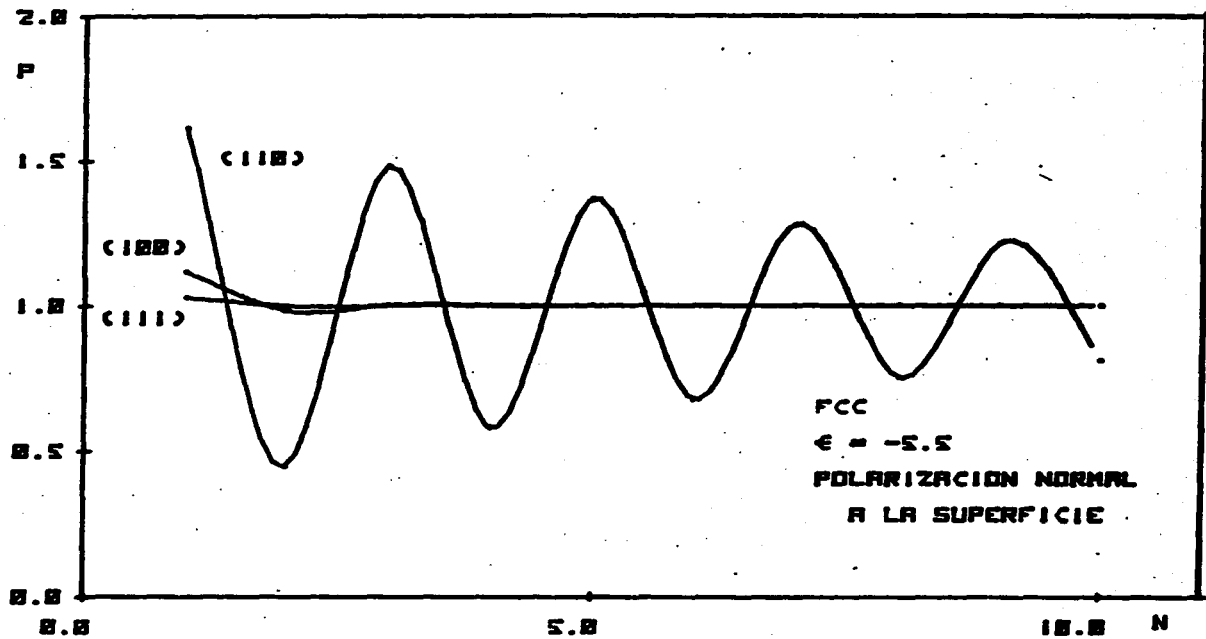


Figura 8

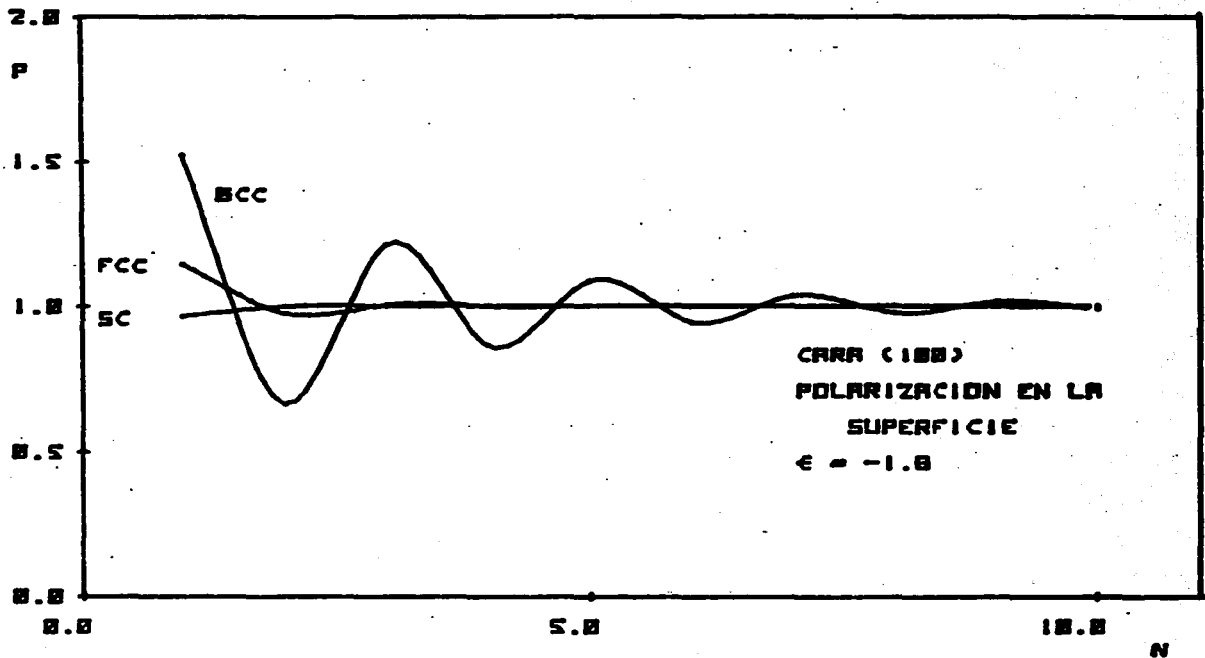


Figura 9.

