

24 53



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTOS DE APANTALLAMIENTO Y CAMPO
LOCAL EN ANISOTROPIAS INDUCIDAS EN
LA SUPERFICIE DE METALES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A
JESUS MARIA TARRIBA UNGER

MEXICO, D. F.

NOVIEMBRE, 1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

INDICE

INTRODUCCION.

CAPITULO 1.

1) Electrostatica.	1
2) Ecuaciones de Maxwell.	4
3) Modelos para la constante dieléctrica.	5
4) No Localidad.	7

CAPITULO 2.

1) Ecuaciones de Fresnel.	9
2) Método perturbativo.	13
3) Cálculo de propiedades ópticas a partir de la impedancia superficial.	
1) Reflectividad.	20
ii) Plasmon de superficie.	21
4) Campo local en un cristal semi-infinito	
1) Planteamiento general del problema.	23
ii) Campo de una red bidimensional de dipolos puntuales.	24
iii) Solución al problema del cambio en la respuesta debido al efecto de campo local.	29

CAPITULO 3.

1) Cálculo polarización macroscópica del modelo iones-gás de electrones.	31
2) Polarizabilidad efectiva.	37
3) Planteamiento de ecuaciones y método.	39

CAPITULO 4.

1) Convergencia del Método.	47
2) Modelo Lorentziana-Drude	50
3) Cálculo realizado con valores experimentales.	55

CONCLUSIONES.	61
---------------	----

TABLAS.	63
---------	----

GRAFICAS.	66
-----------	----

REFERENCIAS.	67
--------------	----

INTRODUCCION

En una revisión crítica de los recientes esfuerzos por entender los efectos de apantallamiento en las superficies, Feibelman¹ considera que las cuestiones centrales de interés desde el punto de vista físico en el contexto de la electrodinámica de superficies son:

- 1) ¿Cuál es el comportamiento en el espacio y en el tiempo de los campos inducidos cerca de una superficie cuando la misma se somete a un campo externo?
- 2) ¿Qué mecanismos intervienen en la formación de los campos inducidos?
- 3) ¿Cómo el comportamiento de dichos campos se refleja en las espectroscopias de bajas energías, en particular las denominadas espectroscopias ópticas?

El presente trabajo se inserta ante todo dentro de los esfuerzos por avanzar en el tercero de estos enfoques, el que por lo demás está íntimamente conectado con los otros dos. En los últimos años se ha manifestado un creciente interés por explorar las posibilidades de las espectrometrías ópticas como técnica para el estudio experimental de las propiedades de las superficies. Entre las ventajas de dichas espectroscopias se encuentran la sencillez de su implementación experimental, su aplicación a interfaces en las que uno de los medios es transparente, y el hecho de que, al ser bajos los ímpetus asociados a los fotones empleados, perturban poco al sistema en el proceso de medición^{2,3}.

Las desventajas principales de trabajar en el rango óptico están asociadas al orden de magnitud de la longitud de onda de la luz, que resulta ser mucho mayor que el de las distancias interatómicas. Por un lado, ello hace muy difícil obtener información sobre la estructura geométrica de la superficie estudiada; por otro, la distancia de penetración de la luz en la materia resulta grande, por lo que es un punto delicado saber discernir de los datos aquellos efectos debidos a la superficie respecto de los que tienen su origen en el interior del material. Esto último ha favorecido el desarrollo de técnicas de espectrometría diferencial, que básicamente consisten en extraer información a partir del cambio en las propiedades ópticas de un material al someterla a una perturbación que afecta solo a una pequeña región alrededor de la superficie, donde aquí y a lo largo de todo el trabajo entenderemos por 'pequeño' todo lo que sea dos ó más órdenes de magnitud menor que la longitud de onda de la luz en el vacío ($\approx 4000 \text{ \AA}$). Tales son por ejemplo la técnica de reflectancia diferencial^{2,3,4}, elipsometría diferencial^{5,6}, excitación de plasmones por reflexión total frustrada (experimentos ATR⁷), mismas que discutiremos más adelante en el texto.

La forma más sencilla de modelar la presencia de una superficie es considerarla simplemente una transición discontinua entre dos medios homogéneos con constantes dieléctricas diferentes. A partir de dicha suposición se

obtienen condiciones de contorno para los campos, llegando a las conocidas ecuaciones de Fresnel, ampliamente discutidas en los libros de texto^{20, 25}. Una superficie es en realidad algo bastante mas complicado que una simple discontinuidad, y el problema de determinar el comportamiento de los campos en la región superficial dista de ser trivial. Una de las principales dificultades asociadas a la presencia de la superficie se deriva del hecho de que campos incidentes de longitud de onda larga (lease alrededor del rango óptico) pueden inducir fluctuaciones en el campo en escalas microscópicas, y dar lugar a efectos de los que no dé cuenta la respuesta macroscópica promedio asociada al interior del material. Para ver esto basta pensar en un metal en que incide luz con componente del campo eléctrico normal a la superficie; en dicho caso el campo externo induce acumulaciones de carga y campos que varían violentamente cerca de la superficie, y que pueden ser de naturaleza diferente a los que se propagan en el interior. Puede inclusive darse el caso de que a una frecuencia dada incidente se exciten en la superficie mas de un modo con diferente vector de onda, haciendo que las condiciones de contorno usuales dejen de ser suficientes para determinar la solución (problema de 'Additional Boundary Conditions' ó ABC 9-10).

Este tipo de efectos ha llevado a la necesidad de considerar los llamados 'efectos no locales' para dar cuenta de la respuesta en la región superficial¹¹⁻¹³. La no localidad tiene su origen en el hecho de que la respuesta al campo en un punto depende en general del valor del campo y la respuesta del medio en otros puntos. Cuando los campos varían en una escala mucho mayor que el alcance de la no-localidad, es posible describir la respuesta del material mediante una función dieléctrica que solo depende de la frecuencia de la luz incidente (respuesta local). En la superficie los efectos no locales pueden ser críticos precisamente por la forma violenta en que varían los campos cerca de ella, exigiendo por tanto que las funciones respuesta asociadas tomen la forma de operadores integrales. Entre los materiales en los cuales los efectos no locales son relevantes destacan los metales.

Un modelo que ha resultado fructífero en el acercamiento teórico al comportamiento de los metales es el llamado modelo de 'jales' (jellium), que básicamente consiste en considerar al metal como un medio con invariancia traslacional a lo largo de su superficie formado por electrones libres neutralizados por un sustrato positivo estático. La forma de modelar la superficie y el cómo los electrones entran en interacción con ésta ha llevado a diferentes aproximaciones, entre las cuales resaltan la aproximación de fase estocástica (RPA^{12, 13}), el modelo de barrera infinita semi-clásica (SCIB¹¹), y el modelo hidrodinámico¹⁴. En el modelo SCIB se modela la superficie como un barrera infinita semi-clásica en la que las funciones de onda de los electrones se reflejan

especularmente, dando lugar a dos contribuciones en la conductividad: la debida al movimiento de los electrones, y la debida al movimiento de sus imagenes. La aproximación RPA es mas realista en el sentido de que no supone un interfaz abrupta, pero implica cálculos mas complejos y largos. En el modelo hidrodinámico el 'gas' de electrones es susceptible de albergar propagación de modos longitudinales en la densidad de carga del medio.

Una manera alternativa de atacar el problema de los efectos de superficie consiste en buscar correcciones adecuadas a las formulas de Fresnel, via un formalismo perturbativo. Formalismos perturbativos locales como el de McIntyre y Aspnes¹⁹, en el cual se modela la superficie como un medio de ancho finito adicionado al sustrato, han resultado utiles para dar cuenta de efectos tales como el cambio en la reflectancia de superficies adsorbidas. Un tratamiento mas general al problema los constituye el formalismo perturbativo propuesto por Mochan, Fuchs y Barrera^{19,20}. Una ventaja importante de dicho formalismo consiste en que, fuera de exigir el que la perturbación se encuentre localizada en una pequeña región alrededor de la superficie, la elección de lo que es el problema perturbado y el no perturbado es totalmente arbitraria. La idea esencial es considerar que el efecto neto de la perturbación es la de inducir una corriente superficial que hay que incorporar como fuente adicional de los campos; con la ayuda de una función de Green adecuada es posible predecir el comportamiento asintótico de los campos (onda reflejada y transmitida) sin necesidad de resolver el problema exacto, i.e. el comportamiento preciso de los campos alrededor de la superficie.

Una aplicación de dicho formalismo que ha resultado alentadora se deriva de considerar el efecto del cambio en el campo local que polariza las moléculas de un cristal que se encuentran en la cercanía de la superficie. Dicho efecto se ha utilizado para predecir a partir de espectroscopias ópticas los sitios de adsorción de moléculas de Br sobre Ge¹⁹. Así mismo ha resultado importante para explicar el cambio en la reflectancia al rotar la cara FCC-110 de cristales como el Ge y el Si^{17,18}. Anisotropías de este tipo han sido detectadas en experimentos de reflectancia diferencial en los que metales como Au, Ag y Cu son cortados de tal forma que la superficie coincida con las caras (110)^{19,20,21}. El dar cuenta de estas anisotropías en el caso de metales no es sencillo, pues tal como señala Feibelman², el problema de cómo incorporar la estructura cristalina en los modelos usuales para metales presenta serias dificultades, ello en particular para los que parten del modelo de 'jalea'. Un avance importante en este sentido se debe a Ho et. al.²², que explican la aparición de anisotropías en experimentos de electreflectancia en metales a partir de un formalismo auto-consistente de pseudo potencial, considerando la modulación que sufren los estados de superficie al ser sometidos a campos intensos.

El presente trabajo parte de considerar la posibilidad de encontrar una alternativa sencilla de incorporar los efectos de la estructura cristalina en las propiedades ópticas de metales a partir de generalizar el formalismo de campo local mencionado arriba. La idea esencial es atacar el problema partiendo de una red de iones e incorporar a ésta los electrones libre, en contraste de acercamiento alternativo de partir de un modelo de gas de electrones e incorporar la estructura cristalina. Se decidió considerar el caso mas simple, modelando el sistema como una red de entidades polarizables sumergidas en un 'gas' de electrones tipo Drude local. La no-localidad entra en el cálculo solo a través de las fluctuaciones alrededor de la superficie debidas al efecto de campo local.

En el primer capítulo se hace una breve revisión de algunas de las ecuaciones básicas del electromagnetismo clásico, se presentan algunos modelos sencillos para la respuesta dieléctrica de los materiales, y se discute el concepto de no-localidad. En el segundo capítulo se expone el método perturbativo utilizado, y como es susceptible de aplicarse para dar cuenta de los efectos de campo local, extendiéndose en el capítulo tres para el modelo propuesto en este trabajo. Finalmente en el capítulo cuatro se muestran los cálculos realizados, interpretando en lo posible los resultados obtenidos.

CAPITULO I

Una campo importante de aplicación del electromagnetismo lo constituye el estudio del comportamiento de los campos en presencia de medios materiales. Como há ocurrido en innumerables ocasiones en la historia de la Física, el tratamiento fue originalmente fenomenológico, en la medida en que al hacerse los primeros acercamientos al problema no se tenía todavía una idea clara de la constitución microscópica de la materia. A pesar de ello, muchos de los resultados y modelos gestados en el seno del electromagnetismo clásico han sobrevivido y tienen hoy en día innumerables aplicaciones, entendiéndose los mismos como comportamientos límites de la materia en el rango macroscópico.

Como sabemos, toda la materia está formada por átomos alrededor de los cuales las distribuciones de carga y corriente pueden ser muy complicadas, y cuyo tratamiento exacto requiere modelos cuánticos. Sin embargo, en la medida en que interese el comportamiento de los campos a escalas macroscópicas es posible en muchos casos construir modelos que, haciendo abstracción de la estructura microscópica de los medios, reproduzcan satisfactoriamente muchos de los fenómenos observados. Muy ligado a esto está el problema de la forma correcta de realizar el salto del dominio microscópico al macroscópico, via el apropiado promedio de las magnitudes de interés^o.

En el presente capítulo haremos primero una breve revisión de algunas de las ecuaciones y definiciones básicas del electromagnetismo clásico. Luego, expondremos algunos de los modelos mas sencillos que se han utilizado para entender algunas de las propiedades ópticas de dieléctricos y metales, mismos que utilizaremos posteriormente en los cálculos en el presente trabajo. Aclaremos de una vez que en todos los casos se ignora la respuesta al campo magnético, suponiendo permeabilidad magnética igual a uno en unidades c.g.s. sistema de unidades utilizado en todas las ecuaciones.

1) Electroestática.

Las ecuaciones fundamentales de la electroestática en términos del campo eléctrico son:

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi \rho \quad (1.1.1)$$

o bien, en términos del potencial escalar:

$$\nabla^2 V(r) = 4\pi \sigma \quad (1.1.2)$$

donde $V(r)$ es el potencial electrostático, del cual el campo se obtiene aplicando el operador (-) gradiente, y σ es la distribución volumétrica de carga.

La solución a las ecuaciones anteriores cuando imponemos como condición de contorno el que el potencial se anule en infinito está dada por

$$V(r) = \int \frac{\sigma(r') d^3r'}{|r - r'|} \quad (1.1.3)$$

que no es más que la ley de Coulomb para una distribución continua de carga². Exceptuando casos particulares muy simples, no es en general el método más eficiente de encontrar el potencial al resolver directamente la integral (1.1.3); sin embargo, da una forma directa de obtener el desarrollo en multipolos³. Para ello se fija un origen dentro de la distribución y alrededor de éste se hace un desarrollo en serie de Taylor del denominador del integrando, de tal forma que al distribuir la integral se obtiene

$$V(r) = \frac{q}{r} + \frac{p \cdot r}{r^3} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_{i,j} \frac{x_i x_j}{r^5} + O(r^{-4})$$

que es el llamado desarrollo multipolar del potencial, del que solo hemos mostrado los primeros términos, siendo 'q' la carga neta total de la distribución, p el momento dipolar total, y $Q_{i,j}$ el tensor cuadrupolar. Resalta en esta expresión que conforme 'r' crece, la influencia de los multipolos de orden mayor se hace cada vez más pequeña; si la distribución tiene carga neta cero, a distancias grandes ($r \gg R$ = radio de la mínima esfera que contenga la distribución), la única contribución significativa será la dipolar.

El modelo más sencillo que permite explicar las propiedades de ciertos materiales en presencia de un campo eléctrico consiste en considerarlos como un continuo de materia susceptible a adquirir un momento dipolar por unidad de volumen P, en cuyo caso el potencial estará dado por la expresión⁴

$$V(r) = \int d^3r' \frac{\sigma_{\text{ext}}(r')}{|r - r'|} + \frac{P(r') \cdot (r - r')}{|r - r'|^3} \quad (1.1.4)$$

donde la σ_{ext} representa aquí la carga 'externa', i.e. no incluye la inducida en el material por el campo cuyo efecto neto por hipótesis está incluido en P, y la integración es sobre todo el espacio. Integrando por partes se llega a

$$V(r) = \int d^3r' \frac{1}{|r-r'|} [\sigma_{ext}(r') - \nabla \cdot P(r')] \quad (1.1.4)$$

que comparando con (1.1.1) y (1.1.3) lleva a

$$\nabla \cdot E = 4\pi (\sigma_{ext}(r') - \nabla \cdot P(r')) \quad (1.1.5)$$

Para poder resolver esta ecuación necesitamos una relación constitutiva entre P y E. La hipótesis mas sencilla consiste en suponer que el material es homogéneo, isotrópico, y su respuesta lineal, y por tanto exista una constante 'X' (susceptibilidad del medio) tal que

$$P(r) = X E(r) = -X \nabla V(r) \quad (1.1.6)$$

que sustituyendo en (1.1.5) lleva a

$$\nabla \cdot (1 + 4\pi X) E = 4\pi \sigma_{ext}.$$

Se definen el vector desplazamiento D y $\epsilon = 1 + 4\pi X$ la constante dieléctrica del medio de manera que

$$D = \epsilon E \quad (1.1.7)$$

que lleva a

$$\nabla \cdot D = 4\pi \sigma_{ext}. \quad (1.1.8)$$

La ventaja de expresar las ecuaciones en términos de D consiste en que éste campo tiene como fuentes las cargas externas al medio material, y por tanto toda la información acerca de la respuesta del mismo al ser sometido a campo eléctricos queda contenida en ϵ .

Si se quita la restricción de que el medio sea isotrópico, la susceptibilidad y la constante dieléctrica deberán ser tensores y las ecuaciones (1.1.6) y (1.1.8) se convertirán en sistemas de ecuaciones. La posibilidad de inhomogeneidades lleva al problema de las condiciones de contorno que debe cumplir el campo en la frontera entre dos medios, mismo que retomaremos mas adelante.

2) Ecuaciones de Maxwell.

Las ecuaciones de Maxwell macroscópicas para sistemas de permeabilidad igual a uno son, en unidades Gaussianas:

$$\nabla \times E = -(1/c) \frac{\partial B}{\partial t} \quad (1.2.1)$$

$$\nabla \cdot D = 4\pi \rho \quad (1.2.2)$$

$$\nabla \times B = (1/c) [4\pi J + \frac{\partial D}{\partial t}] \quad (1.2.3)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (1.2.4)$$

La ecuación (1.2.1) no es otra que la ley de inducción de Faraday, que establece que siempre que tengamos un cambio en el flujo del campo magnético B a través de cierta superficie, se inducirá un campo eléctrico a lo largo de la curva que limita a ésta. En (1.2.2) $D = \epsilon E$ y ' ρ ' sigue siendo la densidad volumétrica de carga externa, tal como en el caso electrostático.

En (1.2.3) tenemos la ecuación de Maxwell-Ampere que establece como fuentes del campo magnético tanto a la presencia de corrientes externas (J), como al cambio temporal en el vector desplazamiento. Finalmente (1.2.4) asigna a B un carácter estrictamente rotacional.

Como es ampliamente discutido en libros de texto², las ecuaciones de Maxwell predicen la existencia de ondas electromagnéticas. Suponiendo ausencia de cargas y corrientes externas, y un medio isotrópico, homogéneo, sin fronteras, y con $\epsilon = \text{cte}$, es posible demostrar que las soluciones fundamentales de dicha ecuaciones se pueden escribir como un superposición de funciones de la forma

$$E(r,t) = E_0 e^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad (1.2.5)$$

$$B(r,t) = B_0 e^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad (1.2.6)$$

Introduciendo estas soluciones a las ecuaciones de Maxwell obtenemos

$$k \times B = -(\omega/c) \epsilon E \quad (1.2.7)$$

que para $\epsilon \neq 0$ implica la transversalidad de las ondas electromagnéticas (el quitar dicha restricción dá lugar a la posibilidad de ondas longitudinales, tema que no trataremos por ahora). Así mismo de (1.2.7) la magnitud de k está dada por

$$k^2 = (\omega^2/c^2) \epsilon \quad (1.2.8)$$

que establece la relación de dispersión en el medio. La ecuación anterior determina aquellos modos electromagnéticos susceptibles de propagarse en el medio. La ecuación (1.2.8) nos dice que no es posible fijar arbitrariamente la frecuencia y el vector de onda en un medio, estando ello determinado por su respuesta dieléctrica.

En general, la respuesta de un medio puede ser muy complicada. En particular el medio puede ser inhomogeneo, anisotrópico, dispersivo, etc, particularidades que deberán incorporarse en la estructura ϵ , así como en las condiciones de frontera apropiadas a cada problema.

3) Modelos para la constante dieléctrica.

Como primera aproximación a la estructura microscópica de un dieléctrico, se puede pensar al mismo constituido por entidades neutras formadas por un ion fijo, al que se encuentra ligado un electrón sujeto a una fuerza de oscilador armónico amortiguado. En dicho caso, la ecuación de movimiento tendrá la forma

$$m [\ddot{r}' + \mu \dot{r}' + \omega_0^2 r'] = e E(r, t) \quad (1.3.1)$$

donde μ es una constante fenomenológica que toma en cuenta efectos de disipación, ω_0 es la frecuencia de resonancia del sistema, 'm' y 'e' son la masa y carga del electrón respectivamente, y E es el campo eléctrico que actúa sobre el mismo. Si suponemos que el campo E coincide con el macroscópico (suposición inexacta, que analizaremos en capítulos posteriores), y que su variación espacial es lo suficiente suave como para desprestigiar su dependencia de la posición en la región del átomo, entonces podemos proponer una solución de la forma

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t}$$

Definiendo

$$p = e r(t)$$

la ecuación (1.3.1) toma la forma

$$Np = P = (Ne^2/m) (\omega_0^2 - \omega^2 - i\mu \omega)^{-1} E \quad (1.3.2)$$

siendo $N=N_0$ de átomos/vol, que junto con (1.1.6) nos dá, para la constante dieléctrica, la expresión

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2 / m}{(\omega_c^2 - \omega^2 - i\mu \omega)} \quad (1.3.3)$$

Cuando se resuelve el problema cuánticamente introduciendo valores esperados para las magnitudes físicas, es posible obtener una expresión análoga con varias frecuencias de resonancia y sus pesos respectivos. Aunque en este caso la imagen de "resorte" pierde sentido, se pueden seguir interpretando las frecuencias de resonancia como aquellas energías en las que la probabilidad de transición de los electrones alcanza un máximo.

Pensemos ahora en un modelo como el anterior, pero en el cual los electrones no se encuentran sujetos a una fuerza de restitución, sino que puedan moverse libremente entre los iones positivos, de manera que el material como un todo permanezca neutro. En dicho caso $\omega_c = 0$, y la ecuación (1.3.3) se convierte en

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\mu \omega} \quad \text{con } \omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m \quad (1.3.3)$$

Esta ecuación representa el llamado modelo de Drude para la constante dieléctrica, y da cuenta de las propiedades ópticas en aquellos materiales y regiones del espectro en la que la aproximación de electrón libre sea razonable. Originalmente, el Modelo de Drude fue propuesto para explicar el comportamiento de los metales ante la presencia de luz, y de hecho algunos de ellos, tales como el aluminio²⁰, exhiben en cierto rango de frecuencias un comportamiento que coincide en gran medida con el predicho por (1.3.3).

Aquí hemos introducido la constante ω_p , ó frecuencia de plasma, que es precisamente la frecuencia a la que (para $\mu=0$) la constante dieléctrica se anula. Una forma de adquirir una noción intuitiva de ω_p es considerar un medio limitado por dos interfaces planas infinitas y paralelas formado por un 'gas' con N electrones libres por unidad de volumen, neutralizado por un sustrato positivo fijo. Si desplazamos la nube electrónica una distancia ' z ' en la dirección normal a los planos, se inducirá en cada interfaz una carga superficial igual a $iNez$ y por tanto un campo eléctrico dentro del medio igual a $4\pi Nez$. Al relajar el sistema, este como un todo se moverá sujeto a una fuerza de restitución dada por $-4\pi Ne^2 z$, que equivale a la de un oscilador armónico de frecuencia $\omega_p^2 = k/m = 4\pi Ne^2/m$. Interpretamos entonces a la frecuencia de plasma como un modo de oscilación normal del sistema, siendo el ejemplo más sencillo de los modos de naturaleza longitudinal (campo en la dirección del vector de onda), que se dan en ciertos materiales, y que llevan a efectos de no localidad. Este tipo de efectos no se abordarán aquí, y nos limitaremos a señalar que una manera de incorporarlos es dejar la

posibilidad de que el gas de electrones tenga variaciones de densidad, lo que lleva al modelo hidrodinámico¹⁴.

4) No-localidad.

La respuesta de un material al campo electromagnético en un punto y tiempo dados depende, en general, de la respuesta en puntos y tiempos diferentes. Si los campos electromagnéticos varían en distancias del orden del intervalo en que dicho efecto es apreciable, se debe entonces considerar la no-localidad de la respuesta que toma entonces la forma

$$D(r,t) = \int dt' \int d^3r' \tilde{\epsilon}(r,r',t,t') E(r',t') \quad (1.4.1)$$

donde por el principio de causalidad se implica que la integral en el tiempo se realiza en $(-∞, t)$, y $\tilde{\epsilon}$ es en este caso un tensor de rango 3 que opera linealmente sobre el campo. Una respuesta de esta forma puede inducir comportamientos muy complejos, llevando a ecuaciones integro-diferenciales no resolubles por métodos convencionales. Si el medio es homogéneo, la influencia de lo que sucede en un punto dado sobre lo que sucede en otro punto solo dependerá de la posición relativa de los mismos, y por tanto podemos escribir

$$D(r,t) = \int dt' \int d^3r' \tilde{\epsilon}(r-r',t-t') E(r',t'). \quad (1.4.2)$$

donde suponimos además invariancia en el tiempo.

Utilizando el teorema de convolución esta ecuación se puede expresar en el espacio de las funciones de Fourier de la forma

$$D(k,\omega) = \tilde{\epsilon}(k,\omega) E(k,\omega) \quad (1.4.3)$$

donde

$$D(k,\omega) = \int dt \int d^3r D(r,t) e^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad (1.4.4)$$

teniendo expresiones análogas para E y $\tilde{\epsilon}$. La ecuación (1.4.3) determina la respuesta del material para cada vector de onda k y frecuencia ω . Dichos modos tendrán un carácter transversal siempre y cuando el operador ϵ sea no nulo. La ecuación $\epsilon(k,\omega)=0$ proporciona la relación de dispersión de

los modos de naturaleza longitudinal (plasmones de volumen), que como se vé son propios de los medios no locales.

Notamos que si el medio no es homogéneo (p.ej. que esté presente una interfaz) la ecuación (1.4.1) ya no se puede escribir de la forma (1.4.2) y se debe en principio resolver directamente la ecuación integral en el espacio real. En el modelo de 'jalea' el medio por hipótesis presenta simetría ante variaciones a lo largo de la interfaz, y ello permite tomar la transformada de Fourier en la componente de vector de onda paralela a la superficie. La forma de hacer esto se expondrá mas adelante.

Finalmente cabe aclarar que, en el caso en que en el campo E varíe muy poco en la región en que los efectos no locales son significativos, podemos sacarlo de la integral (1.4.1), obteniendo una expresión de respuesta local

$$D(r, \omega) = \bar{\epsilon}(r, \omega) E(r, \omega), \quad (1.4.5)$$

con

$$\bar{\epsilon}(r, \omega) = \int d^3r' \bar{\epsilon}(r, r', \omega).$$

CAPITULO 2

En el presente capítulo trataremos el problema del comportamiento de los campos electromagnéticos en presencia de interfaces. Primero discutiremos brevemente las ecuaciones de Fresnel para la reflectancia, e introduciremos el concepto de impedancia superficial como una forma de caracterizar la respuesta de las superficies. Posteriormente expondremos un método que permite hacer correcciones en la impedancia de superficies perturbadas cuando la perturbación está localizada en una región mucho menor que la longitud de onda de los campos incidentes, para finalmente abordar el problema del efecto de campo local y de como es susceptible de ser tratado con ayuda de dicho método perturbativo.

1) Ecuaciones de Fresnel.

Consideremos dos medios locales semi-infinitos, separados por una interfaz plana y abrupta caracterizada por un vector n normal a la misma en la dirección 'z', de tal forma que la constante dieléctrica esté dada por

$$\epsilon(z) = \begin{cases} \epsilon_1 & \text{para } z < 0 \\ \epsilon_2 & \text{para } z > 0 \end{cases}$$

y donde tenemos una onda electromagnética plana incidiendo de izquierda a derecha desde el medio 1 (ver figura (2.1)). De las ecuaciones de Maxwell es inmediato demostrar que, en ausencia de corrientes y carga superficiales externas, las condiciones de frontera que cumplen los campos son:

$$n \cdot (D_1 - D_2) = 0 \quad (2.1.1)$$

$$n \cdot (B_1 - B_2) = 0 \quad (2.1.2)$$

$$n \times (E_1 - E_2) = 0 \quad (2.1.3)$$

$$n \times (B_1 - B_2) = 0 \quad (2.1.4)$$

Las primeras dos establecen la continuidad de las componentes normales a la superficie del vector desplazamiento y del campo magnético, mientras que las dos últimas implican lo propio para las componentes tangenciales del campo eléctrico y el magnético. En realidad sólo dos de dichas ecuaciones son independientes pues la amplitud del campo magnético está determinada por la del campo eléctrico en cada medio.

Supongamos ahora una onda electromagnética monocromática que incide digamos desde el medio 1. La dirección relativa entre la polarización del campo eléctrico y el plano de incidencia distingue dos casos, según la primera sea paralela ó perpendicular al plano de incidencia. En el primer caso hablaremos de polarización 'p', y en el segundo, polarización 's'. En la siguiente figura mostramos esquemáticamente los dos casos

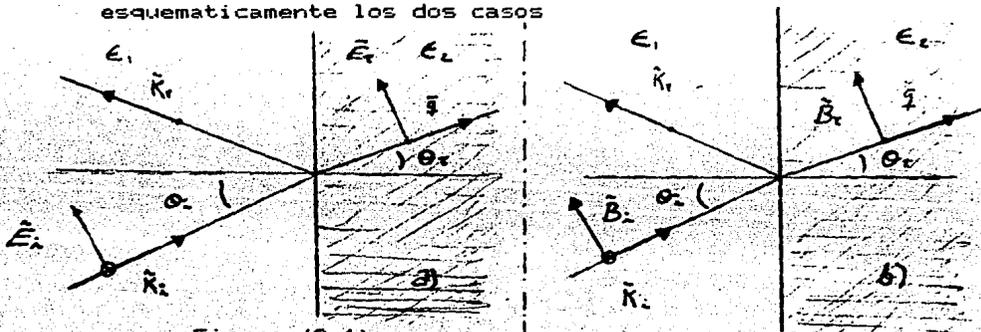


Figura (2.1)-

a) Luz incidente con polarización 'p', campo eléctrico paralelo al plano de incidencia.

b) Luz incidente con polarización 's', campo eléctrico normal al plano de incidencia.

Siendo los campos son en ambos casos de la forma:

(2.1.5)

$$E_{inc} = E_1 e^{i(k_1 \cdot r - \omega t)}$$

$$B_{inc} = B_1 e^{i(k_1 \cdot r - \omega t)}$$

$$E_{ref} = E_r e^{i(k_r \cdot r - \omega t)}$$

$$B_{ref} = B_r e^{i(k_r \cdot r - \omega t)}$$

$$E_{trn} = E_2 e^{i(k_2 \cdot r - \omega t)}$$

$$B_{trn} = B_2 e^{i(k_2 \cdot r - \omega t)}$$

con

$$k_1^2 = k_r^2 = (\omega^2/c^2) \epsilon_1$$

$$k_2^2 = (\omega^2/c^2) \epsilon_2$$

que establecen las relaciones de dispersión en cada medio.

Aplicando a estas soluciones las condiciones de contorno, obtenemos un sistema de ecuaciones acopladas en las amplitudes de los campos, que determinan la amplitud de E_r en términos de la de E_1 . Esto lleva a las ecuaciones de Fresnel para el coeficiente de reflexión

$$r_p = \frac{2 n_1 n_2 \cos\theta_i}{n_2^2 \cos\theta_i + n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2\theta_i}} \quad (2.1.6)$$

$$r_s = \frac{2 n_1 \cos\theta_i}{n_1^2 \cos\theta_i + \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2\theta_i}} \quad (2.1.7)$$

con $n_1^2 = \epsilon_1$ $n_2^2 = \epsilon_2$, donde r_p y r_s son el cociente entre las amplitudes de los campos reflejados e incidentes para polarización 's' y 'p' respectivamente.

Una forma alternativa para dar cuenta de la propiedades ópticas de una interfaz es asociarle a la misma una impedancia superficial, que relaciona la magnitudes de las componentes del campo eléctrico y magnético paralelas a una superficie sobre la que incide luz desde una dirección prefijada, y se definen según la polarización

$$Z_p = \frac{E_x}{B_y} \quad Z_s = -\frac{E_y}{B_x} \quad (2.1.9)$$

donde se hace la convención de que la luz viaja tal como se muestra en la figura (2.1), y los campos están evaluados justo a la izquierda de la interfaz.

El concepto de impedancia surge originalmente como una forma de caracterizar la respuesta de los circuitos electrónicos en términos de las corrientes inducidas al ser sometidos a una diferencia de potencial, las cuales dependen en general la resistencia, inductancia y capacitancia de cada circuito, así como de la frecuencia del voltaje aplicado²⁴. La extensión del término al caso de ondas electromagnéticas se entiende si pensamos al campo magnético como si fuera inducido por corrientes superficiales inducidas a su vez por el campo eléctrico. Dicha imagen toma un carácter más tangible si consideramos una superficie real, pero de hecho la definición se aplica al espacio vacío. Tal como se aprecia de las definiciones (2.1.9), el valor del campo magnético a un campo eléctrico dado será menor conforme mayor sea la impedancia.

Para el caso en que tengamos una onda con polarización 'p' incidiendo desde un medio 1 sobre un medio 2 como en la fig. (2.1); identificamos

$$Z_{1p} = \frac{E_{o_1} \cos\theta_i}{B_{o_1}}$$

$$Z_{2p} = \frac{(E_{o_1} - E_{o_r}) \cos\theta_i}{(B_{o_1} + B_{o_r})} = \frac{(1 - r_p)}{(1 + r_p)} \frac{E_{o_1} \cos\theta_i}{B_{o_1}}$$

de donde es inmediato obtener

$$r_p = \frac{Z_{1P} - Z_{2P}}{Z_{1P} + Z_{2P}} \quad r_s = \frac{Z_{1S} - Z_{2S}}{Z_{1S} + Z_{2S}} \quad (2.1.10)$$

Las formulas anteriores son de caracter mas general que las de Fresnel, pues se deducen directamente de (2.1.9) sin hacer ninguna hipótesis acerca de la respuesta de los medios. En particular, si tenemos dos medios locales con interfaz abrupta las impedancias estarán dadas por

$$Z_{1P} = \frac{\cos\theta_1}{\sqrt{\epsilon_1}} \quad Z_{2P} = \frac{\cos\theta_2}{\sqrt{\epsilon_2}} \quad (2.1.11)$$

$$Z_{1S} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_1} \cos\theta_1} \quad Z_{2S} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_2} \cos\theta_2} \quad (2.1.12)$$

que sustituyendo en (2.1.10) nos llevan a (2.1.6) y (2.1.7). Aquí conviene recordar que todas las magnitudes consideradas son en principio cantidades complejas. En particular, la parte imaginaria del vector de onda k implica un decrecimiento exponencial en la amplitud de la onda al propagarse en el medio. Si por ejemplo, la constante dieléctrica en el medio 2 de la figura (2.1) es real y negativa, los campos no se propagarán y simplemente decaerán a una distancia típica del orden del recíproco de k . Por otro lado, es posible demostrar que la parte imaginaria de ϵ está asociada a la disipación de energía que sufre la onda al atravesar un medio²⁰. Los coeficientes de reflexión son a su vez números complejos, y por tanto se pueden escribir en la forma

$$r = |r| e^{i\phi}$$

donde el valor absoluto de 'r' trae información de la amplitud relativa entre la onda incidente y la reflejada, mientras que ϕ da cuenta del cambio de fase que sufre.

En realidad no existen interfaces en las que el cambio en la función dieléctrica sea realmente abrupto, habiendo en realidad una región de transición de una región a otra. A pesar de ello, en la medida en que la escala espacial de variación de los campos (su longitud de onda) sea mucho mayor que la región en que dicha transición se realiza, la aproximación de cambio discontinuo será buena. Esta condición, aunque necesaria, no es suficiente: aun cuando la longitud de onda de los campos sea mucho mayor que la región superficial, pueden éstos verse afectados por efectos debidos a la superficie de los cuales la respuesta en el interior no da cuenta. En particular pueden acentuarse los efectos no-locales en la región superficial; para ver esto recordemos el análisis hecho en la sección (1.4), donde teníamos que en un medio infinito, isotrópico y homogéneo, los efectos no-locales los podíamos incorporar via

transformadas de Fourier en una constante dieléctrica ϵ_{kw} que para una frecuencia y número de onda dados cumpliera con

$$D(k,w) = \epsilon(k,w) E(k,w) \quad (2.1.13)$$

donde la suposición principal fue pedir invariancia ante traslaciones en el espacio y en el tiempo (ver pag. 7). En el caso en que tratemos con la presencia de una superficie tendremos un rompimiento de simetría al cruzar a la misma, y por tanto la respuesta a los campos no se puede escribir de la forma (2.1.13).

El problema de cómo incorporar los efectos superficiales en las funciones respuestas ha llevado al desarrollo de diversas teorías. En algunas de ellas se trata a la región superficial como una 'capa' adicionada a un sustrato local^{2a} cuya respuesta puede ser no-local; en otras se proponen modelos específicos que permiten resolver la ecuaciones integro-diferenciales que se obtiene al combinar la ecuaciones de Maxwell con relaciones constitutivas del tipo (1.4.1)^{1a}. En el presente trabajo utilizaremos un método perturbativo discutido ampliamente en la referencia (23), que enfoca el problema desde la perspectiva de que el efecto neto debido a la presencia de la superficie ó la modificación de ésta, es el de producir un cambio en la densidad de corriente que permite definir una conductividad superficial a partir de la cual es posible calcular el cambio en las demás propiedades ópticas.

2) Método perturbativo.