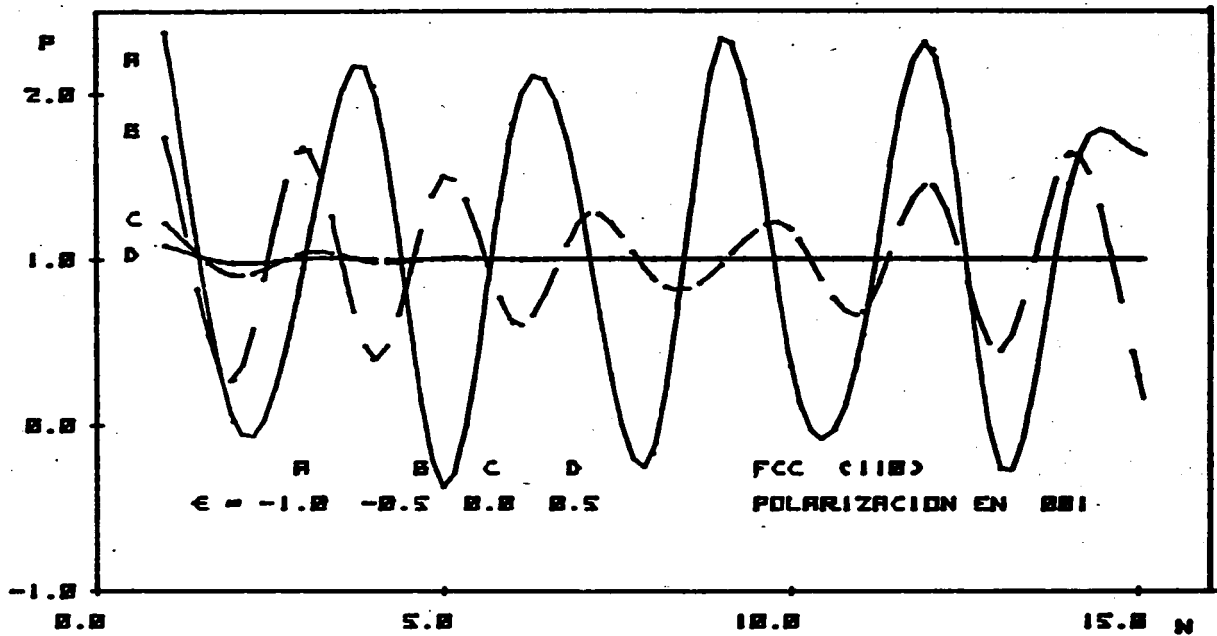


Figura 10

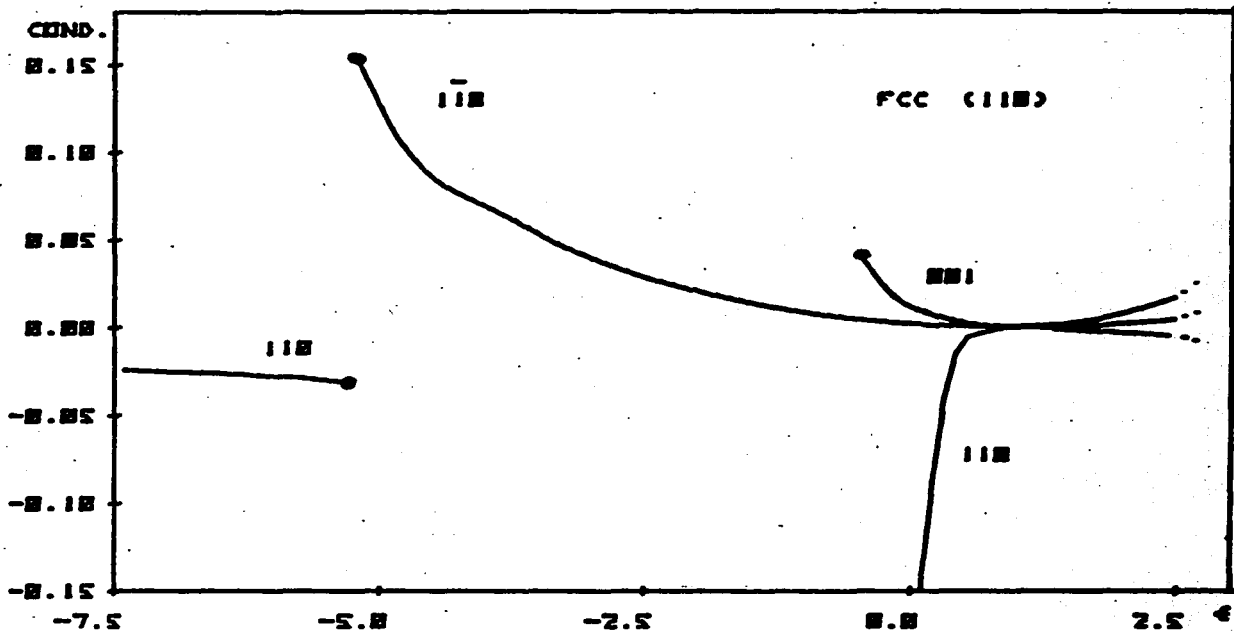


Figura 11

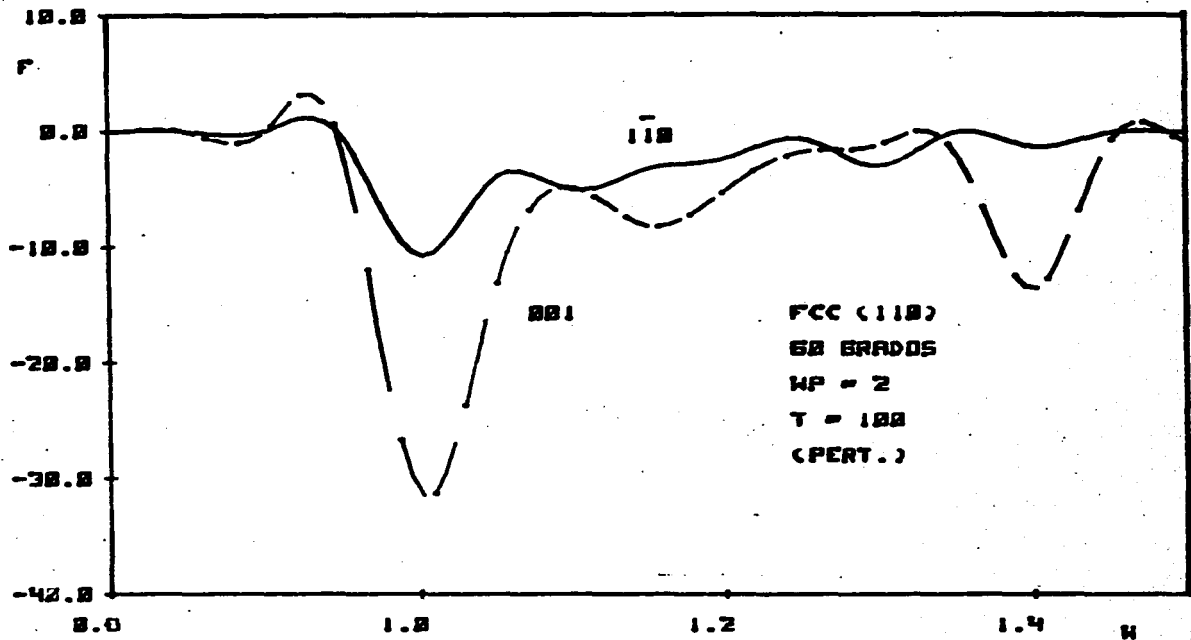


Figura 12

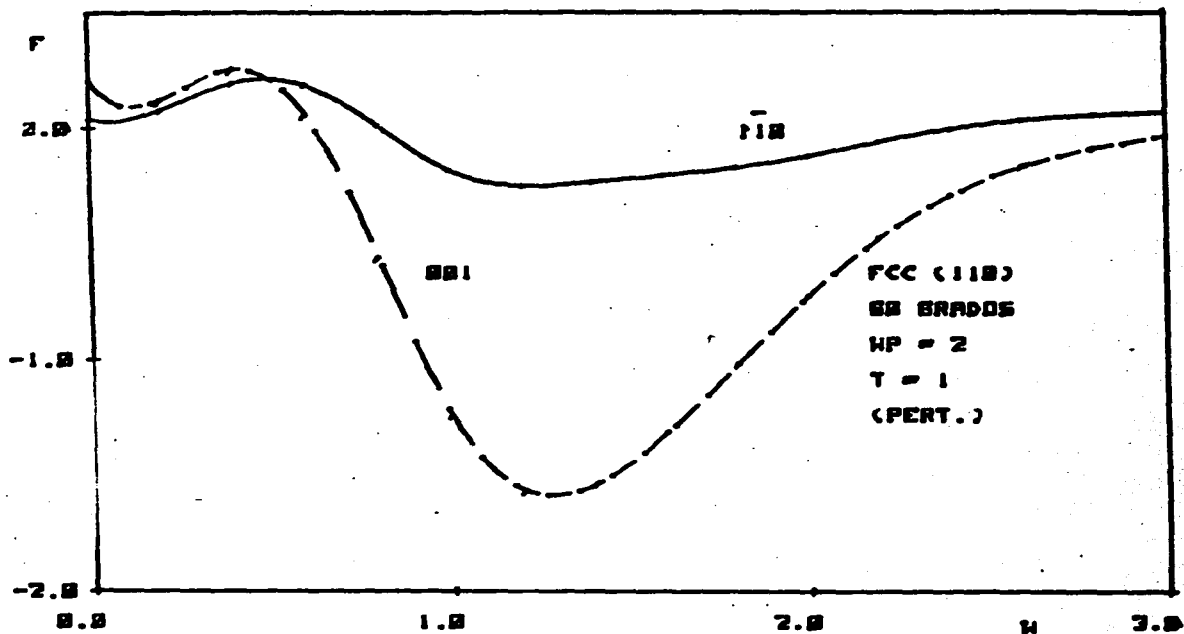


Figura 13

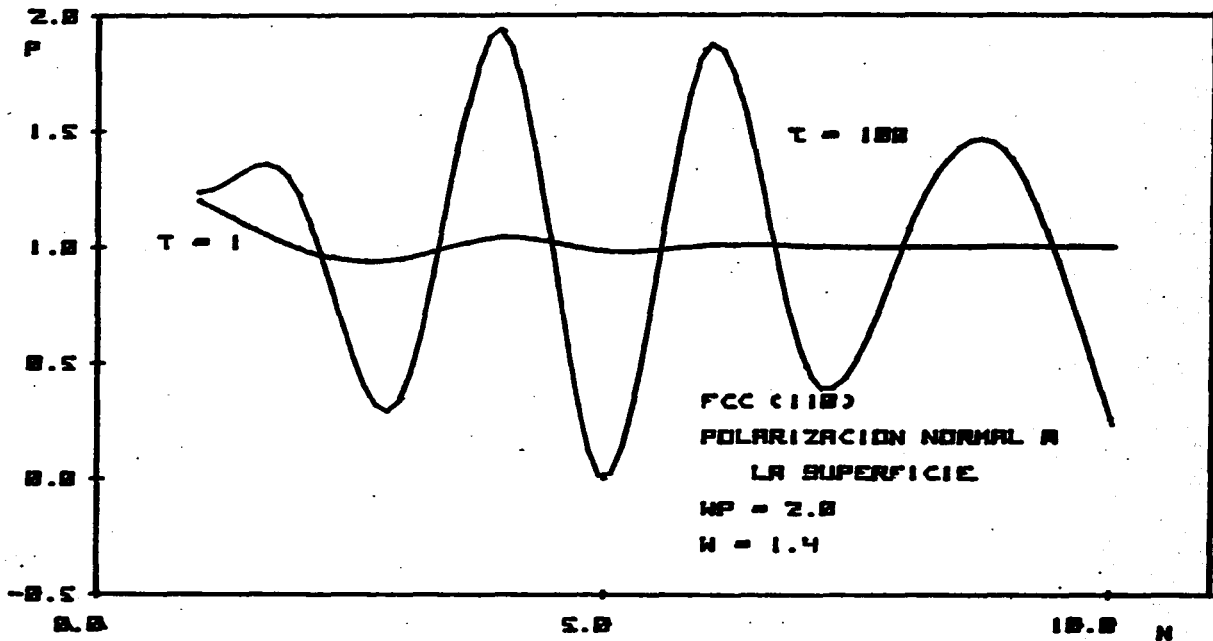


Figura 14

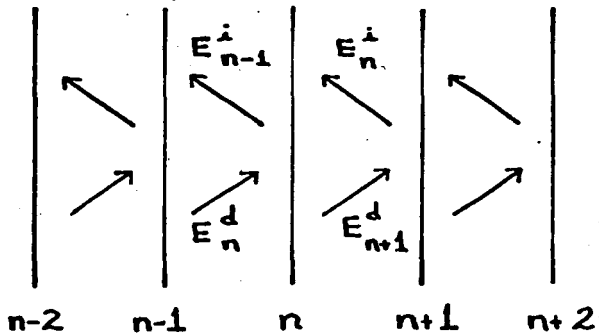


Figura 15



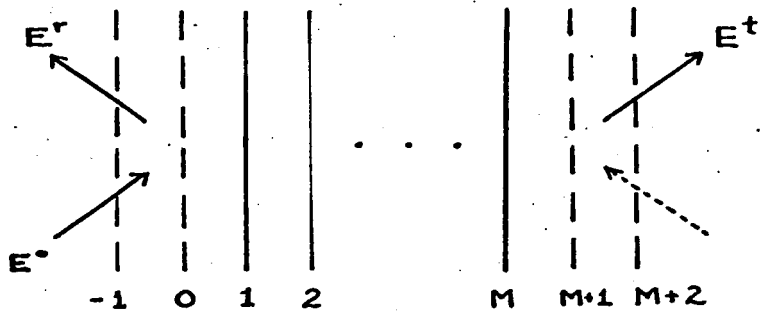


Figura 16

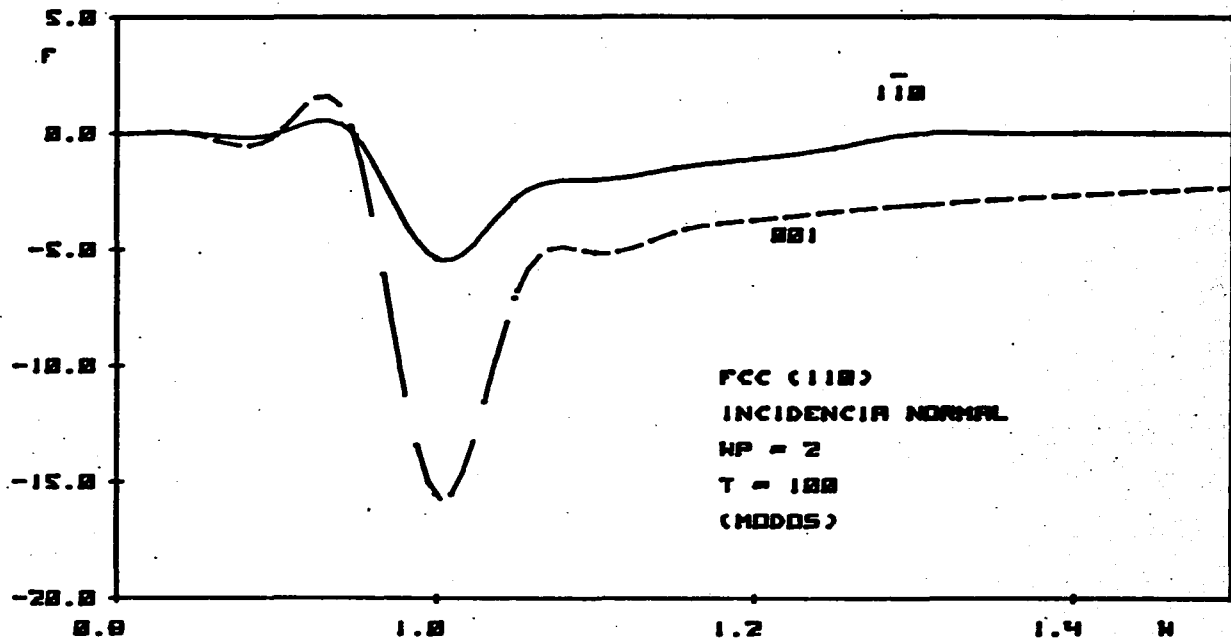


Figura 17

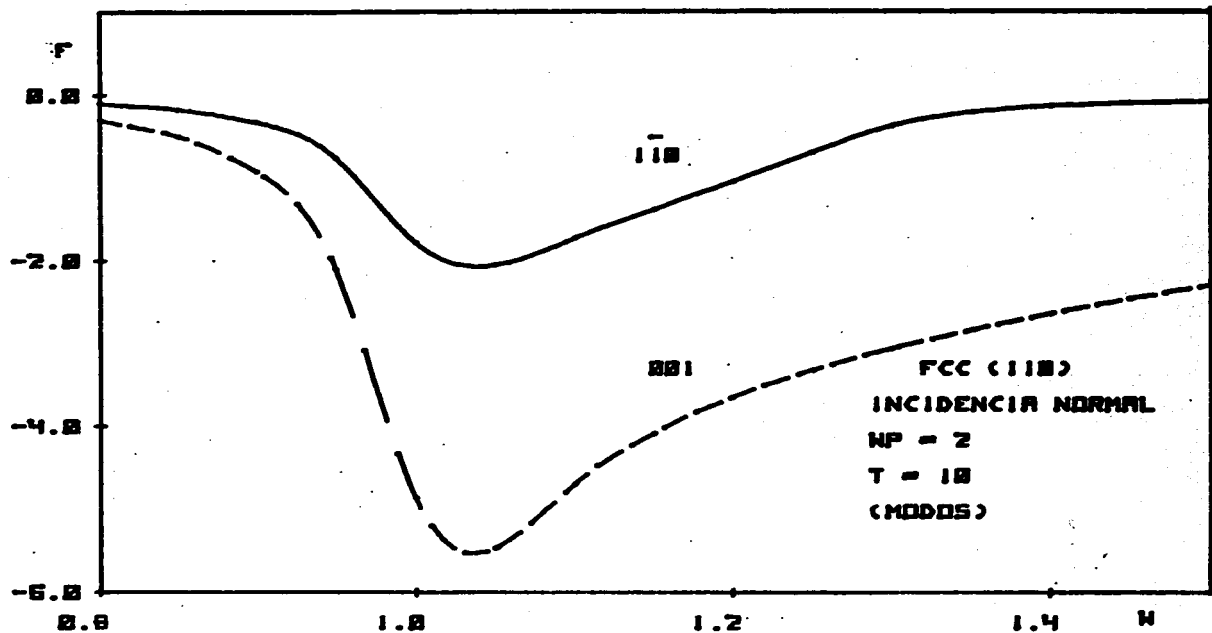


Figura 18

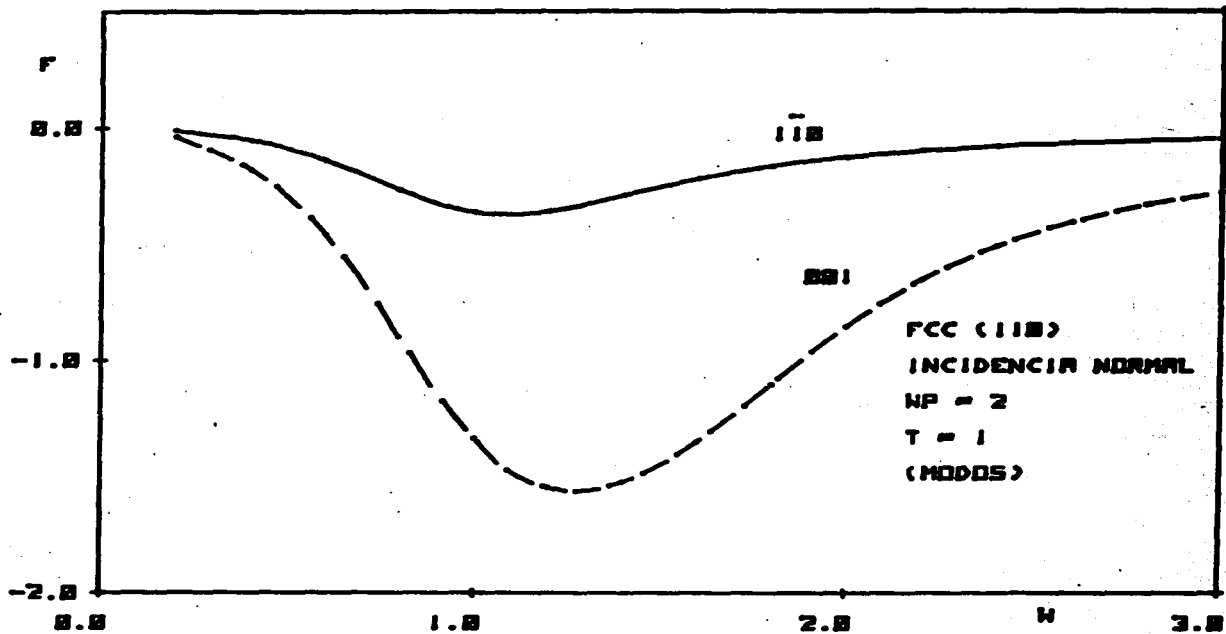


Figura 19

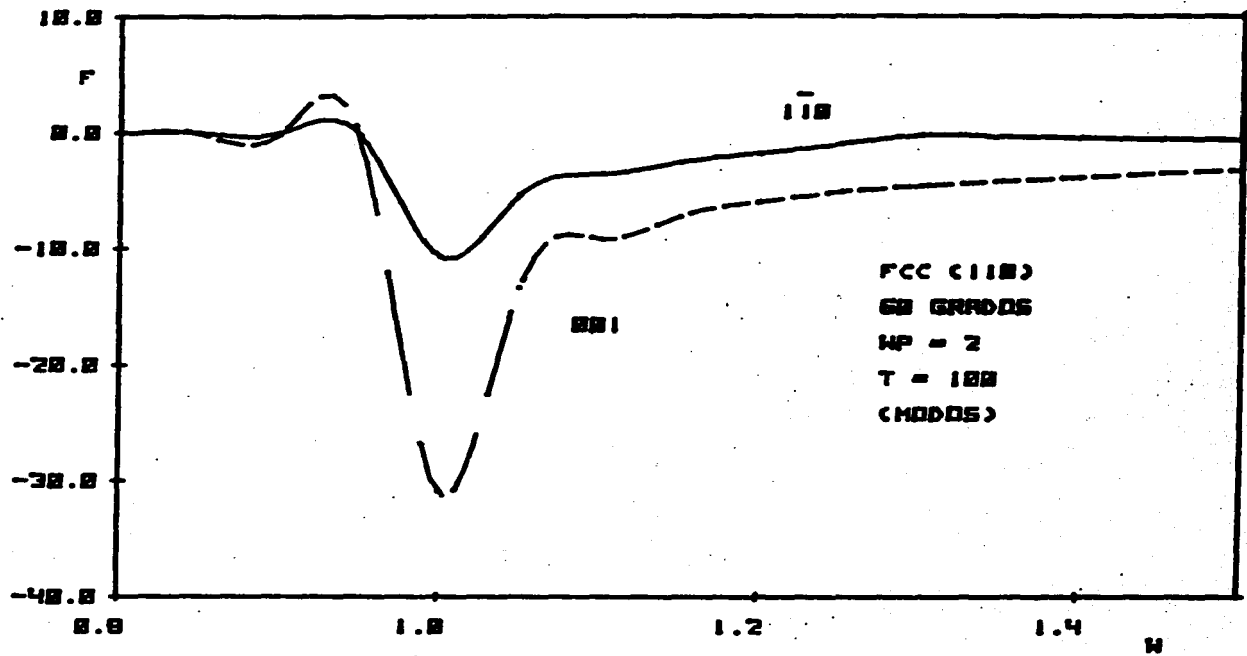


Figura 20

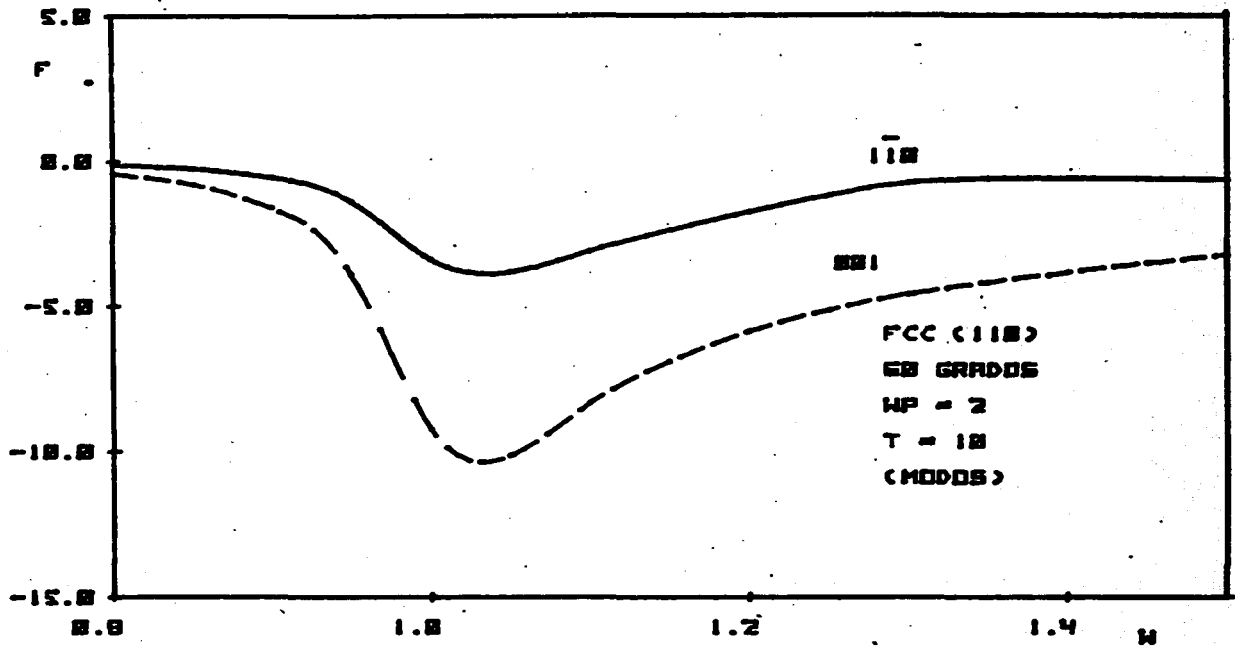


Figura 21

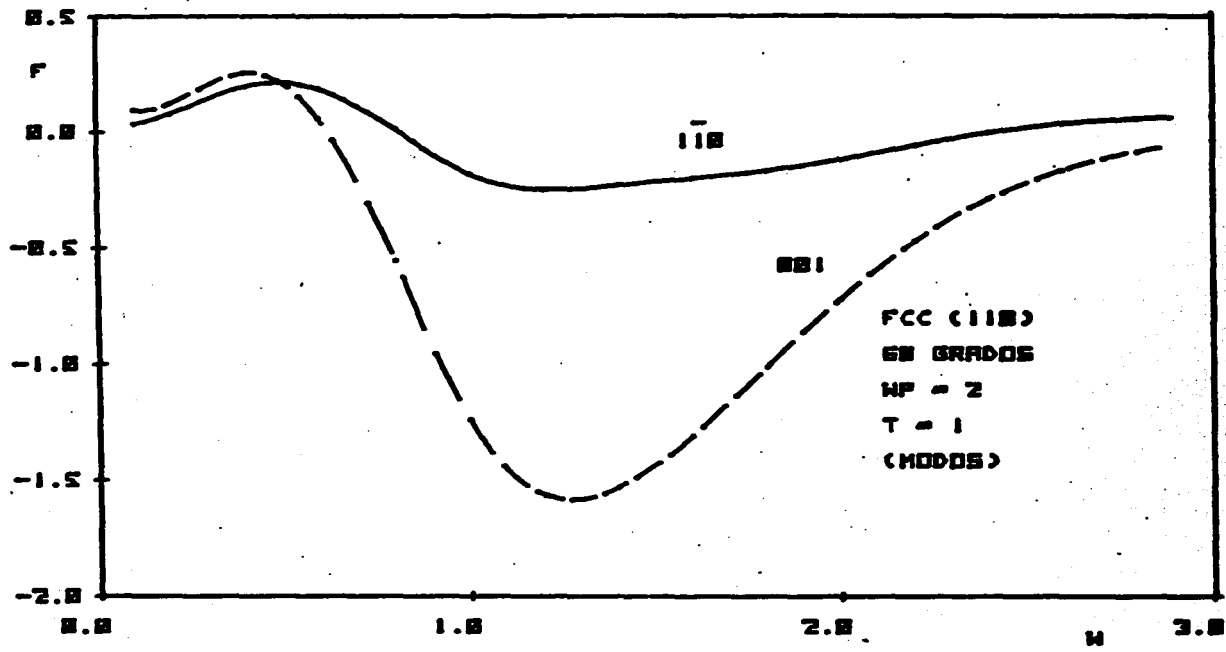


Figura 22

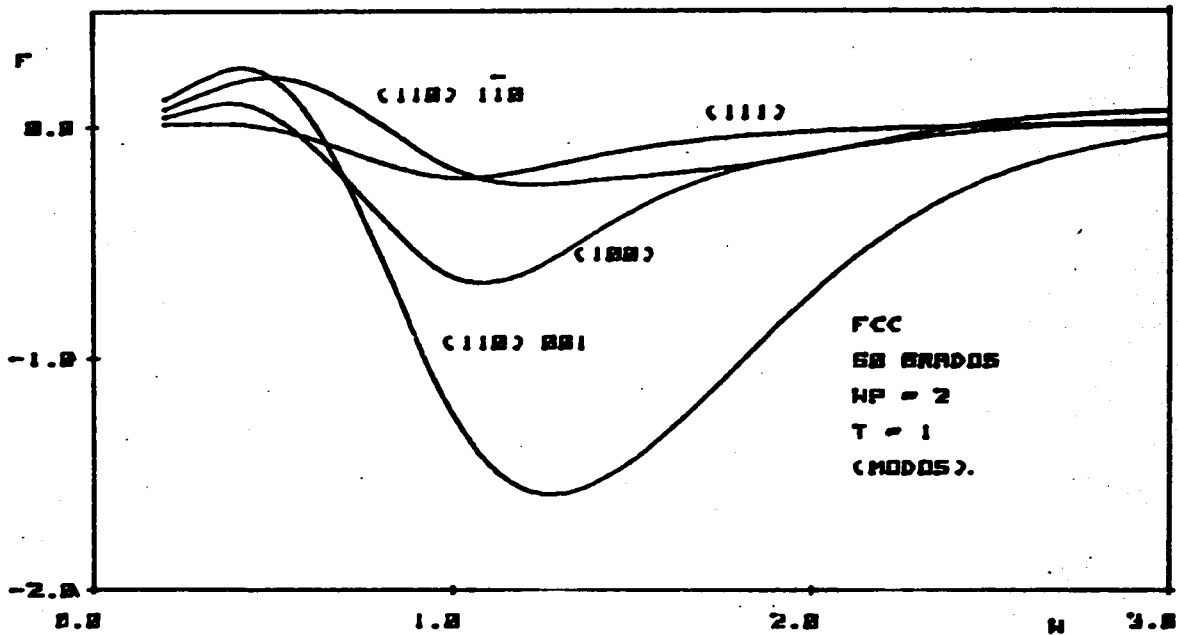


Figura 23



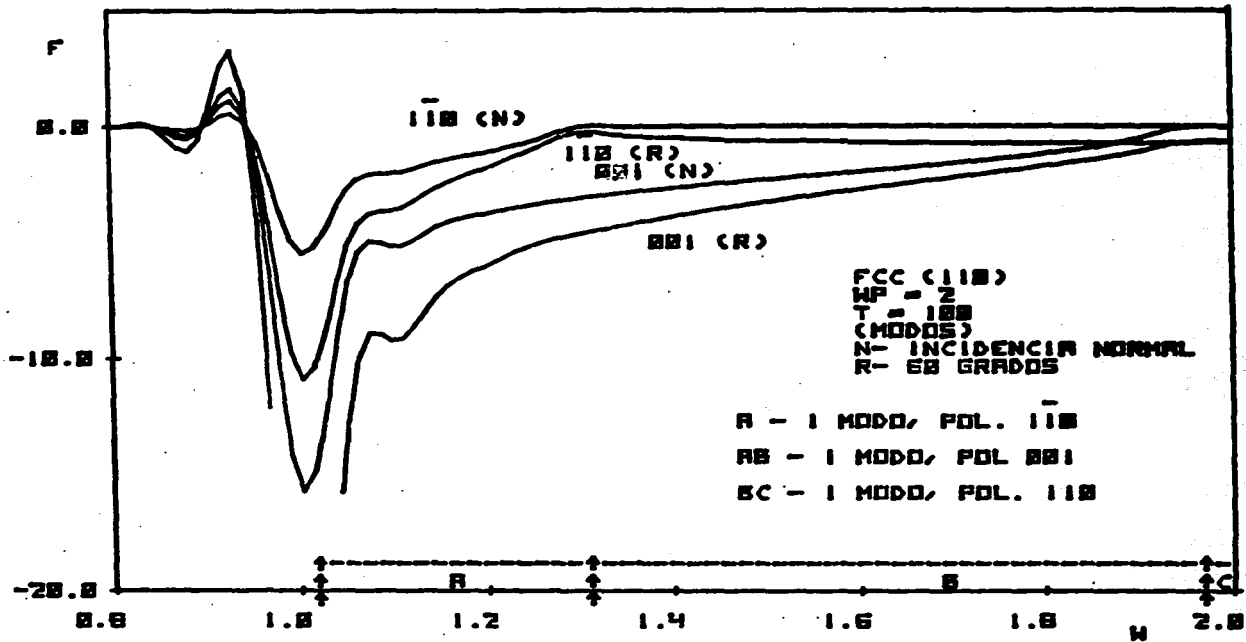


Figura 24

## B Bibliografía

- 1 E. Kretschmann, Z. Physik 241, 313, (1971).
- 2 A. Otto, Z. Physik 216, 398 (1968).
- 3 H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 88 (Springer Verlag, Berlin 1980).