Consideremos un sistema formado por un medio semi-infinito ocupando la región $z > 0$, y vacío para $z < 0$, con simetría traslacional en el plano $x-y$. Si la respuesta del medio es lineal pero puede presentar no-localidad, el vector desplazamiento estará dado por

$$D(r,t) = \int_{-\infty}^{\infty} d^2r' \int_{-\infty}^t dt' \epsilon(z, z', r_{||} - r'_{||}, t - t') E(r', t') \quad (2.2.1)$$

siendo ϵ un tensor de rango 3, $r_{||} = (r_x, r_y)$ la proyección de r paralela a la superficie, y donde hemos usado el hecho de que al haber simetría traslacional a lo largo de ésta, ϵ depende para dicha dirección sólo de la posición relativa. Tomando la transformada de Fourier en la componente del vector de onda paralelo a la superficie Q y en el tiempo obtenemos

$$D e_w(z) = \int dz' \epsilon e_w(z, z') E e_w(z') \quad (2.2.2)$$

donde Q lo mismo en ambos lados de la interfaz, i.e. se cumple la ley de Snell²⁷, y donde para pasar de (2.2.1) a (2.2.2) basta tomar las transformadas inversas respecto a Q y w , utilizando el teorema de convolución y definiendo

$$E(r, t) = \int_{d^2Q} \frac{dw'}{2\pi} E_{e_w}(z) e^{i(\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}_1 - wt)}$$

$$\epsilon(r, r', t, t') = \int_{d^2Q} \frac{dw'}{2\pi} \epsilon_{e_w}(z, z') e^{i(\mathbf{e} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) - w(t - t'))}$$

En adelante suprimiremos los subíndices sobrentendiendo que trabajamos con las componentes de Fourier, excepto cuando esto se presta a confusión. Al hacer esto las derivadas toman la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \Rightarrow -iw, \quad \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow iQ_x, \quad \frac{\partial}{\partial y} \Rightarrow iQ_y.$$

Suponemos ahora que el tensor ϵ se puede descomponer de la siguiente forma

$$\epsilon = \epsilon_0 + \Delta\epsilon, \quad (2.2.3)$$

siendo ϵ_0 el tensor dieléctrico del sistema no perturbado, y $\Delta\epsilon$ una perturbación localizada alrededor de la región superficial, de tal forma que en el interior $\epsilon = \epsilon_0$. Fuera de esta última restricción, la elección de ϵ_0 y $\Delta\epsilon$ es totalmente arbitraria; ϵ_0 podría ser un modelo local y su perturbación una corrección que daría cuenta de efectos no locales en la superficie, o bien ser $\Delta\epsilon$ la diferencia entre la respuesta de un medio antes y después de atacar su superficie con alguna sustancia, o simplemente la diferencia entre la respuesta de un modelo apropiado al sistema y la respuesta real observada²⁸. Cabe aclarar que $\Delta\epsilon$ evaluada cerca de la superficie no tiene que ser pequeña respecto a ϵ_0 , siendo un término perturbativo en el sentido de que es diferente de cero sólo en una región muy pequeña del espacio.

De las ecuaciones de Maxwell, obtenemos que la ecuación a resolver es

$$-\nabla \times \nabla \times E + [\omega^2/c^2] \epsilon_0 E = -[\omega^2/c^2] \Delta \epsilon E \quad (2.2.4)$$

donde vemos que si tomásemos el lado derecho igual a cero, obtendríamos la ecuación para el medio no perturbado. Sea E_0 la solución no perturbada, y G un operador que cumple con la ecuación

$$-\nabla \times \nabla \times G + [\omega^2/c^2] \epsilon_0 G = 1 \quad (2.2.5)$$

siendo 1 el operador identidad; entonces podemos transformar (2.2.4) en la ecuación integral

$$E = E_0 - [\omega^2/c^2] G \Delta \epsilon E. \quad (2.2.6)$$

Para interpretar estas ecuaciones conviene reescribir el lado derecho de (2.2.4). Recordando la relación entre ϵ y la susceptibilidad χ , y que las corrientes inducidas j se obtienen al derivar la polarización P respecto al tiempo, $j = -i\omega P$, escribimos

$$-[\omega^2/c^2] \Delta \epsilon E = -[4\pi\omega^2/c^2] \Delta \times E = -[4\pi\omega^2/c^2] \Delta P = -[4\pi i\omega/c^2] \Delta j \quad (2.2.7)$$

que sustituyendo en (2.2.4) nos lleva directamente a una ecuación de onda con fuentes

$$-\nabla \times \nabla \times E + [\omega^2/c^2] \epsilon_0 E = -[4\pi i\omega/c^2] \Delta j$$

donde vemos explícitamente el hecho de que el efecto neto de la perturbación es introducir como fuente adicional de los campos a un exceso de corriente localizado en la superficie. Así mismo al comparar esta última ecuación con (2.2.5) se obtiene para la función G una interpretación física como un tensor que tiene por componentes términos

$$G_{ik}(z, z') = \delta_{ik} \delta(z-z')$$

igual a la i 'ésima componente del campo eléctrico en z radiado por una placa de ancho infinitesimal en z' en la que fluye una corriente superficial externa

$$j_k = -c^2/(4\pi i\omega) \delta(z-z') \delta_{ik} \delta(z-z') \quad (2.2.8)$$

en la dirección k , en presencia de un medio con función dieléctrica ϵ_0 .

La forma detallada de resolver perturbativamente la ecuación (2.2.4) está expuesta en detalle en la (23). La idea central es encontrar la función de Green a partir de su interpretación física y sustituirla en (2.2.6) para resolver los campos perturbados en términos de los no perturbados,

donde la aproximación de onda larga permite evaluar los campos de variación suave $E_{||}$ y $D_{||}$ en cualquier punto cercano a la superficie, y extraerlos de las integrales del tipo (2.2.2) que aparecen (E_{\perp} es discontinua y varía violentamente en la superficie, por lo que es conveniente trabajar con D_{\perp} , que es continua). Finalmente de las definiciones de impedancia superficial se llega a una expresión que permite resolver la impedancia de la superficie perturbada en términos de la no perturbada, y una conductividad superficial que contiene la información del efecto neto que en las propiedades ópticas induce el término perturbativo.

Alternativamente a esta deducción, cuya exposición detallada desviaría el propósito del presente trabajo, presentamos a continuación una deducción simplificada y mas intuitiva, obteniendo la misma expresión que en la deducción formal para el caso de respuesta diagonal ($\epsilon_{ij} = \delta_{ij} \epsilon_i$, $i=x,y,z$).

i) Deducción Simplificada.

Tal como mencionamos, podemos considerar que el efecto neto de perturbar la superficie consiste en inducir un cambio en la densidad de corriente Δj en la región superficial. Dado que estamos considerando el caso de que el intervalo de variación espacial de los campos incidentes es mucho mayor que la región superficial, podemos suponer que la respuesta del medio perturbado no dependerá de la forma detallada en que Δj se distribuye, sino sólo del cambio total en la corriente superficial

$$i_s = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta j \, dz. \quad (2.2.9)$$

Luego, podemos modelar el sistema perturbado como un sustrato no perturbado con impedancia superficial Z_0 sobre el que se coloca una placa infinitesimal en la que fluye una corriente superficial igual a i_s , caracterizando su respuesta por medio de conductividades superficiales definidas por medio de las ecuaciones

$$i_x = \langle\langle \Delta \sigma_{xx} \rangle\rangle E_x(0) \quad (2.2.10)$$

$$i_y = \langle\langle \Delta \sigma_{yy} \rangle\rangle E_y(0)$$

$$i_z = \langle\langle \Delta \sigma_{zz} \rangle\rangle D_z(0)$$

donde en la dirección 'z' se define la respuesta en términos del vector desplazamiento por ser el campo que en dicha dirección varía suavemente, y los campos están evaluados en la placa. Al resolver el problema de los campos radiados por

una placa en la que fluye una corriente superficial de la forma

$$j(x, z) = i \delta(z) e^{i \alpha x}, \quad (2.2.11)$$

se encuentra que las condiciones de contorno que deben cumplir los campos en la placa son

$$\begin{aligned} E_x^D - E_x^I &= \frac{4\pi Q}{w} i_x \\ B_y^D - B_y^I &= \frac{-4\pi}{c} i_x \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

donde los superíndices D e I campos evaluados a la derecha e izquierda de la placa respectivamente. Consideremos ahora una onda incidente con polarización 'p', plano de incidencia en X-Z, y con vector de onda paralelo a la interfaz Q, que incide sobre el sistema perturbado con impedancia Zp. En la siguiente figura ilustramos la situación

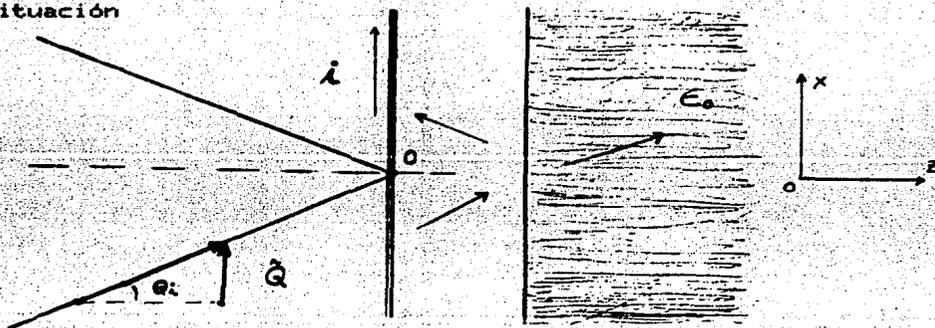


Figura 2.2 - El sistema perturbado se modela como una corriente superficial inducida por la perturbación en presencia del sistema no perturbado.

A la derecha de la placa se encuentra el sustrato, y por tanto si Zo es la impedancia superficial del mismo tenemos que

$$E_x^D / B_y^D = Z_o, \quad (2.2.13)$$

mientras que los campos a la izquierda determinan la impedancia superficial del sistema perturbado, que por definición está dada por

$$E_x^I / B_y^I = Z_p. \quad (2.2.14)$$

Nótese que dada la forma en que se definió la impedancia, no importa cuales sean las contribuciones a estos campos, que incluyen una superposición del incidente, los radiados por la placa, y los radiados por el sustrato. La corriente superficial inducida en la placa será de la forma (2.2.11), por lo que E_x^D , B_y^D , E_x^I , B_y^I deberán cumplir adicionalmente con las condiciones (2.2.12)

$$Z_0 B_y^D - Z_p B_y^I = \frac{4\pi Q}{w} i_x \quad (2.2.15)$$

$$B_y^D - B_y^I = \frac{-4\pi}{c} i_x$$

El siguiente paso es utilizar las definiciones (2.2.10), de donde surge la pregunta de cual es la forma correcta de evaluar los campos en la placa, dada la discontinuidad que en los mismos induce ésta. Esta aparente ambigüedad desaparece al notar que, al orden de aproximación usado, sólo nos interesan los términos lineales en las conductividades superficiales. Para precisar esto observamos que si $\langle \Delta j \rangle$, es el cambio total en la densidad de corriente en la dirección 'j' debida a la perturbación, y suponemos que la misma está localizada en una región 'a' alrededor de la superficie, entonces

$$\frac{i_j}{c} = \frac{\langle \langle \sigma_{jj} \rangle \rangle}{c} E_j(0) \approx \frac{a}{c} \langle \Delta j \rangle_j = -i\omega a \langle \Delta P \rangle_j$$

donde por hipótesis $(\omega a/c) \ll 1$, y en nuestra aproximación sólo consideramos los términos lineales en dicha cantidad. Tal como se ve de (2.2.12), la diferencia entre los campos en ambos lados de la placa es proporcional a la corriente superficial (y por tanto a las conductividades); luego, la diferencia entre evaluar los campos a la izquierda ó a la derecha de la misma irá como el cuadrado de las conductividades, y puede por tanto despreciarse.

Evalutando los campos del lado izquierdo se obtiene

$$Z_p B_y^D - Z_0 B_y^I = \frac{4\pi Q}{w} \langle \langle \Delta s_{xx} \rangle \rangle D_x^I \quad (2.2.13)$$

$$B_y^D - B_y^I = \frac{-4\pi}{c} \langle \langle \Delta \sigma_{xx} \rangle \rangle Z_p B_y^I,$$

pero de la ley de Maxwell-Ampere

$$iQ B_y^I = -i\omega/c D_x^I,$$

de donde podemos despejar D_x^I , sustituir en (2.2.13) y obtener el sistema de ecuaciones

$$Z_p - Z_0 \frac{B_{V^I}}{B_{V^D}} = \frac{4\pi Q^2 c}{w} \langle \Delta s_{xx} \rangle \frac{B_{V^I}}{B_{V^D}} \quad (2.2.14)$$

$$\frac{B_{V^I}}{B_{V^D}} - 1 = \frac{-4\pi}{c} \langle \Delta \sigma_{xx} \rangle Z_p \frac{B_{V^I}}{B_{V^D}}$$

Podemos ahora resolver para Z_p en términos de Z_0 y las conductividades superficiales, obteniendo

$$Z_p = \frac{Z_0 + \frac{4\pi Q^2 c}{w^2} \langle \Delta s_{xx} \rangle}{1 + \frac{4\pi}{c} Z_0 \langle \Delta \sigma_{xx} \rangle} \quad (2.2.15)$$

Finalmente, sólo presentaremos el resultado para el caso de polarización 's', en el cual la impedancia del sistema perturbado está dada por

$$Z_s = \frac{Z_s^0}{1 + \frac{4\pi}{c} Z_s^0 \langle \Delta \sigma_{VV} \rangle} \quad (2.2.16)$$

Para finalizar esta sección quisiéramos enfatizar la generalidad de las expresiones (2.2.15) y (2.2.16), que proviene de hecho de que en su deducción, no es necesaria hacer ninguna hipótesis acerca del carácter del problema perturbado y no-perturbado, pudiéndose esto determinar a conveniencia según el problema específico que se quiera atacar.

3) Cálculo de propiedades ópticas a partir de la impedancia superficial.

A partir de las expresiones obtenidas en la sección anterior es posible calcular las propiedades ópticas de sistemas en los cuales el método perturbativo sea susceptible de aplicarse, i.e. un sistema que sufre una perturbación en la superficie, sobre el que inciden campos de longitud de onda larga. De particular interés en el contexto de este trabajo está el cálculo del cambio en la reflectividad de un sistema a someterse a una perturbación.

1) Reflectividad

Sea Z_p la impedancia superficial de un sistema semi-infinito perturbado en presencia del vacío, sobre el cual incide luz con polarización 'p', y Z_0 lo propio para el sistema sin perturbar. Si la impedancia del vacío es Z_v , entonces los coeficientes de reflexión del sistema no perturbado y perturbado serán

$$r_0 = \frac{Z_v - Z_0}{Z_v + Z_0} \quad r_p = \frac{Z_v - Z_p}{Z_v + Z_p} \quad (2.3.1)$$

Combinando estas dos ecuaciones con (2.2.15), es posible demostrar que el cambio en la amplitud de reflexión para polarización 'p' al perturbar el sistema está dado por

$$\frac{r_p}{r_0} - 1 = \frac{8\pi Z_v}{Z_v^2 - Z_0^2} \left[\frac{Q^2 c}{W^2} \langle \Delta s_{xx} \rangle - \frac{Z_0^2}{c} \langle \Delta \sigma_{xx} \rangle \right] \quad (2.3.2)$$

donde hemos expresado la ecuación en términos de las conductividades superficiales, en (2.2.10).

A partir de (2.3.2) se puede deducir la reflectancia diferencial normalizada, que a primer orden en las conductividades está dada por

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{|r_p|^2 - |r_{p0}|^2}{|r_{p0}|^2} = -16\pi \operatorname{Re} \left[\frac{Z_v}{Z_v^2 - Z_0^2} \left[\frac{Q^2 c}{W^2} \langle \Delta s_{xx} \rangle - \frac{Z_0^2}{c^2} \langle \Delta \sigma_{xx} \rangle \right] \right] \quad (2.3.5)$$

que puede utilizarse como herramienta auxiliar en experimentos de reflectancia diferencial de muy diversa índole, dada la libertad que se tiene de escoger el carácter de la perturbación. Típicamente en dichos experimentos se trabaja en la región del óptico, donde claramente se cumple la condición de longitud de onda larga²⁶.

ii) Plasmón de superficie.

Una propiedad importante de los materiales consiste en la posibilidad de presentar modos propios de oscilación localizados en la superficie, o plasmones. Estos modos se propagan a lo largo de la superficie con amplitudes que decaen rápidamente en las direcciones normales a la misma, y son por tanto de las llamadas ondas inhomogéneas, nombre genérico con que se designa a aquellas ondas en las que las amplitudes no están moduladas en la misma dirección que el vector de propagación²⁷.

Para una interfaz entre un medio local homogéneo y el vacío, se puede demostrar que para que existan estos modos la componente del vector de onda paralela a la superficie debe estar dada por

$$(Q_0)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + 1} \quad (2.3.6)$$

donde ϵ_m es la función dieléctrica local. Si los campos van a decaer al alejarnos de la superficie, $(Q_0)^2$ debe ser mayor que el cuadrado del vector de onda tanto en el vacío como en el medio, lo que implica que los plasmones no son susceptibles a excitarse con ángulos de incidencia reales. Para excitar los plasmones es necesario entonces usar un segundo medio desde el cual la luz incida arriba del ángulo crítico, de forma que el ángulo de transmisión sea complejo; aunque en condiciones normales ello implica reflexión interna total, si el vector de onda transmitido es tal que puede excitar un plasmón, éste al propagarse se llevará parte de la energía incidente, frustrando la reflexión total (experimentos ATR²⁷).

Para encontrar el cambio en la relación de dispersión de un sistema que sufre una perturbación se parte del hecho de que, dado que el plasmón corresponde a un modo propio del sistema, no necesita onda incidente para existir, y por tanto debe corresponder a los polos del coeficiente de reflexión

$$r_p(Q^*, \omega) = 0, \quad (2.3.7)$$

que de (2.1.10) se cumple si

$$Z_p + Z_v = 0, \quad (2.3.8)$$

que permite encontrar el cambio en la relación de dispersión del plasmón a partir del cambio en la impedancia del sistema al ser perturbado. Suponiendo un medio con interfaz abrupta y que las conductividades superficiales no dependan de Q , se obtiene

$$\Delta Q = \frac{4\pi W}{Q^0 c^2} \frac{Z_0 Z_V \langle \Delta \sigma_{xx} \rangle + \frac{Q^0 c^2}{W^2} \langle \Delta \epsilon_{xx} \rangle}{1/q + 1/(\epsilon m k)} \quad (2.3.9)$$

donde Q^0 está dado por (2.3.6), 'k' y 'q' son las componentes normales a la superficie del vector de onda dentro del medio y el vacío respectivamente.

4) Campo local en un cristal semi-infinito.

Un efecto físico que produce cambios en la funciones respuesta cerca de la superficie es el llamado efecto de campo local, que ha mostrado ser útil en explicar parte de la estructura de resultados obtenidos en experimentos de reflectancia diferencial, en particular los relacionados a anisotropías ópticas, observadas en la superficie de materiales isotrópicos en el bulto¹⁷⁻¹⁹. En dichos experimentos se toman muestras de cristales tales como Ge ó Si con superficie paralela a sus planos (110), midiéndose el cambio en la reflectancia al rotar a la misma.

A continuación describiremos cualitativamente el origen del efecto de campo local para un medio de entidades polarizables puntuales, y de qué forma es susceptible de ser tratado mediante el formalismo perturbativo expuesto en la sección anterior.

El momento dipolar que adquiere una molécula depende del valor del campo eléctrico en el sitio de la misma ó campo local, el cual en general no coincide con el campo macroscópico. Ello es debido a que el campo local tiene contribuciones debidas al campo producido por las moléculas vecinas, que tiene fluctuaciones a escalas microscópicas cuyo valor depende de la disposición geométrica detallada de éstas.

En el interior de un medio homogéneo la disposición de una molécula respecto a sus vecinas es independiente de su posición, y por tanto la corrección de campo local será la misma para todas. Sin embargo, conforme nos acerquemos a la región superficial, el entorno de una molécula del medio puede cambiar significativamente respecto al que tiene en el interior, induciéndose un cambio en la respuesta en la región superficial. El efecto de campo local produce fluctuaciones a escalas microscópicas en la superficie, y en este sentido es una fuente de no-localidad: el campo local que polariza a una molécula depende del campo local que polariza a sus vecinas, el cual a su vez depende del que polariza a las vecinas de éstas, etc.

i) Planteamiento general del problema.

Sea un cristal formado por moléculas susceptibles a adquirir un momento dipolar P_i , dispuestas en una red cúbica, y cuya interfaz sea paralela a uno de sus planos cristalinos. Suponemos además que la respuesta al campo de las mismas es isotrópica y lineal, de tal forma que para cada frecuencia exista una constante ' α ', que denominaremos la polarizabilidad de la molécula, tal que el valor de P_i esté dado por la relación:

$$P_i = \alpha E_{loc}(r_i), \quad (2.4.1)$$

donde $E_{loc}(r_i)$ es el campo local en el sitio de la molécula, excluyendo al autocampo de la misma. Suponiendo que al campo local sólo contribuyen el campo externo E_0 , y el dipolar de las demás entidades, obtenemos el conjunto de ecuaciones acopladas

$$P(r_i) = \alpha \left[E_0 + \sum_j P(r_j) \nabla_i \nabla_i |r_i - r_j|^{-1} \right] \quad (2.4.2)$$

donde la sumatoria es sobre todas las moléculas del cristal e hicimos la suposición de que la polarizabilidad de las moléculas no depende de si la molécula está cerca ó lejos de la superficie.

En (2.4.2) se desprecian efectos de retardamiento, hipótesis justificada en la medida en que el efecto de campo local afecte sólo la respuesta del medio en una región alrededor de la superficie mucho menor que la longitud de onda del campo incidente. Se desprecian también campos de inducción, de radiación, y la variación del campo a lo largo de la superficie²³. Esto último implica que el momento dipolar de una molécula dada sólo dependerá del plano cristalino paralelo a la interfaz en que se encuentra, y por tanto podemos convertir (2.4.2) en una ecuación para planos cristalinos

$$P_n = \Gamma \left[E_0 + \sum_{m=0}^{\infty} P_m \cdot U_{nm} \right] \quad (2.4.3)$$

donde n, m numeran los planos, siendo $m=0$ el primero de ellos, y hemos normalizado con el volumen por molécula Ω , de forma que $P_n = p_n/\Omega$ y $\Gamma = \alpha/\Omega$.

El tensor U_{nm} determina la interacción entre el n 'ésimo y el m 'ésimo plano, de manera que $P_m \cdot U_{nm}$ = campo eléctrico producido por el m 'ésimo plano cristalino a una distancia $Z_n = na$, siendo ' a ' la distancia entre planos. Para encontrar el valor de U_{nm} es necesario encontrar el campo producido por una red bidimensional de dipolos puntuales, problema que a continuación resolvemos.

ii) Campo de una red bidimensional de dipolos puntuales.

A continuación deduciremos el campo producido por una red periódica bidimensional de dipolos puntuales, caracterizada por dos vectores a y b , tales que las coordenadas de cualquier punto de la red estará dada por una combinación lineal entera de éstos. Consideremos primero una red como la antes descrita que en cada sitio tenga una carga 'q'. Entonces la densidad volumétrica de carga estará dada por

$$\rho(x,y,z) = q \cdot \delta(z) \cdot \left(\sum_i \sum_j \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{a}_i + \mathbf{b}_j)] \right) \quad (2.4.4)$$

donde $\mathbf{a}_i = \mathbf{a}$ y $\mathbf{b}_j = \mathbf{b}$ representa la i, j 'ésima posición en la red bidimensional. La función ' δ ' aparece aquí para indicar que las cargas se toman como puntuales, y que sólo se encuentran en el plano $z=0$ y en los sitios de la red. Las propiedades de la función δ son ampliamente discutidas en la literatura²⁰. Esta distribución producirá un potencial dado por

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_m q |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{nm}|^{-1}; \quad n, m \text{ enteros.} \quad (2.4.5)$$

La solución al potencial tal como se presenta en (2.4.5) es poco útil para fines prácticos. En general, las series que involucran sumas de interacción de largo alcance (como el inverso de ' r ') muestran por lo común problemas de convergencia. Esto ha llevado al desarrollo de diversas técnicas que permiten encontrar expresiones alternativas que permiten evaluar eficientemente sumas del tipo (2.4.5)^{20, 21}.

Sea $\mathbf{r} = (x, y)$ el conjunto de vectores paralelos al plano de la red, y $\mathbf{a} = (a_x, a_y)$, $\mathbf{b} = (b_x, b_y)$ los vectores que la generan; entonces, para n, m enteros

$$V(\mathbf{z}, \mathbf{r}) = V(\mathbf{z}, \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b}).$$

Esto sugiere utilizar el teorema de Fourier para funciones periódicas y proponer como solución general la expresión

$$V(\mathbf{z}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \tilde{V}_{\mathbf{g}}(\mathbf{z}) \cdot e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.4.6)$$

donde $\tilde{V}_{\mathbf{g}}$ es una función de \mathbf{z} , y \mathbf{g} un vector a determinar que debe ser tal que se cumpla (2.4.5), i.e.

$$e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b})}$$

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{a} = 2\pi n \quad \mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 2\pi m \quad (2.4.7)$$

n, m, n', m' enteros.

que establecen un sistema de ecuaciones que determinan unívocamente al vector g para n, m dadas. Vemos entonces que la suma (2.4.6) es en realidad una doble suma pues cada vector g está determinado por dos índices. Los vectores que cumplen (2.4.7) se denominan vectores de la red recíproca asociada a la red determinada por los vectores a y b . Resolviendo (2.4.7) es inmediato deducir que:

$$g_x = 2\pi \frac{n \cdot b_y - m \cdot a_y}{a_x b_y - b_x a_y} \quad (2.4.8)$$

$$g_y = 2\pi \frac{n \cdot b_x - m \cdot a_x}{a_y b_x - b_y a_x} \quad (2.4.9)$$

Una vez obtenidos los vectores de la red recíproca, aplicamos la ecuación de Poisson a la solución general (2.4.6),

$$\nabla^2 V(z, \rho) = -4\pi \sigma(z, \rho),$$

donde σ es la densidad volumétrica de carga. Explicitando

$$\sum_{\mathbf{g}} \left(\frac{\rho^2}{g^2} - g^2 \right) \tilde{\phi}_{\mathbf{g}}(z) \cdot e^{i\mathbf{g} \cdot \rho} = -4\pi q \cdot \delta(z) \cdot \left(\sum_{\mathbf{g}} \delta(\rho - (i \cdot \mathbf{a} + j \cdot \mathbf{b})) \right) \quad (2.4.10)$$

El siguiente paso es multiplicar ambos lados de la ecuación por $e^{-i\mathbf{g}' \cdot \rho}$, donde \mathbf{g}' es alguno de los vectores \mathbf{g} , e integrar en una celda unitaria determinada por a y b , de tal forma que contenga una sola carga. Del lado izquierdo

$$\iint e^{i(\mathbf{g} - \mathbf{g}') \cdot \rho} dx dy = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathbf{g}' \neq \mathbf{g} \\ A & \text{si } \mathbf{g}' = \mathbf{g} \end{cases}$$

$A = \text{área celda unitaria} = a_x b_y - a_y b_x$,

y del lado derecho sólo sobrevive aquel término asociado a la carga que se encuentre en la celda unitaria en la que se integra, ello por las propiedades de la función δ . Luego, la ecuación se convierte en

$$\left(\frac{\rho^2}{g^2} - g^2 \right) \tilde{\phi}_{\mathbf{g}}(z) = -(4\pi q/A) \cdot \delta(z) \quad (2.4.11)$$

La solución para $g = 0$ es inmediata

$$g=0: \quad \tilde{\phi}_{\mathbf{g}=0}(z) = V_0 - (4\pi q/A) \cdot |z|$$

que no es más que el término correspondiente a una distribución uniforme de carga en un plano. Para g diferente de cero, vemos que la ecuación es homogénea en todos los puntos fuera del plano $z=0$, y tiene por solución

$$\Phi_0(z) = \Phi_{00} e^{-|z|} = \Phi_{00} = \text{cte.},$$

donde el valor absoluto viene de eliminar de ambos lados del eje z las soluciones exponenciales crecientes, que carecen de significado físico. Para determinar el coeficiente Φ_{00} introducimos dicha expresión en la ecuación (2.4.11). Primero obtenemos Φ_0''

$$\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial z^2} = g^2 e^{-|z|} - 2g \delta(z) e^{-|z|} \quad (2.4.12)$$

donde el término de la derecha proviene de que al derivar $e^{-|z|}$ se tiene una discontinuidad en $z=0$, la cual al derivar por segunda vez se convierte en la función δ ; el primer sumando proviene de agrupar las funciones "escalón" que quedan. Luego, es inmediato de (2.4.11) y (2.4.12) obtener

$$\Phi_{00} (2g \delta(z) e^{-|z|}) = (4\pi q/A) \delta(z), \quad (2.4.13)$$

donde usamos el hecho de que

$$\delta(z) e^{-|z|} = \delta(z),$$

que se verifica inmediatamente a partir de las propiedades de la función δ .

De (2.4.13) encontramos el valor requerido para los coeficientes

$$\Phi_{00} = \frac{(2\pi q)}{(A g)}, \quad \text{y por tanto la solución exacta}$$

$$V(z, \rho) = (2\pi q/A) \sum_{\rho} (1/g) e^{-|z|} e^{i \cdot \rho}, \quad (2.4.14)$$

que como vemos es una expresión que converge muy rápido para cualquier z diferente de cero.

Teniendo la expresión (2.4.14) podemos ahora encontrar la correspondiente para el caso en que los puntos de la red están ocupados por dipolos puntuales. Para ello superponemos dos redes de cargas puntuales de signo opuesto, desplazadas entre sí por un vector $\mathbf{e} = (e_x, e_y, e_z)$; luego, por el principio de superposición el potencial estará dado por

$$V_d(z, \rho) = V(z, \rho) - V(z + \mathbf{e}, \rho + (e_x, e_y)).$$

Si suponemos que $|z| \gg |e_x|$, lo que es exacto en el límite en que ambas distribuciones se acercan entre sí arbitrariamente, entonces

$$|z + e_x| = |z| + \text{sgn}(z)e_x,$$

donde $\text{sgn}(z)$ es la función signo (1 ó -1 según $z > 0$ ó $z < 0$). Luego podemos escribir

$$V_d = 2\pi q/A \int_{-g}^g (1/g) e^{-\alpha|z+e_x|} e^{i\alpha e_x} \int \{1 - e^{-\text{sgn}(z)\alpha|e_x|} e^{i\alpha e_x} (e_x \cdot e_y)\}$$

Luego si suponemos que $g \cdot e \ll 1$, y desarrollamos en series de Taylor las exponenciales reteniendo los términos de primer orden, obtenemos

$$V_d \approx (2\pi q/A) \int_{-g}^g (1/g) e^{-\alpha|z+e_x|} e^{i\alpha e_x} \int \{e \cdot [g \cdot \text{sgn}(z), -i \cdot g_x, -i \cdot g_y]\}$$

Del lado derecho podemos factorizar e , y tomar $q \cdot e = p =$ momento dipolar en el límite en que $|e|$ tiende a cero, obteniendo

$$V_d = (2\pi/A) \int_{-g}^g e^{-\alpha|z+e_x|} e^{i\alpha e_x} \int \{p \cdot [\text{sgn}(z), -i \cdot g_x/g, -i \cdot g_y/g]\}, \quad (2.4.15)$$

que es totalmente equivalente a la siguiente expresión

$$V_d = -p \cdot \nabla \left((2\pi/A) \int_{-g}^g (1/g) e^{-\alpha|z+e_x|} e^{i\alpha e_x} \int \right).$$

Detengámonos un momento a analizar la expresión obtenida. Lo primero que resalta es lo rápidamente que decae a cero conforme crece $|z|$. Esto último era de esperarse pues a distancias grandes ($z \gg a, b$), la red equivaldrá a dos distribuciones de carga superficial de signo opuesto distribuidas uniformemente en un plano, i.e. con un campo neto nulo. El segundo hecho que resalta es que al tomar $g=0$ la dependencia en (x, y) desaparece, de tal forma que el único término que sobrevive es el correspondiente a la función escalón, que implica un salto en el valor del potencial al cruzar el eje z igual a

$$V(0^-) - V(0^+) = 4\pi p_x/A$$

Esto último es importante, porque permite adquirir una idea clara de cómo se forman los campos de depolarización en los medios materiales. Si pensamos en una superposición de muchos de estos planos dipolares paralelos entre sí y alineados a lo largo del eje z de tal manera de que haya n de ellos por unidad de distancia, y despreciamos las

contribuciones $g \neq 0$, tendremos que en una distancia $(z-z_0)$ el potencial tendrá un cambio total

$$V(z-z_0) = n(z-z_0)(4\pi p_z)/A,$$

pero recordando que A es el área de la celda unitaria y por tanto $n/A =$ número de dipolos/volumen, obtenemos que en promedio:

$$V(z-z_0) = 4\pi(z-z_0)p_z$$

que implica un campo macroscópico constante $E_z = -4\pi p_z$ en la dirección z .

Naturalmente uno se puede preguntar si en realidad las contribuciones de los términos con $g \neq 0$ no contribuyen al campo macroscópico. Para precisar esto obtengamos el campo eléctrico aplicando el operador gradiente a (2.4.15)

$$E = -\nabla V_d, \quad \text{de donde obtenemos}$$

$$E_x = - (2\pi/A)p_x \int \frac{(g_x^2/g)}{g} e^{-g|z-z_0|} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{g}} d\mathbf{g}$$

$$E_y = - (2\pi/A)p_y \int \frac{(g_y^2/g)}{g} e^{-g|z-z_0|} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{g}} d\mathbf{g}$$

$$E_z = (2\pi/A)p_z \int (g - 2\delta(z)) e^{-g|z-z_0|} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{g}} d\mathbf{g}$$

Si tomamos la distancia entre dipolos del orden de angstroms, y promediamos (i.e. integramos) el campo de tal forma de que se eliminen las fluctuaciones de dicho orden, se puede mostrar que el único término que sobrevive es precisamente el término delta, que no es más que la derivada de la función signo; esto resulta claro al observar que todos los demás términos fluctúan periódicamente en distancias de $1/g$ (del orden del espaciamento de la red).

Aquí surge un problema conceptual. ¿Porqué si en las direcciones x ó y la polarización es diferente de cero, su contribución al campo macroscópico es en todo caso nula? La respuesta a esta pregunta lleva implícitamente a un problema de carácter general acerca de la forma correcta en que las sumas dipolares deben realizarse para reproducir los resultados macroscópicos. Al pensar en un dieléctrico como una suma de planos dipolares extendidos periódicamente en las direcciones (x,y) estamos de entrada asignando una geometría específica al problema, i.e. privilegiamos la dirección z como aquella en la que se rompe la simetría. En general se encuentra que la convergencia de las sumas dipolares depende de la forma en que se sumen, y la manera correcta de hacerlo está determinada por la geometría del sistema macroscópico que queramos reproducir. Para una geometría como la nuestra de medio semi-infinito con interfaz plana, lo correcto es sumar por planos; en el caso de querer describir un dieléctrico esférico, se deben sumar

por esferas concéntricas. Una vez aclarado ésto, volvamos al problema del efecto de campo local.

iii) Solución al problema del cambio en la respuesta debido al efecto de campo local.

En el contexto del presente trabajo, resolver el problema del campo local significa encontrar la solución al sistema de ecuaciones acopladas

$$P(r_i) = \alpha [E_0 + \sum_j P(r_j) \cdot \nabla_j \cdot \nabla_i |r_i - r_j|^{-3}],$$

que como vimos es posible reescribir en la forma

$$P_n = \Gamma [E_0 + \sum_{m=0}^{\infty} P_m \cdot U_{nm}] \quad (2.4.16)$$

con la condición límite de que P_n tienda al valor de la polarización en el bulto P_0 .

Para el caso 'n' diferente de 'm' podemos usar la expresión obtenida en la sección anterior (2.3.ii) para el campo producido por una red bidimensional, de tal forma que

$$\begin{aligned} (U_{nm})_x &= - (2\pi\Omega/A) \sum_{\mathbf{g}} (g_x^2/g) e^{-\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{r} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \\ (U_{nm})_y &= - (2\pi\Omega/A) \sum_{\mathbf{g}} (g_y^2/g) e^{-\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{r} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \\ (U_{nm})_z &= (2\pi\Omega/A) \sum_{\mathbf{g}} (g - 2\epsilon(z)) e^{-\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{r} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \end{aligned} \quad (2.4.17)$$

donde \mathbf{g} = vectores recíprocos del plano cristalino paralelo a la interfaz, Ω = volumen por dipolo, A = área de la celda unitaria bidimensional y $(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)$ determina el desplazamiento relativo entre los planos. Estos tensores decaen muy rápido con la distancia entre planos cristalinos, tal como se puede apreciar en la tabla 1, donde mostramos sus valores para las diferentes caras de un cristal FCC.

En el interior la respuesta del medio estará caracterizada por una polarización macroscópica $P_0 = \chi_0 E_M$, donde E_M es el campo macroscópico en el bulto dado por

$$E_M = (E_{0x}, E_{0y}, E_{0z}/\epsilon_b),$$

y χ_b es la susceptibilidad macroscópica. Lejos de la superficie la polarización en todos los planos será la misma, y por tanto el tensor U_{nm} debe ser tal que:

$$P_b = \Gamma \left(E_0 + \sum_{m=-\infty}^{\infty} P_b \cdot U_{nm} \right), \quad (2.4.18)$$

de donde podemos encontrar el valor del tensor de auto-interacción U_{nn} en términos de Γ , χ_b , y la suma de los términos $n \neq m$ que es rápidamente convergente.

Restando (2.4.18) de (2.4.16) y reagrupando obtenemos que el sistema a resolver es de la forma

$$\sum_{m=0}^{\infty} [\delta_{nm} - \Gamma U_{nm}] (P_n - P_b) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} P_b \cdot U_{nm} \quad (2.4.19)$$

El método para resolver ecuaciones acopladas del tipo (2.4.19) y la forma de introducir las constantes físicas que aparecen (en particular Γ) se discutirá con más detalle en el capítulo siguiente, cuando resolvamos para el sistema propuesto en este trabajo. Nos limitaremos por ahora a hacer notar que, una vez resuelta, nos permite calcular el cambio total de la polarización en la superficie debido a la perturbación

$$\Delta P = \sum_n (P_n - P_b). \quad (2.4.20)$$

y por tanto la corriente superficial neta debida al efecto de campo local dada por

$$\Delta J = (i/\omega) \Delta P, \quad (2.4.21)$$

a partir de la cual es posible calcular el cambio en las propiedades ópticas de acuerdo al método perturbativo expuesto en la sección (2.3).