- 4 P. F. Robusto y R. Braunstein, Phys. Stat. Sol. B 107, 443 (1981).
- 5 M. Cardona, *Modulation Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1969).
- 6 R. Kötz y D. M. Kolb, Z. Physik Chemie Neue Folge 112, 69 (1978).
- 7 David W. Lynch, Surf. Sci. 103, 289 (1981).
- 8 D. M. Kolb y R. Kötz, Surf. Sci. 64, 96 (1977).
- 9 M. H. Lee y A. Bagchi, Phys. Rev. B 22, 1687 (1980).
- 10 D. M. Kolb, R. Kötz y D. L. Rath, Surf. Sci. 101, 490 (1980).
- 11 K. Kempa, F. Forstmann, R. Kötz y B. E. Hayden, Surf. Sci. 118, 649 (1982).
- 12 J. G. Gordon y S. Ernst, Surf. Sci. 101, 499 (1980).
- 13 T. Ando, Z. Physik B 26, 263 (1977).
- 14 A. Eguiluz y A. A. Maradudin, Ann. Phys. (New York) 113, 29 (1978).
- 15 P. Drude, *The Theory of Optics* (Dover, New York, 1959), pg. 290.
- 16 D. E. Aspnes, Surf. Sci. 101, 84 (1980).
- 17 J. D. E. McIntyre y D. E. Aspnes, Surf. Sci. 24, 417 (1971).
- 18 P. J. Feibelman, Phys. Rev. B 12, 1319 (1975), Phys. Rev. B 14, 762 (1976).