CAPITULO III

En el presente capítulo desarrollaremos el modelo que constituye el punto central del presente trabajo, y lo que de aportación original tiene. La idea central es modelar un metal por medio de un sistema compuesto de una red de iones polarizables sumergido en un gas de electrones tipo Drude, y generalizar el formalismo de campo local expuesto en la sección (2.4) del capítulo anterior. La función del modelo de Drude es dar cuenta de las propiedades ópticas debidas a los electrones libres que se encuentran en la banda de conducción, y por sí solo no predice la aparición de anisotropías debidas al rompimiento de simetría en la superficie. La red de iones, si bien es isotrópica en el interior, inducirá anisotropías en la respuesta de la región superficial en la medida en que el efecto de campo local sea sensible al cambio en la dirección relativa entre los campos y las caras cristalinas paralelas a la superficie. El gas de electrones contribuye de manera indirecta en la aparición de las anisotropías a través de las modificaciones que debido a su presencia sufre la interacción entre iones, que se refleja en el cambio de la polarizabilidad efectiva, la aparición de cargas imágenes, y efectos de apantallamiento, para mencionar los más importantes.

En la primera sección se calcula la polarización macroscópica del sistema compuesto (iones-gas) en función de una polarización 'aparente', que determina el campo dipolar que un ion ejerce sobre cualquier otro. Esto nos sirve posteriormente para obtener una polarizabilidad efectiva en términos de la función dieléctrica del interior y la del gas de electrones, y permite plantear las ecuaciones acopladas a resolver. Finalmente esbozaremos el método utilizado para realizar los cálculos.

1) Cálculo de la polarización macroscópica.

Sea un sistema formado por una red de entidades polarizables sumergidas en un medio caracterizado por una función dieléctrica local ϵ_g , que pueda ser por ejemplo un gas de electrones, y al que nos referiremos como tal. Aunque en principio tanto los electrones en un metal como sus iones tienen carga neta, suponemos que la contribución importante a la respuesta óptica del material proviene de las corrientes asociadas al movimiento de las cargas libres y a los dipolos inducidos, y así tratar al gas de electrones y a los iones como si fueran neutros.

En presencia de un campo externo se inducirán en cada entidad momentos multipolares de todos los órdenes, dando lugar a campos que pueden ser muy complicados en sus detalles. Sin embargo, en la medida en que nos interesa la

respuesta macroscópica en el bulto del sistema, nos bastará poder calcular el promedio de la polarización inducida en un volumen que contenga muchas entidades, y cuya geometría está determinada por el sistema macroscópico que queremos reproducir, i.e. un medio seminfinito con interfaz plana, y caracterizada por un vector \hat{e}_1 normal a la misma.

Supondremos que cada entidad está localizada en una región mucho menor que la distancia entre cualquiera dos de ellas, de forma que sea posible envolver a cada una con una esfera imaginaria de radio 'a', lo bastante grande como para que el campo producido por la entidad en puntos fuera de la esfera sea esencialmente dipolar, pero suficientemente chica como para que no se intersecten entre sí las esferas asociadas a dos entidades vecinas (ver figura 3.1).

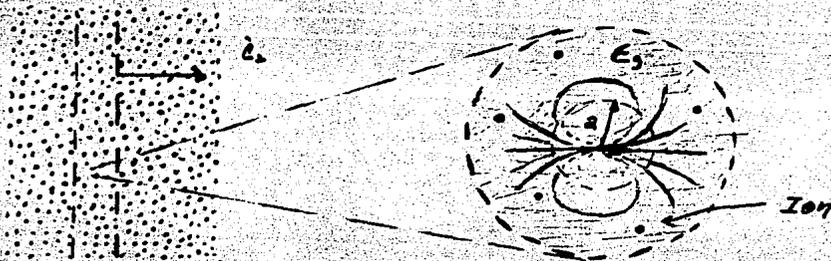


Figura (3.1)- En el interior del sistema se busca la polarización macroscópica promediada en una rebanada delgada. Se supone que el campo que produce cualquier entidad fuera de las esferas de radio 'a' es dipolar, y que cada esfera contiene solo un ion.

Sea 'v' el volumen de una rebanada de ancho finito de material, caracterizada por un vector \hat{e}_1 normal a los planos que la definen. La polarización promedio en 'v' estará dada por

$$P = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^n E p_i + \frac{1}{v} \int_{V_{ext}} d^3r \times_g E(r), \quad (3.1.1)$$

El primer término es la contribución de las esferas, donde p_i es el momento dipolar total de la i'esima esfera, y 'n' el número total de ellas en la rebanada. En p_i hay contribuciones tanto del momento dipolar total de la i'esima entidad, como del momento dipolar total de las cargas del gas de electrones que se agrupan alrededor de aquella apantallándola, así como de la polarización y cargas inducidas por el campo eléctrico en la porción de gas que cae dentro de la esfera imaginaria.

El segundo término es la contribución fuera de las esferas, siendo χ_g la susceptibilidad del gas, y V_{ext} la región de integración fuera de las esferas,

$$\int_{V_{\text{ext}}} d^3r = v - (4\pi/3)na^3.$$

En (3.1.1) $E(r)$ es el campo eléctrico en V_{ext} , que a continuación separamos en dos contribuciones: una dipolar, que tiene su origen en el momento dipolar inducido dentro de las esferas y las cargas que lo apantallan; y las demás contribuciones, que pueden tener su origen en las cargas externas al sistema, las inducidas por el campo externo en el gas en la frontera del sistema, etc., y que incluimos en un campo E_{ext} , de forma que

$$E(r) = E_{\text{ext}} + \sum_i P'_i \cdot \bar{T}(r, r_i) \quad (3.1.2)$$

donde definimos el tensor de interacción dipolar

$$\bar{T}(r, r_i) = \nabla \nabla |r - r_i|^{-3} \quad (3.1.3)$$

La sumatoria en (3.1.2) es sobre todas las entidades, dentro y fuera de la rebanada, y hemos primado el momento dipolar P'_i para hacer explícito el hecho de que el momento dipolar total dentro de las esferas (P_i , que aparece en (3.1.1)) no coincidirá en general con el momento dipolar aparente que se 'vé' fuera de ellas P'_i . Dejando el problema de la relación entre P_i y P'_i . Para mas adelante, reescribimos (3.1.1) como

$$P = \frac{1}{v} \sum_i^n P_i + \frac{1}{v} \int_{V_{\text{ext}}} d^3r \chi_g E(r) - \frac{1}{v} \sum_i^n \int_{V_{\text{ext}}} d^3r \chi_g E(r) \quad (3.1.4)$$

en la que expresamos la integral sobre la región fuera de las esferas como una integral sobre toda la rebanada menos la integral sobre las esferas. En dichas integrales $E(r)$ coincide con el campo real sólo fuera de las esferas, siendo dentro de ellas un campo ficticio útil para realizar la integración, y se obtiene extrapolando la expresión (3.1.3) en dicha región.

El primer paso es encontrar la integral de volumen del campo producido por un dipolo puntual. Si el dipolo está contenido en una rebanada de volumen 'v' con e_i = vector unitario normal a la misma, y definimos $s(v)$ como la superficie de 'v', dicha integral está dada por

$$I_{reb} = \int_V d^3r \mathbf{p}'_i \cdot \nabla \nabla |r - r_i|^{-1} = \quad (3.1.5)$$

$$= \int_{S(V)} da \cdot \mathbf{p}'_i \cdot \nabla |r - r_i|^{-1} = -4\pi (\mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i$$

es decir, sólo contribuye a la integral la componente del momento dipolar perpendicular a la rebanada. Si el dipolo es paralelo a ésta, ó si se encuentra fuera del volumen de integración, la integral es nula. Para obtener (3.1.5) se utiliza el teorema de Gauss para integrales de volumen, se aplican argumentos de simetría, despreciándose la contribución a la integral de superficie en los bordes. Utilizando (3.1.5) reescribimos el segundo término de (3.1.4) como sigue:

$$\frac{1}{V} \int_V d^3r \mathbf{x}_g \cdot \mathbf{E}(r) = \mathbf{x}_g \cdot \left[\mathbf{E}' - \frac{4\pi}{V} \sum_i (\mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i \right], \quad (3.1.6)$$

donde la sumatoria es sobre todas las esferas en la rebanada, y hemos incluido en \mathbf{E}' todas las contribuciones al promedio del campo debidas a las cargas externas e inducidas en la frontera del medio, i.e.

$$\int_V d^3r \mathbf{E}_{ext} = \mathbf{E}'$$

A continuación realizamos la integración de \mathbf{E} dentro de las esferas. Para el caso de la contribución de un dipolo dentro de una esfera obtenemos

$$I_{int} = \frac{1}{V} \int_V d^3r \mathbf{p}'_i \cdot \nabla \nabla |r - r_i|^{-1} = -(4\pi/3) \mathbf{p}'_i \quad (3.1.7)$$

Esta última ecuación da la contribución al dipolo \mathbf{p}'_i en el i 'ésimo sumando del tercer término de la ecuación (3.1.4). Adicionalmente hay que incluir la contribución del campo dentro de la esfera proveniente de todas las entidades y cargas que están fuera de la misma, y que está dado por

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{ext} + \sum_{j \neq i} \mathbf{p}'_j \cdot \nabla \nabla (r, r_j), \quad (3.1.8)$$

y cuya integral de volumen en una esfera es, en la aproximación estática, igual al volumen de la esfera multiplicado por el valor del campo justo en el centro de la

misma, i.e. el campo local en la i'esima posición de la red (E_{loc}). Usando esta definición y la ecuación (3.1.6) obtenemos para el tercer término del lado derecho de (3.1.4)

$$\frac{1}{V} \sum_i \int_{V_{ext}} d^3r \times_g E(r) = \frac{1}{V} \sum_i \left((4\pi a^3/3) E_{loc} - (4\pi/3) p'_i \right). \quad (3.1.9)$$

Luego, de (3.1.4), (3.1.6) y (3.1.8) obtenemos para la polarización promedio total

$$P = \frac{1}{V} \sum_i p_i + \times_g \left(E' - \frac{4\pi}{V} \sum_i (p'_i \cdot e) e \right) - \times_g \left(\frac{4\pi a^3}{3V} \sum_i E_{loc} + \frac{4\pi}{3V} \sum_i p'_i \right). \quad (3.1.10)$$

Tal como está escrita, la ecuación anterior no nos es de mucha utilidad. Ello es debido a que para calcular directamente p_i tendríamos que conocer en detalle la configuración exacta de las entidades y la forma en que el gas de electrones entra en contacto con ellas. Luego, necesitamos encontrar una relación entre p_i y p'_i que permita eliminar a p_i de (3.1.10). Para hacer esto notamos que, en términos de un observador situado fuera de alguna de las esferas, es equivalente el que sustituyamos a ésta por una cavidad esférica vacía en cuyo centro se coloca un dipolo puntual de momento dipolar p_i (ver figura 3.2). Luego, el dipolo aparente p'_i que el observador mide tendrá dos contribuciones:

- i) El dipolo total p_i apantallado por las cargas inducidas justo fuera de la superficie de la cavidad.
- ii) El momento dipolar asociado a las cargas que en la frontera de la cavidad induce el campo local E_{loc} .

Para obtener la primera contribución se resolvió el problema de encontrar el campo producido por un dipolo puntual p_i situado en el centro de una cavidad esférica en un medio de función dieléctrica ϵ_g , y se encontró que dicha contribución está dada por:

$$p'_i = \frac{3 p_i}{2\epsilon_g + 1} \quad (3.1.11)$$

En nuestra aproximación, el campo local actúa sobre la cavidad como un campo constante, y por tanto podemos

utilizar el tan conocido resultado deducido en varios libros de texto² para encontrar la segunda contribución

$$p^2_i = \frac{1 - \epsilon_g}{2 \epsilon_g + 1} a^3 E_{100} \quad (3.1.12)$$

donde 'a' es el radio de la cavidad.

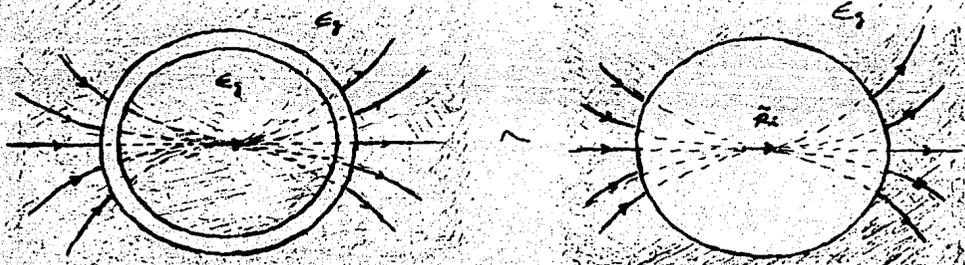


Fig. (3.2) - Si p_i es el momento dipolar total dentro de la i 'ésima esfera, para un observador fuera es equivalente al sustituirla por una cavidad vacía con un dipolo puntual p_i en su centro.

De (3.1.11) y (3.1.12) obtenemos

$$p'_i = p^1_i + p^2_i = \frac{3p_i - 4\pi a^3 \chi_g E^1_{100}}{2\epsilon_g + 1} \quad (3.1.13)$$

de donde podemos despejar p_i en términos de p'_i y sustituir en (3.1.10), y obtener

$$P = \frac{1}{V} \sum_i \left[\frac{(2\epsilon_g + 1)}{3} p'_i + \frac{4\pi}{3} a^3 \chi_g E_{100} \right] + \dots \\ + \chi_g \left(E' - \frac{4\pi}{V} \sum_i (p'_i \cdot e_i) e_i \right) \\ - \chi_g \left(\frac{4\pi}{3V} a^3 \sum_i (E_{100} + \frac{4\pi}{3V} \sum_i p'_i) \right) \quad (3.1.14)$$

donde notamos que los términos con E_{loc} se cancelan, de forma que definiendo $N = n/v = N_0$ de entidades/volumen, se llega a las ecuaciones

$$P_{\perp} = N p'_{\perp} + Xg E'_{\perp} \quad (3.1.15)$$

$$P_{\parallel} = eg N p'_{\parallel} + Xg E'_{\parallel}, \quad (3.1.16)$$

donde hemos separado explícitamente los casos componentes perpendiculares (P_{\perp}) y paralelas a la superficie (P_{\parallel}), y hemos definido

$$p' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p'_i = \text{momento dipolar aparente promedio en la rebanada.}$$

Las ecuaciones (3.1.15) y (3.1.16) son los resultados importantes de esta sección. Establecen una relación entre la respuesta macroscópica del sistema compuesto, en términos de la respuesta del gas (via Xg), y el momento dipolar aparente p' . Encontrar una relación de este tipo es condición indispensable para extender el formalismo de campo local, pues determina la conexión entre la respuesta macroscópica del sistema y la interacción dipolar de los iones.

2) Polarizabilidad efectiva.

En la presente sección deduciremos la fórmula de Maxwell-Garnett⁴² para la polarizabilidad efectiva de un sistema compuesto por una red cúbica de entidades polarizables, sumergidas en un medio eg , a partir de las ecuaciones (3.1.15) y (3.1.16). Esto es necesario pues la polarizabilidad es la constante que acopla los momentos dipolares de los iones y el campo que producen.

Sea un medio seminfinito como el descrito en la sección anterior, sujeto a un campo externo E_0 . En la medida en que nos interesen sólo las variaciones de los campos en distancias mucho mayores que la distancia entre las entidades, la respuesta en el interior del sistema estará caracterizada por un función dieléctrica efectiva $\epsilon_{eff} = 1 + 4\pi X_{eff}$, que supondremos local. Entonces el campo macroscópico E_M estará dado por

$$E_M^{\perp} = E_0^{\perp} / \epsilon_{eff}, \quad E_M^{\parallel} = E_0^{\parallel}, \quad (3.2.1)$$

donde hemos separado el campo en su componente perpendicular a la interfaz (E_{\perp}), que incluye al campo de depolarización, y su componente paralela a la interfaz (E_{\parallel}), que coincide con el campo externo. El que ello sea así es claro considerando que el promedio del campo se hace en rebanadas paralelas a la interfaz, remitiendonos a la discusión del final de la sección (2.4.ii) acerca de la forma correcta de realizar los promedios macroscópicos.

Utilizando los resultados (3.1.15) y (3.1.16), y la definición de susceptibilidad, obtenemos para la polarización macroscópica del bulto

$$P_{\perp} = \chi_{\perp} E_{\perp} = \chi_g E_{\perp} / \epsilon_g + P'_{\perp} \quad (3.2.2)$$

$$P_{\parallel} = \chi_{\parallel} E_{\parallel} = \chi_g E_{\parallel} + \epsilon_g P'_{\parallel}, \quad (3.2.3)$$

donde $P' = Np'$, $N = \text{No. de dipolos/vol}$, es el dipolo por unidad de volumen asociado a los dipolos 'aparentes', que son los que determinan el campo dipolar que una entidad produce en el sitio de las otras. Nótese que en la dirección normal a la interfaz el campo externo está apantallado por el gas de electrones, y por tanto $E'_{\perp} = E_{\perp} / \epsilon_g$.

Luego, suponiendo respuesta isotrópica y lineal, definimos una polarizabilidad Γ por unidad de volumen tal que

$$N p' = \Gamma E_{loc}, \quad (3.2.4)$$

donde E_{loc} es el campo local que sienten las entidades en el interior, y no incluye el autocampo.

E_{loc} difiere del campo macroscópico pues depende del entorno particular de cada entidad, e incluye contribuciones debidas a la presencia de entidades vecinas cuyo efecto no se puede despreciar. La corrección de campo local en el interior de cristales cúbicos es trivial, y está ampliamente discutida en la literatura²². El procedimiento usual es primero separar las contribuciones de los iones 'cercaños' de los 'lejanos' mediante una esfera imaginaria. Posteriormente se nota que la contribución de los iones cercanos se anula por simetría, y por tanto al campo macroscópico hay que restarle la contribución de éstos al promedio macroscópico, obteniendo así la expresión correcta del campo local. En nuestro caso la contribución que hay que restar es la de los momentos p' , por lo que la corrección al campo local en el interior es

$$E_{loc} = E_m + (4\pi/3) N p' \quad (3.2.5)$$

Combinando esta ecuación con (3.2.1), (3.2.2), (3.2.4) y (3.2.5) obtenemos para las componentes transversales

$$P_{\perp} = X_{\text{er}} E_{\perp} = X_{\text{er}} E_{0\perp} / \epsilon_{\text{er}} \quad (\text{por definición})$$

$$= X_g E_{0\perp} / \epsilon_g + \Gamma [E_{0\perp} / \epsilon_{\text{er}} + (4\pi/3) Np'] \quad (\text{de 3.2.2})$$

$$= X_g E_{0\perp} / \epsilon_g + \Gamma [E_{0\perp} / \epsilon_{\text{er}} + 4\pi/3 (X_{\text{er}} E_{0\perp} / \epsilon_{\text{er}} - X_g E_{0\perp} / \epsilon_g)],$$

donde en el último paso utilizamos de nuevo (3.2.2) para expresar Np' en términos del campo externo y las constantes dieléctricas. De la expresión anterior se elimina el factor $E_{0\perp}$, obteniendo una ecuación de la que podemos despejar Γ en función de ϵ_{er} y ϵ_g , que toma la forma

$$\Gamma = \frac{3(\epsilon_{\text{er}} - \epsilon_g)}{4\pi(\epsilon_{\text{er}} + 2\epsilon_g)} \quad (3.2.6)$$

Al considerar un medio formado por esferitas de un dieléctrico sumergidas en otro dieléctrico, la ecuación (3.2.6) lleva a la fórmula de Maxwell-Garnett para la polarizabilidad efectiva, y que de forma totalmente equivalente pudimos haber deducido a partir de la ecuaciones para las componentes longitudinales (3.2.3).

La constante Γ representa una polarizabilidad efectiva que da cuenta de la respuesta de una entidad al campo local en términos del campo dipolar que produce en el sitio de las demás entidades, independientemente de cual sea la polarizabilidad 'real' de éstas. Dado que a final de cuentas queremos calcular el efecto del campo local en el cambio de las propiedades ópticas en la superficie, es precisamente la respuesta efectiva la que nos interesa. A través de (3.2.6) Γ trae información tanto de la respuesta macroscópica en el interior del medio como del gas de electrones que rodea a los iones.

Finalmente, cabe señalar que en las deducciones usuales de la fórmula (3.2.6)⁴² se parte de la relación de Clausius-Mossotti para el caso de una red de esferitas en el vacío, obteniéndose luego la relación de Maxwell-Garnett considerando que es sólo la constante dieléctrica relativa entre los medios la que cuenta. En nuestra deducción, en cuanto parte directamente de las expresiones para la polarización promedio (3.1.15) y (3.1.16), no se hace ninguna hipótesis acerca de la forma de las entidades ó de como el medio que las rodea entra en contacto con las mismas.

3) Planteamiento de ecuaciones y método:

En la sección anterior se obtuvieron una serie de relaciones asociadas a la respuesta en el interior del

modelo de iones polarizables sumergidos en un 'gas' de electrones local. Las relaciones relevantes para extender el formalismo expuesto en el capítulo 2 y estimar el efecto de campo local debido a la presencia de la superficie son, esencialmente,

i) Las expresiones que relacionan la polarización neta con la 'aparente', dadas por (3.1.15) y (3.1.16). Mientras que la primera de ellas es la que tiene una relación directa con la respuesta macroscópica del sistema, la segunda es la que debe entrar en el planteamiento de la ecuaciones, por ser la efectiva en el campo que un ion produce en el sitio de los otros.

ii) La expresión (3.2.6) para la polarizabilidad.

Haremos la hipótesis de que dicha relaciones siguen siendo válidas en la cercanía de la superficie. En particular las expresiones (3.1.15) y (3.1.16) serán válidas por planos. Estrictamente hablando, la única ecuación que no se cumplirá en la superficie será la expresión para el campo local (3.2.5), a la que hay que sustituir por un sistema de ecuaciones acopladas que tome en cuenta el rompimiento de simetría asociado a la presencia de la superficie.

Tal como se hizo en el capítulo 2, en nuestro caso ignoraremos efectos de retardamiento, los campos de inducción, y supondremos que los campos macroscópicos no cambian a lo largo de los planos cristalinos paralelos a la interfaz. Esto nos permite plantear las ecuaciones en términos de interacciones entre planos cristalinos que tal como ya se discutió, decaen rápidamente con la distancia, facilitando enormemente los cálculos.

Las modificaciones importantes introducidas en el planteamiento del problema están asociadas a los efectos debidos a introducir explícitamente al gas de electrones en las ecuaciones, que son esencialmente

1) En el interior, a través de las relaciones ya mencionadas arriba para la polarizabilidad efectiva Γ y las formulas que relacionan la polarización macroscópica neta en el interior con la polarización aparente P' .

2) En la frontera, a través de las cargas inducidas en el gas. Estas incluyen las que apantallan el campo externo en la dirección normal a la superficie, y los dipolos imagen, cuyo efecto hay que introducir en los tensores de interacción dipolar. Para ilustrar esto consideremos la siguiente figura

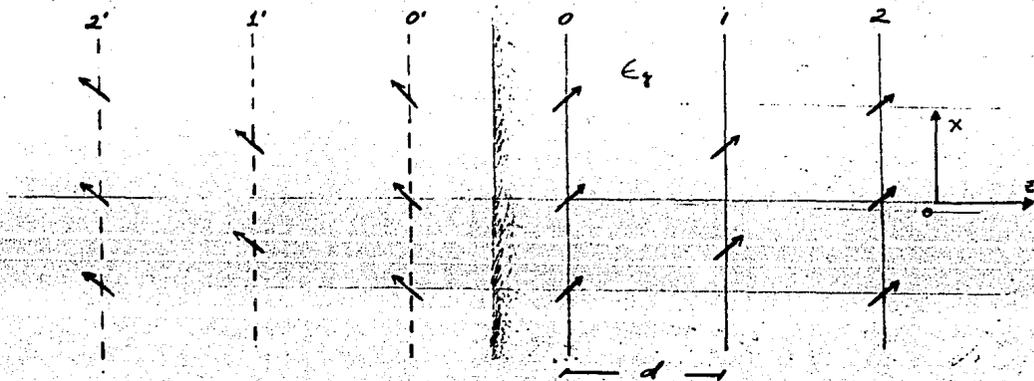


Fig. (3.3)- Vista esquemática de la superficie en nuestro modelo. Los dipolos interactúan directamente y vía los dipolos imagen que se inducen en la frontera del 'gas', la cual se coloca a media distancia interplanar del primer plano cristalino.

Observamos que el campo externo neto que actúa sobre los iones en la dirección normal a la superficie (que escogimos como 'z'), estará apantallado por el gas de electrones. Por otro lado vemos que un plano cristalino dado interactúa con los demás planos y con los planos imágenes de los mismos. Esto nos lleva a definir un tensor U^{nm} tal que U^{nm} determine la interacción del n'esimo plano con el m'esimo plano y su plano imagen, de tal forma que podamos escribir

$$P_n = f \left[(E_x^n, E_y^n, E_z^n/\epsilon_0) + \sum_{m=0}^{\infty} U^{nm} P_m \right], \quad (3.3.1)$$

con
$$U^{nm} = U_{nm} + I_{nm},$$

donde expresamos U^{nm} como la suma del tensor de interacción directa U_{nm} , que no es más que el dado por las ecuaciones (2.4.17), más un tensor 'imagen' I_{nm} . Situando la frontera del 'gas' de electrones a media distancia interplanar a la izquierda del plano 0, vemos que la interacción del plano 'n' con la imagen del plano 'm' será igual a una interacción directa entre dos planos situados a una distancia $d \cdot (n+m+1)$, multiplicada por un factor

$$(3.3.2)$$

$$f_j(\epsilon_g) = k_j \frac{\epsilon_g - 1}{\epsilon_g + 1}, \quad k_j = 1(-1) \text{ si } j=x, y (z)$$

Dicho factor proviene de resolver el problema de encontrar el valor del dipolo imagen inducido cuando ponemos un dipolo en un medio ϵ_g en presencia de una interfaz con el vacío (ver fig. 3.4).

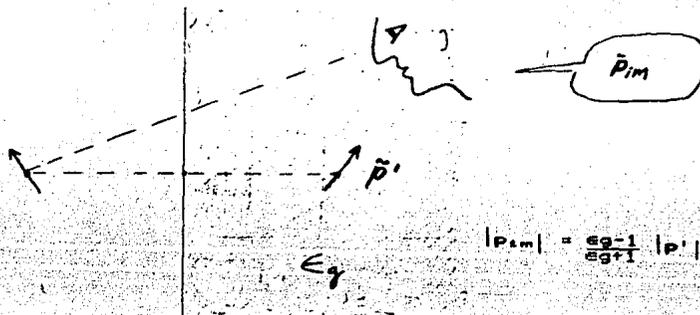


Fig. (3.4) Dipolo sumergido en un medio ϵ_g y su imagen, producida por las cargas inducidas en la frontera del medio

Tomando en cuenta estas consideraciones y usando de nuevo las ecuaciones (2.4.17), obtenemos que el tensor I_{nm} está dado por

$$(3.3.3)$$

$$(I_{nm})_{xx} = -2\pi\Omega f_x(\epsilon_g) E (g_x^2/g) e^{-\epsilon g |n|} e^{i(n_x x + n_y y - n_z z)} (r'_n - r'_m)$$

$$(I_{nm})_{yy} = -2\pi\Omega f_y(\epsilon_g) E (g_y^2/g) e^{-\epsilon g |n|} e^{i(n_x x + n_y y - n_z z)} (r'_n - r'_m)$$

$$(I_{nm})_{zz} = -2\pi\Omega f_z(\epsilon_g) E g e^{-\epsilon g |n|} e^{i(n_x x + n_y y - n_z z)} (r'_n - r'_m)$$

Es claro que en el caso de cambiar la posición de la frontera del 'gas' respecto al primer plano cristalino, el valor del tensor imagen varía. Ello se corrobora en la tabla 2, donde mostramos los valores de (3.3.3) para diferentes posiciones de la frontera del 'gas', y donde en todos los casos hacemos $f_x=f_y=1$, $f_z=-1$.

Tal como se ve en (2.4.17), las expresiones para U_{nm} no convergen para $z=0$, que corresponde a los términos n_m . Este problema se soluciona a partir del hecho de que conocemos la corrección del campo local en el interior del sistema, tal como veremos a continuación.

En el interior del medio la polarización no depende del número de plano cristalino, y además, dado que la frontera está lejos, los términos del tensor I_{nm} son despreciables y por tanto $U'_{nm}=U_{nm}$, por lo que podemos escribir

$$P'_b = \Gamma [(E_0^x, E_0^y, E_0^z/\epsilon_g) + \sum_{m=-\infty}^{\infty} P'_b U_{nm}] \quad (3.3.4)$$

donde $P'_b=Np'$ es la polarización promedio aparente en el interior, cuya relación con la polarización total está dada por (3.2.2) y (3.2.3) identificando la dirección z' con z . En particular en esta dirección obtenemos de (3.2.3)

$$P'_{\alpha} = P_{\alpha} - X_{\alpha} E_{\alpha} / \epsilon_{\alpha} = X_{\beta} E_{\alpha} / \epsilon_{\beta} - X_{\alpha} E_{\alpha} / \epsilon_{\alpha}, \quad (3.3.5)$$

que combinando con (3.3.4) nos lleva a

$$\frac{\Gamma E_{\alpha} / \epsilon_{\alpha}}{1 - \Gamma \sum_{m=-\infty}^{\infty} U_{nm}} = X_{\beta} E_{\alpha} / \epsilon_{\beta} - X_{\alpha} E_{\alpha} / \epsilon_{\alpha}. \quad (3.3.6)$$

Eliminando E_{α} podemos despejar la suma de los tensores U_{nm} en términos de Γ , ϵ_{β} , ϵ_{α} . Sustituyendo la expresión (3.2.6) para $\Gamma(\epsilon_{\beta}, \epsilon_{\alpha})$ en (3.3.6), se encuentra que dichas cantidades se eliminan, obteniéndose el siguiente resultado

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} U_{nm} = -8\pi/3. \quad (3.3.7)$$

Haciendo un análisis análogo al anterior para las componentes paralelas a la interfaz se encuentra que

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} U_{nm}^{xx} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} U_{nm}^{yy} = 4\pi/3 \quad (3.3.8)$$

Las ecuaciones anteriores nos permiten calcular los tensores de auto-interacción U_{nm} en términos de series rápidamente convergentes, y son válidas para cristales con simetría cúbica, en los que (3.2.6) se cumple de forma exacta.

Teniendo el valor de los tensores de interacción pasamos a plantear las ecuaciones a resolver. Restando (3.3.4) de (3.3.1), reagrupando y normalizando respecto a P'_{α} obtenemos

$$\sum_{n=0}^{\infty} [\delta_{nm} - \Gamma U_{nm}^*] \langle P'_{\alpha} \rangle_n - 1 = \Gamma \left(\sum_{m=-\infty}^{\infty} U_{nm} - \sum_{m=0}^{\infty} I_{nm} \right) \quad (3.3.9)$$

con $P'_{\alpha} = P'_{\alpha} / P'_{\alpha}$. Escribimos la ecuación anterior de la forma

$$M dP = \mu_{\alpha} \quad (3.3.10)$$

donde la n 'ésima componente del vector dP es igual al cambio normalizado en la polarización del n 'ésimo plano cristalino, y M es una matriz simétrica de tensores diagonales dada por

$$(M_{nm})_{\alpha\beta} = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} - \Gamma (U_{nm}^*)_{\alpha\beta}. \quad (3.3.11)$$

Los términos fuera de la diagonal se pueden truncar a partir de las n, m tales que $|n-m| < N$, donde N es típicamente

del orden de 5, tal como se vé en las tablas 1 y 2, y M es por tanto una matriz tridiagonal por bloques de la forma

$$M = \begin{pmatrix} B_0 & C_0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ A_1 & B_1 & C_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & A_2 & B_2 & C_2 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (3.3.12)$$

donde A_i , B_i y C_i son bloques de $N \times N$ tensores, y A_i y C_i son matrices triangular superior y triangular inferior respectivamente. Para resolver el sistema (3.3.10) (una vez fijado el valor para Γ) se utiliza el método de eliminación gaussiana mediante un algoritmo recursivo donde primero vamos calculando matrices B_i y vectores μ_i definidos por inducción mediante

$$B_0 = B_0 \quad (3.3.13)$$

$$B_{i+1} = B_i - A_{i+1} (B_i)^{-1} C_i^{-1}$$

$$\mu_0 = \Gamma \left(\begin{array}{c} -1 \\ \Sigma U_{nm} \\ -N \end{array} - \begin{array}{c} N \\ \Sigma I_{nm} \\ 0 \end{array} \right) \quad (n \leq N) \quad (3.3.14)$$

$$\mu_{i+1} = \mu_0 - A_{i+1} (B_i)^{-1} \mu_i^{-1}$$

donde las matrices B_i son típicamente de 5×5 y por tanto no representan especial problema para ser invertidas numéricamente. En las ecuaciones anteriores se eliminan los bloques A_i , de tal forma que podemos escribir la ecuación matricial de la forma

$$B_i \pi_i + C_i \pi_{i+1} = \mu_i, \quad (3.3.15)$$

donde las π_i son vectores de dimensión N cuyas componentes son el cambio en la polarización correspondiente a los planos con $n = (iN)$, $(iN)+1, \dots, (iN)+(N-1)$.

Si la iteración converge, es decir, si efectivamente la polarización de los planos decae a su valor en el bulto rápidamente, entonces, después un número M suficientemente grande de iteraciones, la polarización de los planos no diferirá apreciablemente de la del interior, por lo que podemos hacer

$$\pi_M = 0. \quad (3.3.16)$$

Luego, podemos usar (3.3.15) para calcular iterativamente el cambio en la polarización en los $N \times (M-1)$ planos a la derecha del primer plano mediante la fórmula

$$\pi_i = (\beta_i^{-1}) [\mu_i - C_i \pi_{i+1}] \quad (3.3.17)$$

y finalmente obtener el cambio en la polarización normalizada total

$$\Delta \tilde{P}' = \sum_n [\tilde{P}'_n - 1] \quad (3.3.18)$$

Teniendo el cambio total en la polarización en la superficie, podemos calcular las conductividades superficiales. De las ecuaciones (2.3.3) y (2.3.4) obtenemos

$$\langle \Delta \sigma_{xx} \rangle = \frac{\langle j_x \rangle_{\text{surf}}}{E_{x0}} \quad (3.3.19)$$

con

$$\langle j_x \rangle_{\text{surf}} = -i\omega a \sum [\langle P_n \rangle_x - \langle P_b \rangle_x] \quad (3.3.20)$$

siendo 'a' las distancia interplanar. Utilizando la relación entre P_b' y la polarización total P_b dadas por (3.1.15) y (3.1.16), hacemos

$$\begin{aligned} P_n' - P_b' &= P_n' - P_b' = P_b' (\tilde{P}'_n - 1) \\ &= (P_n - X_n E_{ox} / \epsilon_n) \Delta \tilde{P}'_n \\ &= E_{ox} (X_{nr} - X_n / \epsilon_n) \Delta \tilde{P}'_n \end{aligned} \quad (3.3.21)$$

que sustituyendo en (3.3.19) y (3.3.20) nos lleva finalmente a la formula

$$\langle \sigma_{xx} \rangle = \frac{-i\omega a (\epsilon_{nr} - \epsilon_n)}{4\pi} \Delta \tilde{P}'_n \quad (3.3.22)$$

Haciendo análogamente para la otras componentes obtenemos

$$\langle \sigma_{yy} \rangle = \frac{-i\omega a (\epsilon_{nr} - \epsilon_n)}{4\pi} \Delta \tilde{P}'_y \quad (3.3.23)$$

$$\langle \sigma_{zz} \rangle = \frac{-i\omega a (\epsilon_{nr} - \epsilon_n)}{4\pi \epsilon_{nr} \epsilon_n} \Delta \tilde{P}'_z \quad (3.3.24)$$

donde la forma en la dirección 'z' cambia dado que en dicha dirección la relación entre P' y P_b cambia.

El origen de las anisotropías debidas al efecto de campo local se manifiesta claramente en las ecuaciones (3.3.22) y

(3.3.23). Para cristales con interfaz paralela a caras como la (1,1,0) de los cristales cúbicos, en las que los tensores de interacción entre planos cristalinos dependen de la dirección relativa entre estos y la polarización, el cambio en la polarización debido al campo local dependerá de la orientación de los campos respecto a la superficie, induciéndose por tanto una anisotropía en la respuesta de la misma.

En el presente capítulo se mostrarán los cálculos realizados con el modelo expuesto en los capítulos anteriores, mismos que en todos los casos se realizan considerando un cristal seminfinito FCC, clase A la que pertenecen metales como el Oro (Au), la Plata (Ag), y el Cobre (Cu), y con superficie paralela a las caras (110), que es la cara que puede inducir anisotropías por efecto de campo local. En la primera sección abordaremos el problema de las condiciones bajo las cuales el método converge, asociadas principalmente a la respuesta en el interior del sistema. En las siguientes secciones se realizarán los cálculos para los cambios en las propiedades ópticas de interés, estando los mismos agrupados en dos bloques según la forma en que se introducen las funciones respuestas:

1) Con fines de estudiar el tipo de estructuras a las que puede dar lugar el cálculo al variar los diferentes parámetros, se propone para la función dieléctrica del sistema una función lorentziana $\epsilon_{\infty}(\omega)$ como la analizada en la sección (1.3), y para la función dieléctrica $\epsilon_0(\omega)$ del 'gas' de electrones el modelo de Drude expuesto en la misma sección, analizándose el efecto de variar la frecuencia de plasma ω_p del 'gas'. Estos cálculos no pretenden representar ningún sistema físico real, siendo su finalidad adquirir una noción global del comportamiento del modelo.