- 19 Harry J. Levinson, E. W. Plummer y P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 43, 952 (1979).
- 20 A. Bagchi, N. Kar y Rubén G. Barrera, Phys. Rev. Lett. 40, 803 (1978).
- 21 R. Kofman, R. Garrigos y P. Cheyssac, Surf. Sci. 101, 231 (1980).

## B Bibliografía

- 22 R. Kötzt, D. M. Kolb y F. Forstmann, *Surf. Sci.* 91, 489 (1980).
- 23 G. E. H. Reuter y E. H. Sondheimer, *Proc. R. Soc. London sect A* 195, 336 (1948).
- 24 S. I. Pekar, *Zh. Exp. Teor. Phys.* 33, 1022 (1957).
- 25 P. Halevi y G. Hernandez Cocolletzi, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1500 (1982).
- 26 A. R. Melnyk y M. J. Harrison, *Phys. Rev. B* 2, 835 (1970), *Phys. Rev. B* 2, 851 (1970).
- 27 F. Sauter, *Z. Physik* 203, 488 (1967).
- 28 K. L. Kliewer y R. Fuchs, *Phys. Rev.* 172, 607 (1968).
- 29 Richard A. Ferrell, *Phys. Rev.* 111, 1214 (1958).
- 30 A. J. McAlister y E. A. Stern, *Phys. Rev.* 132, 1599 (1963).