2) En una aproximación más realista, se introducen en el cálculo valores experimentales para la constante dieléctrica del bulto de metales como Plata, Oro y Cobre, modelando el comportamiento de los electrones libres de los mismos con el modelo de Drude. En cada caso se introducen los valores apropiados para cantidades como la distancia interplanar, la densidad de electrones libres (que determina ω_p), y la constante de disipación del gas.

4.1) Convergencia del Método.

La ecuación a resolver para encontrar el cambio en la polarización debido al efecto de cambio local es esencialmente de la forma

$$P'_m = \Gamma \left(\epsilon_0 + \sum_{n=0}^{\infty} U_{nm}^* P'_n \right), \quad (4.1.1)$$

donde $\Gamma = \Gamma(\epsilon_{\infty}, \epsilon_0)$ se supone conocida. Para que el método perturbativo sea susceptible de aplicarse, es condición

necesaria que la polarización de los planos decaiga su valor en el interior en una distancia mucho menor que la longitud de onda de los campos incidentes. En términos estrictos ello es decir que, si 'a'=distancia interplanar y 'L'=longitud de onda incidente, debe existir un número entero 'M' tal que se cumpla que

$$\sum_{n=M}^{\infty} \frac{(|P'_{n+1}| - |P'_{n+1}|)}{|P'_{n+1}|} \ll 1 \quad (4.1.2)$$

$$aM \ll L \quad (4.1.3)$$

con $i = x, y, z$. La condición (4.1.2) no se puede checar directamente, pero se puede estimar el orden de los términos despreciados viendo el efecto en el cálculo de aumentar el número de planos 'M' tomados en cuenta. Para la finalidad de nuestros cálculos es más que suficiente que el resultado sea reproducible hasta el orden de uno en mil en el cambio de la polarización normalizada, pues además de no pretender ser una descripción exacta, la misma precisión de los experimentos no exige más (un cambio en la polarización normalizada del orden de uno corresponde típicamente a cambios en la reflectancia diferencial del orden de milésimos¹⁷).

Nótese que no hay nada que en principio impida que la polarización de los planos no decaiga al valor de P'_{n+1} , aun en regiones del interior muy alejadas de la superficie, donde nuestro parámetro de 'lejanía' está dado por (4.1.3). Al ser P'_{n+1} por definición una polarización promedio, elimina las fluctuaciones que pudiese haber en distancias del orden de la separación entre planos cristalinos.

La forma pragmática de sortear este problema es checar cada vez que se realiza un cálculo si la polarización decae efectivamente a su valor en el interior. Esto sin embargo nada nos dice acerca de las condiciones bajo las cuales las ecuaciones acopladas (4.1.1) deban o no converger. En cualquier caso esperamos que, dado que la influencia de las imágenes solo es significativa en una pequeña región alrededor de la superficie, estas no deben influir en la convergencia del método, la cual debe depender, para una dirección dada, solo del valor de Γ , la cual a su vez depende solo de la constante dieléctrica relativa ϵ_{er}/ϵ_e .

Para ilustrar esto mostramos en las figuras (4.1) y (4.2) el cambio en la polarización normalizada por planos para distintos valores reales de la constante dieléctrica relativa ϵ_{er}/ϵ_e , donde ignoramos el efecto de las imágenes. En dichas figuras representamos la polarización por medio de curvas suaves, aunque solo tiene significado físico en el lugar de los planos. Para el cálculo se escogieron los tensores de interacción para las caras (110) de un cristal FCC, cuando el campo está en la dirección $x=[1, -1, 0]$ (fig (4.1)), y en la dirección $y=[0, 0, 1]$ (fig (4.2)).

Lo primero que resalta en ambas figuras es el hecho de que, mientras que para ciertos valores de $\epsilon_{\pm r}/\epsilon_{\pm}$ el valor de la polarización decae rápidamente a su valor en el bulto, en otros decae lentamente ó no decae por mas que nos alejemos de la superficie, oscilando el valor de la misma alrededor de P'_{\pm} . Observamos además que el comportamiento de la polarización depende de la dirección relativa entre el campo y la cara cristalina. Así por ejemplo, para $\epsilon_{\pm r}/\epsilon_{\pm} = -0.5$ la polarización en la dirección 'x' toma su valor en el bulto a partir dos ó tres planos cristalinos, mientras que para la dirección 'y' oscila violentamente sin decaer; para valores como $\epsilon_{\pm r}/\epsilon_{\pm} = -0.2$ observamos convergencia en ambas direcciones. Esto por sí sólo nos da una idea clara de como se pueden inducir anisotropías debidas al efecto de campo local.

Para entender el origen de las oscilaciones para ciertos valores de la constante dieléctrica relativa es necesario remitirse a las aproximaciones hechas al plantear la ecuación (4.1.1). En ésta se despreciaron efectos de retardamiento, campos de inducción, y la variación del campo externo a lo largo y en la dirección normal a la superficie. En la ref. (23) se generaliza el cálculo tomando en cuenta estas cantidades a orden lineal en d/L , donde 'd' es la distancia interatómica, obteniéndose una expresión análoga a (4.1.1) pero en la que además de los tensores de interacción dipolar electrostáticos aparecen términos radiativos que introducen como contribuciones al campo en cada plano el campo radiado por los demás planos.

La método para resolver dichas ecuaciones está fuera del alcance de este trabajo. Nos limitaremos a señalar que para hacerlo, se utiliza el Teorema de Bloch²² para expresar los campos como una superposición de modos de volumen caracterizados por vectores de onda k , que al introducir en las ecuaciones nos llevan a un sistema de ecuaciones en los vectores k , que determinan los modos que pueden propagarse en el cristal. En primera aproximación, dicha relación de dispersión lleva a la predicción de modos de longitud de onda corta (del orden de la distancia interplanar) cuyo vector de onda será real ó imaginario según el valor de $\epsilon_{\pm r}/\epsilon_{\pm}$. En el primer caso, los modos serán susceptibles a propagarse, decayendo rápidamente en caso contrario.

Para aquellos intervalos en que los modos de longitud de onda corta puedan propagarse, la polarización en los planos no decaerá a su valor del bulto, y el método no convergerá. Para aquellos valores en que dichos modos no se propagen el método converge. Además, como las relaciones de dispersión involucran los tensores de interacción entre planos, los intervalos de convergencia dependerán de la dirección de polarización. Para la cara FCC-(110) los intervalos en los que se propagan modos de longitud de onda corta son²³

$$\begin{aligned}
 \text{dir } x &= (1, -1, 0) & \epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_0 & \text{ en } (-\infty, -5.21), \\
 \text{dir } y &= (0, 0, 1) & \epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_0 & \text{ en } (-\infty, -0.47), \\
 \text{dir } z &= (1, 1, 0) & \epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_0 & \text{ en } (-5.21, 0),
 \end{aligned}
 \tag{4.1.4}$$

intervalos que en cada caso esperaremos que nuestro método no converja. Nótese que el valor $\epsilon_0=0$ representa, para ϵ_{eff} finita, un punto de transición abrupto entre una región de no convergencia a una de convergencia para las direcciones paralelas a la superficie.

Para finalizar esta sección señalaremos que en el caso en que la constante dieléctrica del bulto ó del gas tengan parte imaginaria finita (i.e. el sistema disipe), esperaremos que las oscilaciones decaigan aun cuando estemos en regiones de no convergencia, pues en dicho caso los vectores de onda de los modos de volumen tendrán en todo caso una parte imaginaria distinta de cero. En la figura (4.3) mostramos esto graficando el cambio en la polarización normalizada por planos para diversos valores de la parte imaginaria de $\epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_0$, cuando la parte real cae en un intervalo de no-convergencia.

4.2) Modelo Lorentziana-Drude

En la sección (1.5) expusimos brevemente el modelo local para la función dieléctrica con dispersión temporal de oscilador armónico, que en el espacio de las componentes de Fourier lleva a una respuesta de la forma

$$\epsilon_{\text{Lor}}(\omega) = 1 + \frac{(\omega_p/\omega_0)^2}{1 - \omega^2 - i\omega/(\omega_0\gamma)} \tag{4.2.1}$$

donde hemos normalizado respecto a ω_0 =frecuencia de resonancia ($\omega = \omega/\omega_0$), y donde γ está asociada al tiempo medio entre colisiones y determina que tanto disipa el sistema. Así mismo, en la aproximación de electrones libres se propuso el modelo de Drude

$$\epsilon_{\text{Dr}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \tag{4.2.2}$$

en el que hemos ignorado efectos de disipación, los cuales incluimos totalmente en los iones, y ω_p es la frecuencia de plasma asociada esencialmente a la densidad de las cargas libres.

A continuación consideramos un sistema formado por una red FCC de entidades puntuales polarizables sumergida en un medio de constante dieléctrica $\epsilon_0(w)$ dada por (4.2.2), pero cuya respuesta macroscópica en el interior ϵ_{eff} sea de la forma (4.2.1). La idea de escoger un lorentziano para describir el sistema es solo de proporcionar una resonancia en la respuesta en el interior, y poder así discernir fácilmente las estructuras asociadas a éste de las asociadas a la superficie. Cabe señalar que en el límite en que la frecuencia tiende a cero, el modelo es inapropiado pues se comporta como dieléctrico, i.e. $\epsilon_{eff}(w) \rightarrow K'$ conforme $w \rightarrow 0$.

Supondremos que el sistema tiene una interfaz plana paralela a sus caras (110), identificando como siempre la dirección 'x' con (1,-1,0), la 'y' con (0,0,1), y 'z' en (1,1,0). En todos los casos calcularemos el cambio en la polarización aparente P'_i debida al efecto de campo local cuando las entidades están polarizadas ya sea en $i=x$, ó $i=y$, obteniendo

$$\Delta \tilde{P}'_i = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[(P'_{in})_i - (P'_{in})_i]}{(P'_{in})_i} \quad (4.2.3)$$

de donde es posible calcular el cambio en las demás propiedades ópticas. Escogimos el cambio en la polarización aparente por ser la cantidad que se obtiene directamente al resolver el sistema de ecuaciones acopladas, mostrando el tipo de estructura a la que dá lugar el cálculo.

El primer paso es escoger los valores para los parámetros que aparecen en (4.2.1) y (4.2.2). En dichas ecuaciones w_p es la frecuencia de plasma neta del sistema completo, mientras que w_0 es la correspondiente al 'gas' de electrones. Se decidió en todos los casos fijar $w_p = 2w_0$, y se analizaron los casos en que la frecuencia de plasma de ϵ_0 toma los valores $(w_p/w_0) = 3.5, 2.5, 1.5$. Para la vida media normalizada se escogió en la mayoría de los casos $w_0\gamma = 10$, valor razonable para metales, considerando un caso con $w_0\gamma = 1$, que corresponde una disipación grande.

Teniendo fijos estos parámetros, las entradas para cada cálculo son: la frecuencia normalizada 'w', a partir de la cual se calculan ϵ_{eff} , ϵ_0 , Γ , y los tensores de interacción $(U_{im})_{ij}$ con $i=x,y$. En la figura (4.4) mostramos la ϵ_{eff} para dichos parámetros en función de la frecuencia normalizada 'w' (en adelante se sobrentiende que todas las cantidades se manejan normalizadas, así p.e. $w=1$ corresponde a w_0).

Resultados.

Para entender los resultados obtenidos, es conveniente considerar primero el caso en que no se toma en cuenta el efecto de las imágenes. Esto lo hacemos escogiendo $w_0\gamma = 3.5$, obteniendo las figuras (4.5) y (4.6) para las direcciones 'x' y 'y' respectivamente, con $w_0\gamma = 10$. En ellas observamos estructura esencialmente en dos puntos: el primero corresponde a la resonancia del bulto del sistema $w=1$, y el otro al cero de ϵ_0 ($w=3.5$). El origen de esto se entiende

facilmente si consideramos la expresi3n para la polarizaci3n en el bulto, que debe cumplir en ambos casos

$$P'_b = \Gamma(E_0 + (4\pi/3)P'_b), \quad (4.2.4)$$

que lleva a

$$P'_b = \frac{\Gamma E_0}{1 - (4\pi/3)\Gamma} \quad (4.2.5)$$

de donde es facil ver que la condici3n para que exista un polo est3 dada por

$$\frac{4\pi}{3}\Gamma = \frac{\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}}{\epsilon_{xx} + 2\epsilon_{yy}} = 1 \quad (4.2.6)$$

lo que se cumple si y solo si $\epsilon_{yy}=0$ 3 $\epsilon_{xx}=\infty$, que de hecho corresponde a los puntos en que se encuentra la estructura en las figuras (4.5) y (4.6).

En las figuras, las zonas de oscilaciones violentas corresponden a intervalos de frecuencia en los que el m3todo no converge. Estos est3n situados justo antes de la frecuencia de plasma del gas, que es donde ϵ_{yy} se acerca a cero con valores negativos, y por tanto la constante diel3trica relativa se hace grande y negativa (ver fig. (4.4), $\epsilon_{xx}>0$ en esta regi3n), siendo el efecto mas critico en la direcci3n 'y' dado que su intervalo de no convergencia es mayor que en 'x' (ecs. (4.1.3)). As3 mismo en la direcci3n 'y' el efecto de campo local es mas pronunciado, lo que viene del mayor alcance de la interacci3n asociada a esta (ver tabla 1).

El efecto de cambiar el valor de w_0 solo traslada la posici3n del polo en dicho valor y la zona de no convergencia, permaneciendo la estructura en $w=1$. En la figura 4.7 mostramos el caso $w_0=1.5$ para la direcci3n 'y', donde notamos que dado que ϵ_{yy} es negativa para dicho valor de la frecuencia, la zona de no convergencia est3 despues de w_0 .

En las figuras (4.8) y (4.9) mostramos el efecto de introducir las im3genes para $w_0=3.5$ y $w_0=10$. Lo primero que resalta es el considerable incremento que sufre el cambio de la polarizaci3n respecto al caso sin im3genes, que es mayor en un orden de magnitud en los puntos m3ximos. Las oscilaciones violentas antes de w_0 permanecen, pues la inclusi3n 3 no de im3genes no afecta las condiciones de convergencia, mientras que la estructura alrededor de w_0 sigue siendo apreciable solo en la direcci3n 'y'. Adem3s del peque3o pico que se encuentra justo en $(w_0/\sqrt{2})\approx 2.475$, que corresponde al polo del factor que multiplica al tensor de las im3genes $(\epsilon_{yy}-1)/(\epsilon_{yy}+1)$, tres nuevos puntos con estructura aparecen que no tienen una relaci3n obvia con los par3metros del c3lculo.

En la dirección 'x' encontramos uno cerca de w_0 , que no debe confundirse con el encontrado en el caso sin imágenes, cuya contribución no es apreciable en la escala de la figura (4.8). Dicho máximo está corrido hacia la izquierda en la dirección 'y', permitiendo distinguir la permanencia de la estructura alrededor w_0 , que para éste caso sigue siendo apreciable. Aparecen otros dos máximos, uno después de w_0 , y otro alrededor de $2w_0$, estando en ambos corridos a las frecuencias bajas en la dirección 'y'. Para dejar claro que estas estructuras no provienen del valor particular que escogimos mostramos en las figuras (4.10) y (4.11) el cálculo con imágenes con $w_0=2.5$, donde vemos que de nuevo aparece un máximo debajo de w_0 , otro entre w_0 y w_0 , y otro después de w_0 . Una vez más dichos máximos están corridos hacia la izquierda para la dir 'y'.

En la figura (4.12) mostramos el comportamiento de la polarización por planos alrededor del máximo de frecuencia más baja para la dirección 'x', notando que:

1) El origen del pico no es debido a problemas de no convergencia.

2) La contribución del primer plano imagen es la dominante, siendo notablemente mayor que la de los demás planos.

Esto nos lleva a la pregunta de hasta que grado es la interacción del primer plano con su plano imagen la dominante para entender la aparición de dichas estructuras, la que por lo demás está determinada por un tensor de interacción que, exceptuando al de autointeracción, es significativamente mayor que los de las demás interacciones, tal como se vé de la tabla 2.

Para contestar a esta pregunta se considera el caso límite simplificado en que la única contribución al cambio del campo local fuese la debida a la interacción del primer plano imagen y su auto-interacción, en cuyo caso tendríamos que

$$P'_0 = \Gamma [E_0 + ((4\pi/3) + I_{00}) P'_0] \quad (4.2.7)$$

$$P'_n = P'_0, \quad n > 0$$

donde I_{00} es el tensor de interacción del primer plano con su imagen,

$$(I_{00})_{ii} = q_{ii} (\epsilon_0 - 1) / (\epsilon_0 + 1) \quad i = x, y.$$

De (4.2.7) es posible encontrar una expresión analítica para el cambio en la polarización aparente normalizada, estando dada por

$$\frac{(P'_0 - P'_0)}{P'_0} = \frac{-\Gamma I_{00}}{1 - \Gamma [(4\pi/3) + I_{00}]} \quad (4.2.8)$$

ya sea para la componente 'x' ó 'y'.

En las figuras (4.13), (4.14), (4.15) y (4.16) mostramos los resultados en esta aproximación para $w_0=3.5$ y $w_0=2.5$, que al comparar con sus correspondientes en el cálculo completo nos lleva a concluir de que es precisamente la interacción entre el primer plano y su imagen la preponderante para entender la estructura de los cálculos. En la dirección 'x' la coincidencia es notable, mientras notamos mayor discrepancia en 'y', donde la posición de los picos está mas corrida hacia las frecuencias bajas cuando se hace el cálculo completo; ello se explica dado que la influencia de los planos con $n>0$ (despreciados en el caso simplificado) es mayor para dicha dirección. Notese que en la aproximación de un plano no aparece el pequeño pico justo en $w_0/\sqrt{2}$ que aparece en el cálculo completo; ello viene de que, para dicha frecuencia, los tensores de interacción entre imágenes se hacen muy grandes (ver ec. (3.3.2)), y por tanto la contribución de los planos imagen de los demás planos cristalinos no se puede despreciar.

Para entender el origen de la estructura que se obtiene a partir de (4.2.8), se tomó el denominador de dicha expresión y se igualó a cero, que es la condición para la existencia de polos. Explicitando las expresiones en función de la frecuencia para Γ y el tensor de imágenes, e ignorando disipación, se obtuvo un polinomio de sexto grado en el cuadrado de la frecuencia, cuyas raíces positivas (que son las que tiene significado físico en este contexto), determinan aquellos puntos donde esperamos estructura debida a la influencia del primer plano imagen. Dicho polinomio está dado por

(4.2.9)

$$2W^6 - [3w_0^2 + 6] W^4 + [3w_0^2 + w_0^2 - k_1(w_0^2 - w_0^2)] W^2 + [k_1 + 1]w_0^4 = 0$$

$i=x,y$

donde W =frecuencia, y $4\pi k_1 = q_1$, es el factor que multiplica a $(\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 2)$ para dar el tensor de interacción.