- 31 A. R. Melnyk y M. J. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 21, 85 (1968).
- 32 W. E. Jones, K. L. Kliewer y R. Fuchs, *Phys. Rev.* 178, 1201 (1969).
- 33 I. Lindau y P. O. Nilsson, *Phys. Lett.* 31A, 352 (1970).
- 34 M. Anderegg, B. Feuerbacher y B. Fitton, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1565 (1971).
- 35 T. Maniv y H. Metiu, *Phys. Rev. B* 22, 4731 (1980), *J. Chem. Phys.* 76, 2697 (1982).
- 36 A. Bagchi, R. G. Barrera y A. K. Rajagopal, *Phys. Rev. B* 20, 4824 (1979).
- 37 J. E. Sipe, *Phys. Rev. B* 22 1589, (1980).
- 38 Rubén G. Barrera y A. Bagchi, *Phys. Rev. B* 24, 1612 (1981).
- 39 B. B. Dasgupta y R. Fuchs, *Phys. Rev. B* 23, 3710 (1981).
- 40 W. L. Mochán, R. Fuchs y Rubén G. Barrera, *Phys. Rev. B* 27, 771 (1983).
- 41 R. P. Feynman, R. B. Leighton y M. Sands, *Lectures on Physics* (Addison-Wesley, 1964) Vol. II, sección 11-5.
- 42 G. D. Mahan y Gustav Obermair, *Phys. Rev.* 183, 834 (1969).
- 43 Michael Philpott, *Phys. Rev. B* 14, 3471 (1976).
- 44 Michael Philpott, *J. Chem. Phys.* 60, 2520 (1974).
- 45 Michael Philpott, *J. Chem. Phys.* 60, 1410 (1974).
- 46 A. P. Lehnen y L. W. Bruch, *Physica A* 100, 215 (1980).

## B Bibliografía

- 47 G. D. Mahan, Phys. Rev. B 5, 739 (1972).
- 48 A. P. Lehnen y L. W. Bruch, Phys. Rev. B 21, 3193 (1980).
- 49 N. Kar y A. Bagchi, Solid State Commun. 33, 645 (1979).
- 50 A. Tadjedinne, D. M. Kolb y R. Kötz, Surf. Sci. 101, 277 (1980).
- 51 Kai-Ming Ho, B. N. Harmon y S. H. Liu, Phys. Rev. Lett. 44, 1531 (1980).
- 52 S. L. Adler, Phys. Rev. 126, 413 (1962).
- 53 N. Wiser, Phys. Rev. 129, 62 (1963).
- 54 H. Ehrenreich y M. H. Cohen, Phys. Rev. 115, 786 (1959).
- 55 R. M. Pick, M. H. Cohen y R. M. Martin, Phys. Rev. B 1, 910 (1970).
- 56 K. R. Schulze, Phys. Stat. Sol. B 91, 211 (1979).
- 57 S. K. Sinha, R. P. Gupta y D. L. Price, Phys. Rev. B 9, 2564 (1974).
- 58 J. A. Van Vechten y R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. 28, 446 (1972).
- 59 W. Hanke y L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. 33, 582 (1974).
- 60 R. del Sole y E. Fiorino, Solid State Commun. 38, 169 (1981).
- 61 D. L. Johnson, Phys. Rev. B 12, 3428 (1975).
- 62 D. E. Beck y B. B. Dasgupta, Phys. Rev. B 12, 1995 (1975).
- 63 D. L. Johnson y P. R. Rimbey, Phys. Rev. B 14, 2398 (1976).
- 64 C. H. Wu y W. Hanke, Solid State Commun. 23, 829 (1977).
- 65 M. Nakayama, J. Phys. Soc. Jpn. 39, 265 (1975).
- 66 G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists* 2<sup>a</sup> ed., (Academic Press International Edition, New York, 1970), pg. 682.
- 67 P. M. Morse y H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics* (Mc.Graw-Hill, New York, 1953) cap. VII.
- 68 Landsberg, *Solid State Theory, Methods and Applications* (Wiley & Sons, Interscience, 1969), pg. 442.
- 69 A. Bagchi, Phys. Rev. B 15, 3060 (1977).
- 70 L. Mochán, *Reflexión de la Luz por una Placa Metálica: Efectos No Locales* (tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, 1979), pg. 137-142.

## B Bibliografía

- 71 A. Bagchi y A. K. Rajagopal, *Solid State Commun.* 31, 127 (1979).
- 72 L. D. Landau y M. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon Press, 1960) pg. 280.
- 73 A. A. Maradudin y D. L. Mills, *Phys. Rev. B* 11, 1392 (1975).
- 74 A. A. Maradudin y W. Zierau, *Phys. Rev. B* 14, 484 (1976).
- 75 E. Kroger y E. Kretschmann, *Z. Physik* 237, 1 (1970).
- 76 E. A. Stern, *Phys. Rev. Lett.* 19, 1321 (1967).
- 77 E. Merzbacher, *Quantum Mechanics 2ª ed.* (Wiley International Edition, 1970) pg. 499.
- 78 Unas definiciones alternativas, mas sencillas que (90) y (91) son  $\langle\langle\Delta\sigma_{xx}\rangle\rangle \equiv \langle\langle\Delta\sigma_{xx}\rangle\rangle/\Delta$  y  $\langle\langle\Delta s_{zz}\rangle\rangle \equiv \langle\langle\Delta s_{zz}\rangle\rangle/\Delta$ . Sin embargo estas últimas no cumplen con las ecuaciones (96) ni (97) por lo que no tienen un significado físico claro.
- 79 A. Bagchi, R. G. Barrera y R. Fuchs, *Phys. Rev. B* 25, 7086 (1982).
- 80 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1968), pg. 249.
- 81 B. B. Dasgupta y A. Bagchi, *Phys. Rev. B* 19, 4935 (1979).
- 82 D. M. Kolb in *Surface Polaritons*, editado por D. L. Mills y V. M. Agranovich (North Holland, Amsterdam, 1982).
- 83 F. Abeles, T. L. Rios y A. Tadjeddine, *Solid State Commun.* 16, 843 (1975).
- 84 F. Chao, M. Costa, A. Tadjeddine, F. Abeles, T. Lopez Ríos y M. L. Theye, *J. Electroanalytical Chem.* 83, 65 (1977).
- 85 I. Pockrand, J. D. Swallen, J. G. Gordon y M. R. Philpott, *Surf. Sci.* 74, 237 (1977).
- 86 I. Pockrand, J. D. Swallen, R. Santo, A. Brillante y M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* 69, 4001 (1978).
- 87 E. Hecht y A. Zajac, *Optics* (Addison Wesley, Reading, Massachusetts, 1974) pg. 72.
- 88 L. Mochán y R. G. Barrera, *Phys. Rev. B* 23, 5707 (1981).
- 89 M. J. Dignam, M. Moskovitz y R. W. Stobie, *Trans. Faraday Soc.* 67, 3306 (1971).
- 90 T. Ando, *Surf. Sci.* 73, 1 (1978).
- 91 Robert S. Knox, *Theory of Excitons*, *Solid State Physics*, ed.

## B Bibliografía

- por F. Seitz y D. Turnbull (Academic Press, New York & London, 1963).
- 92 G. S. Agarwall, D. N. Pattanayak y E. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1022 (1971); J. L. Birman y J. J. Sein, *Phys. Rev. B* **6**, 2482 (1972); A. A. Maradudin y D. L. Mills, *Phys. Rev. B* **7**, 2787 (1973); F. R. Rimbey y G. D. Mahan, *Solid State Commun.* **15**, 35 (1974); F. Forstmann, *Z. Physik* **203**, 495 (1967).
- 93 R. H. Good y T. J. Nelson, *Classical Theory of Electric and Magnetic Fields* (Academic Press, New York & London, 1971), pg. 19.
- 94 B. R. A. Nijboer y F. W. DeWette, *Physica* **24**, 422 (1958).
- 95 Mark Mostoller y Theodore Kaplan, *Phys. Rev. B* **19**, 552 (1979).
- 96 D. M. Kolb, W. Boeck, Kai-Ming Ho y S. H. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1921 (1958); Edward D. Huber y S. O. Sari, *Rev. of Mod. Ins.* **50**, 438 (1979).
- 97 M. Born y E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New York, 1970) sec. 2.4.2.
- 98 L. Mochán, no publicado.
- 99 A. Bagchi, comunicación personal.
- 100 Ref. 70, pgs. 6-10.
- 101 J. Zak, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1385 (1967), *Phys. Rev.* **168**, 686 (1968).
- 102 S. R. deGroot, *The Maxwell Equations, Studies in Statistical Mechanics*, vol. IV (North Holland, Amsterdam, 1969); F. N. H. Robinson, *Macroscopic Electromagnetism* (Pergamon, Oxford, 1973).
- 103 G. Russakov, *Am. Jour. Phys.* **38**, 1188 (1970).
- 104 Ref. 93, pg. 302.
- 105 Ref. 93, pgs. 27-28, 55.
- 106 D. Fines y P. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids* (W. A. Benjamin, New York, 1966) vol. I, pg. 97.
- 107 L. D. Oliveira, *Phys. Stat. Sol. B* **107**, 255 (1981).
- 108 J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2ª ed. (John Wiley & Sons, New York, 1975) pg. 393.
- 109 Ref. 72, Ecs. 77.4 y 77.18
- 110 D. Fines, *The Many Body Theory* (Benjamin/Cummings, Reading, Mass., 1962) pg. 59; ref. 108, pg. 271.

## B Bibliografía

- 111 Notamos que la matriz  $\vec{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}^{\vec{K}\vec{K}'}$  puede tener mas elementos que la matriz  $\vec{\epsilon}_{\vec{K}\vec{K}'}$ , pues puede haber parejas  $(\vec{G}, \vec{G}')$  que no coincidan con ningún vector  $\vec{K}$  de la red reciproca tridimensional. En estos casos definimos como nulo al elemento correspondiente de  $\vec{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}^{\vec{K}\vec{K}'}$ .
- 112 Notamos que el exceso de energía absorbida en la superficie está dada por

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[ \int dz \Delta \vec{j}(z) \cdot \vec{E}^*(z) \right] \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \langle \langle \Delta \sigma_{xx} \rangle \rangle |E_x(0^-)|^2 + \frac{1}{2} \operatorname{Re} \langle \langle \Delta \sigma_{zz} \rangle \rangle |D_z(0^-)|^2; \end{aligned}$$

Vea P. J. Feibelman, Phys. Rev. B 23, 2629 (1981).

- 113 R. G. Barrera y A. Bagchi, Phys. Rev. B 20, 3186 (1979).