En la figura (4.17) graficamos el lado izquierdo de (4.2.9) para diversos valores de w_0 con $w_0=2$, dir 'y'. Observamos que para $w_0=3.5$ y 2.5 aparecen tres raíces reales, que de hecho coinciden aproximadamente con las frecuencias en las que encontramos los máximos en el cambio de la polarización para dichos casos. Al disminuir el valor de w_0 la posición de los mismos se vá recorriendo hacia las frecuencias bajas, acercandose entre si dos de las raíces reales. Finalmente despues de cierto valor de w_0 solo aparece una raíz real; para valores como $w_0=1.5$ en que esto sucede esperaremos solo un máximo en el cambio en la polarización debido al primer plano imagen. Esto de hecho se corrobora en las figuras (4.18) y (4.19), donde graficamos el cálculo completo para $w_0=1.5$ en 'x' y 'y' respectivamente, y donde vemos que aparte de la estructura

en w_0 y w_1 , solo aparece un pico en las frecuencias bajas que corresponde a la única raíz real del polinomio asociado. Finalmente mostramos en las figuras (4.19) y (4.20) el cambio en la polarización cuando introducimos una fuerte disipación en el modelo, que en este caso corresponde a tomar $w_0\gamma=1$, con $w_1=2.5$. En dicho caso observamos que los picos se extienden, 'diluyéndose' la estructura alrededor de las resonancias observadas en el caso de menor disipación. En este caso desaparecen las oscilaciones violentas pues aun en las zonas de no convergencia la disipación hace que el valor de la polarización caiga a su valor en el bulto rápidamente.

A partir de los resultados obtenidos en esta sección podemos tomar una idea de aquellos puntos en los que en general esperaremos estructura al realizar los cálculos con el modelo propuesto:

1) Las resonancias de las constante dieléctrica del bulto, y los puntos en que la constante dieléctrica del 'gas' de electrones vale cero. Ambos casos corresponden a resonancias en la constante dieléctrica relativa.

2) Las debidas a la interacción entre el primer plano y su imagen, que resultan tener un efecto determinante en la estructura. Consideramos este un punto importante en vistas a la posibilidad de refinar el cálculo pues señala el papel determinante que juegan factores tales como el modelo que usemos para tomar en cuenta la formación de imágenes, la forma y disposición del 'gas' de electrones respecto a los primeros planos cristalinos, y la distorsión que el primer plano pudiese tener por efectos de superficie.

4.3) Cálculos realizados con valores experimentales.

En esta sección introducimos valores experimentales en el modelo implementado en aras de poder comparar los cálculos con sistemas reales. La idea básica es aproximar un metal como una red de iones sumergida en un 'gas' de electrones libres que dan cuenta de los efectos debidos a los electrones en las bandas de conducción, pero asignando al sistema completo una función dieléctrica dada por los valores experimentales de la respuesta en el interior del material que en particular se quiera estudiar, además de los parametros adicionales necesarios para el cálculo, tales como el parametro de red y la densidad de electrones libres. La función dieléctrica de un metal real no corresponde en general simplemente a una respuesta de electrones libres, pues incluye necesariamente efectos debidos a la presencia de los iones. Tal como mencionamos en la introducción el problema de introducir la estructura cristalina en los

modelos usuales para metales presenta serias dificultades, siendo nuestros cálculos un primer acercamiento al problema.

En todos los casos se obtiene el cambio en la polarización normalizada, y se calculan los cambios en diversas propiedades ópticas según el efecto que queramos estudiar, siendo estos esencialmente de tres tipos: cambio en la reflectancia al rotar la superficie, lo mismo para los coeficientes elipsométricos, y experimentos de electroreflectancia. Los datos experimentales para la función dieléctrica se obtuvieron de tablas experimentales²² para Oro (Au), Plata (Ag), y Cobre (Cu). Se escogieron dichos metales pues son los que comúnmente se usan en los experimentos de reflectancia diferencial. Así, las entradas para cada cálculo son de la forma

$$\epsilon_{\omega} = \text{datos experimentales, } \epsilon_{\omega}(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 - i\mu w} \quad (4.3.1)$$

donde w_p puede, ó bien ser calculada a partir de la densidad de electrones libres del metal, que se obtiene experimentalmente a partir del efecto Hall²³, ó bien obtenida de análisis fenomenológicos de experimentos ópticos que hayan llevado a recomendar valores 'efectivos' según el material que en particular se estudie²⁴. La constante μ se calcula a partir de los valores experimentales de la conductividad de corriente directa, que corresponde a $w=0$, haciendo

$$\epsilon_{\omega}(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 - i\mu w} = 1 + \frac{4\pi i}{w} \sigma_{\omega}(w) \quad (4.3.2)$$

de donde, para $w=0$ obtenemos

$$w_p^2/i\mu = -4\pi i \sigma_{dc} \quad (4.3.3)$$

En (4.3.2) σ_{ω} corresponde a la conductividad volumétrica del 'gas' de electrones, y que en el límite de $w=0$ debe coincidir con la conductividad DC del metal. A partir de (4.3.3) podemos despejar μ en función de σ_{dc} , con lo que la función $\epsilon_{\omega}(w)$ queda determinada.

Finalmente, a partir de la densidad y número atómico de cada metal a temperatura ambiente es posible encontrar el parámetro de red 'A', partiendo de que para una red FCC se cumple

$$4/A^3 = \text{No. de átomos/volumen,}$$

y despejando A, permite calcular la distancia entre los planos (110), dada por $(\sqrt{2}/4)A$. En todos los cálculos se ajustan las dimensiones de los parámetros de tal forma que la frecuencia entre en unidades de energía en electron-Volts (eV).

i) Cambio reflectancia al rotar la superficie.

De las ecuaciones (2.3.5) del capítulo 2 obtenemos que, para incidencia normal, el cambio en la reflectancia al pasar de polarización en la dirección 'x' (1-1,0) a polarización en la dirección 'y' (001), está dada por

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{16\pi \operatorname{Re}[\langle\langle\sigma_{xx}\rangle\rangle - \langle\langle\sigma_{yy}\rangle\rangle]}{(\epsilon_{er} - 1)} \quad (4.3.4)$$

donde para $i=x,y$ las conductividades superficiales están dadas por

$$\langle\langle\sigma_{ii}\rangle\rangle = \frac{-i\omega a}{E_0^2} \int_0^{\infty} [(P_n - P_b)_i]_i, \text{ con 'a' = dist interplanar.}$$

Recordando la relación entre la polarización total P y la aparente P' (sección (3.1)) en las direcciones paralelas a la superficie,

$$P_i = X_{er} E_0^2 = X_e E_0^2 + \epsilon_e P'_i,$$

hacemos

$$\langle\langle\sigma_{ii}\rangle\rangle = \frac{-i\omega a}{E_0^2} \epsilon_e P'_i \Delta \tilde{P}'_i = \frac{-i\omega a (\epsilon_{er} - \epsilon_e)}{4\pi} \Delta \tilde{P}'_i, \quad (4.4.4)$$

siendo $\Delta \tilde{P}'_i$ el cambio total en la polarización aparente normalizada, que es la cantidad que se obtiene directamente al hacer el cálculo.

En la figura (4.22) mostramos el cambio en la reflectancia al rotar la cara (110) calculado para la Plata, donde usamos $hw_0=9.2$ eV. Observamos estructura alrededor de w_0 , de $w_0/\sqrt{2}$ (plasmon de superficie), y entre 3.7 y 4 eV. En esta región se tienen valores entre -1 y 0 para $\epsilon_{er} \gg 1$, y corresponde a las frecuencias en las que empiezan las transiciones interbanda en la Plata ≈ 2 . En la figura (4.23) mostramos las conductividades superficiales calculadas; donde podemos identificar la estructura debida al polo de la imágenes ($w=w_0/\sqrt{2}$) y al cero de ϵ_e , las cuales provienen directamente de la forma en que modelamos el 'gas' de electrones. Quizás más interesante es el comportamiento alrededor de 3.9 eV, que recuerda al observado en el modelo lorentziana-drude en las resonancias de la interacción entre el primer plano y su imágenes: al igual que en dichos casos, observamos para la dirección 'y' un corrimiento de la estructura hacia las frecuencias bajas. El origen de dichas resonancias no es en este caso obvio, pues en el cálculo están contenidos múltiples efectos a través de los valores experimentales de ϵ_{er} ; sin embargo, es significativo que se den en la región de los plasmones de superficie y volumen de la Plata, que es un rango de frecuencia donde siempre

aparecen estructuras marcadas en los experimentos de reflectancia diferencial en Plata. 3.24.25.26.

En la figura (4.24) mostramos $(R_x - R_y)/R$ para incidencia normal calculada para el Oro, usando por sugerencia de (37) $hw_p = 8.55$ eV para la frecuencia de plasma del Oro y $h\nu = 0.108$ eV. Dichos valores provienen de ajustes fenomenológicos de curvas experimentales.

Una vez más observamos estructura en w_p y $w_p/\sqrt{2}$, y dos picos adicionales, uno alrededor de 2.5, y otro después de w_p . El plasmon de superficie del Oro ($\text{Re}(\epsilon_{\text{Au}}) = -1$) se encuentra de hecho para frecuencias entre 2.5 y 2.6 eV, y es una zona donde sus propiedades ópticas muestran por lo general estructura^{30.32}. En la figura (4.25) mostramos el cálculo en el rango de 2 a 5.5 eV para $(R_y - R_x)/R$, comparándolo con la curva experimental⁴⁰. Nuestro cálculo da el orden de magnitud, y muestra estructura alrededor de 2.5 eV con el signo cambiado. La estructura alrededor de 3.5 eV no aparece en el cálculo.

En la figura (4.26) mostramos el cálculo para el Cobre, donde usamos $w_p = 9.66$ eV, $\mu = 0.034$ (ver referencia (5)).

ii) Elipsometría diferencial.

Una técnica que ha resultado útil en el estudio de las propiedades ópticas de las superficies de metales se deriva a partir de la aplicación de técnicas elipsométricas^{34.36.41}. Los parámetros elipsométricos adimensionales ξ y Δ se definen de tal forma que, si r_p y r_s son las reflectividades para polarización 'p' y 's' respectivamente, entonces

$$r_p/r_s = \tan(\xi) e^{i\Delta}, \quad (4.3.6)$$

de donde $\xi = \tan^{-1}(|r_p/r_s|)$ es una medida de la magnitud relativa entre la reflectancia asociada a ambas polarizaciones, y Δ determina la diferencia entre el desfaseamiento que producen. Dichos coeficientes son susceptibles a ser medidos directamente con dispositivos experimentales relativamente sencillos, bastando en principio un retardador de fase y un polarizador; al hacer incidir luz linealmente polarizada a 45° del plano de incidencia (los rayos en las dos polarizaciones en fase y con la misma amplitud), la luz reflejada estará en general polarizada elípticamente; luego, Δ es el desfaseamiento que se debe inducir en la luz reflejada para que vuelva a estar linealmente polarizada, y ξ el ángulo entre la dirección de la polarización resultante y la perpendicular al plano de incidencia⁴².

Para aplicar el método perturbativo en el cambio de coeficientes elipsométricos basta aplicar las expresiones para r_p y r_s obtenidas en la sección 2.3, habiendo prefijado la dirección del plano de incidencia. En los experimentos típicos de elipsometría diferencial se mide el

cambio de los parámetros ξ y Δ al perturbar la superficie. En particular, para las caras (110) de un sistema FCC podemos definir el cambio en los mismos al rotar a la misma y escribir

$$\delta\xi = \xi(\text{pl. inc. en } [1-1,0]) - \xi(\text{pl. inc. en } [001]) \quad (4.3.7)$$

$$\delta\Delta = \Delta(\text{pl. inc. en } [1-1,0]) - \Delta(\text{pl. inc. en } [001]).$$

En la figura (4.27) mostramos $\delta\xi$ y $\delta\Delta$ calculadas para el Cobre con el método perturbativo, comparando los resultados junto con valores experimentales obtenidos de ref. (5). En la figura (4.28) hacemos lo propio para la Plata, donde el cálculo muestra estructura en la misma región y el mismo orden de magnitud que los resultados experimentales de ref. (34) para el cambio en los coeficientes elipsométricos al rotar la cara (110) de Plata con oxígeno adsorbido.

iii) Electrorreflectancia.

Una de las técnicas de espectroscopia óptica más común utilizada a la fecha es la electrorreflectancia. A grandes rasgos consiste en considerar los cambios en la reflectancia de una interfaz metal-electrolito cuando se establecen diferencias de potencial entre los dos medios, buscándose por lo general que no haya interacción química entre el metal y los iones. El efecto resulta notable pues la diferencia de voltaje induce cargas en la frontera de los dos medios que producen campos de gran intensidad (del orden de 10^7 Coul/cm) en una región muy localizada alrededor de la superficie del metal (del orden de una distancia interplanar). En los experimentos típicos se fija un voltaje base, que corresponde por lo general a aquel voltaje en el cual la densidad de carga inducida en la superficie es nula (punto de carga cero, ó p.z.c), y se mide el cambio en la reflectancia al variar dicho voltaje una cantidad prefijada del orden de 100 a 500mV, ello para diferentes frecuencias^{2,3,4}.

Con la finalidad de estudiar la posible aplicación de nuestro modelo en el entendimiento de los experimentos de electrorreflectancia, se pensó en una versión simplificada de los mismos, en la cual el efecto neto de aplicar una diferencia de potencial entre el metal y el exterior sería desplazar la frontera del 'gas' de electrones una cierta distancia respecto a su posición base, que en todos los cálculos hemos tomado a 1/2 distancia interplanar del primer plano (frontera virtual). El orden del desplazamiento 'd' se estimó pensando en el campo que produciría la densidad de carga superficial asociada $\sigma = e(dN)$, con e=carga de electrón, N densidad de los mismos. Podemos calcular la diferencia en la reflectancia entre poner la frontera del 'gas' de electrones a media distancia interplanar y a ponerla

de desplazada cierta distancia 'd' respecto a dicha posición, y obtener por ejemplo

$$\Delta R/R_0 = (1/R_0) [R(a/2+d) - R(a/2)],$$

donde R_0 = reflectancia de Fresnel, a = distancia interplanar.

En la fig (4.29) mostramos el cambio en la reflectancia al realizar el cálculo para la Plata desplazando a la izquierda la frontera del 'gas' 0.01 de distancia interplanar. Notamos una marcada diferencia entre el comportamiento de ambas direcciones, siendo en la dirección 'y' bastante peculiar. En la fig (4.30) mostramos el efecto de desplazar el plano frontera lo mismo que en el cálculo anterior pero a la derecha de su posición base (que correspondería a dejar carga superficial positiva). El cálculo se hizo en las dos direcciones, pero aquí sólo lo mostramos en la dirección x, junto con los resultados experimentales de un experimento de electroreflectancia en el que se midió para dicha dirección el cambio en la reflectancia de una interfaz Plata -electrolito al variar el voltaje aplicado 0.5 Volts respecto al voltaje base (p.z.c)²⁶. El cálculo reproduce aceptablemente la estructura en los puntos máximos, en contraste con lo obtenido en la dirección 'y', donde el comportamiento difiere marcadamente del experimento.

CONCLUSIONES

El trabajo aquí desarrollado constituye una primera aproximación al problema de incorporar el efecto de campo local en el entendimiento de las propiedades ópticas de metales. Tal como señalábamos en la introducción, el problema de entender el comportamiento de los campos en la proximidad de la superficie de metales constituye actualmente un problema abierto. Los modelos usuales para modelar metales tienen entre sus limitaciones su poca flexibilidad para dar cuenta de la estructura cristalina, lo que en particular dificulta la correcta interpretación de anisotropías detectadas debido a la baja simetría de caras como las (110).

En nuestro acercamiento al problema, consideramos un modelo formado por un red de iones sumergida en un medio local tipo Drude. El tomar la aproximación local permitió calcular directamente la relación entre la polarización macrosocópica del sistema y una polarización apantallada que determina la interacción dipolar entre iones. Con esto se llegó a un sistema de ecuaciones en el cambio en la polarizabilidad en la superficie debido al efecto de campo local, donde se introdujo el efecto de la interacción de los planos cristalinos con sus imágenes; luego, utilizando un formalismo perturbativo, se calculó el cambio en las propiedades ópticas de interés debido al efecto de campo local. Introduciendo valores experimentales para la constante dieléctrica de metales con Au, Ag, y Cu, se compararon los cálculos obtenidos con resultados experimentales, no habiendo usado ningún parámetro ajustable, con la única excepción de la posición del plano imagen en la curva (4.30).

A partir de los resultados obtenidos podemos concluir que:

1) El modelo en general da el orden de magnitud correcto, y muestra estructura en los puntos donde en general aparece en los experimentos. Sin embargo, la discrepancia es considerable en cuanto a la forma particular de las curvas, siendo ello más crítico en la dirección (001).

2) Los resultados muestran ser especialmente sensibles a la forma en que se incorpore el efecto de las imágenes y la disposición del gas de electrones respecto a los primeros planos cristalinos. Llama la atención la aparición de resonancias asociadas a la interacción de los primeros planos cristalinos con sus imágenes.

3) Consideramos que en todo caso el efecto dista de ser despreciable, y que falla en explicar las curvas experimentales debido a la simplicidad con que se modeló el 'gas' de electrones. Una ventaja del acercamiento propuesto en este trabajo consiste en que introduce de entrada en un

mismo cálculo tanto el efecto de la disposición espacial de los átomos del metal, como los electrones libres que fluyen entre ellos. En particular, la aparición de anisotropías en las propiedades ópticas entra en el cálculo de manera natural vía los tensores de interacción, en contraste con modelos como el de 'jalea', que son esencialmente isotrópicos.

4) En cuanto a las posibilidades de perfeccionar el modelo consideramos que esto deberá hacerse principalmente en dos direcciones:

i) Abrir la posibilidad de incorporar efectos no locales en el 'gas' de electrones.

En nuestro modelo introdujimos un gas de electrones local tipo Drude, lo que si bien simplificó las cosas, puede ser un aproximación poco realista. Es sabido que los efectos no locales deben tomarse en cuenta cuando los campos presentan variaciones en escalas del orden de la distancia interatómica; luego, si tal como se puede deducir de nuestros cálculos, el efecto de campo local induce variaciones en dicha escala, es de esperar que en la superficie sea necesario tener en cuenta la no localidad al modelar la respuesta debida a los electrones libres. En particular, los electrones en un metal pueden sufrir fluctuaciones en su densidad, llevando por un lado a la propagación de ondas longitudinales, y por otro afectar la interacción entre los iones vía procesos de apantallamiento. Esto último lleva a plantearse la posibilidad de que la interacción entre planos decaiga más rápido de lo obtenido al considerar una interacción dipolar, lo que se ve reforzado por el hecho de que en la dirección [001], cuyo tensor de interacción decae más lentamente, los resultados sugieren una sobre-estimación del efecto de campo local.

Una dificultad importante que aparece al considerar la posibilidad de incorporar modelos no locales en nuestro cálculo, está asociada a que en la deducción de las ecuaciones (3.1.15) y (3.1.16) fue determinante exigir la localidad de ϵ_g y χ_g para poder extraerlas de las integrales aparecidas al promediar la polarización. Surge entonces la necesidad de buscar un acercamiento alternativo más sencillo que permita evitar el cálculo directo de la polarización macroscópica.

ii) Para introducir el efecto de las imágenes consideramos una frontera abrupta para el 'gas' de electrones, lo que permitió introducir de una manera sencilla el efecto de las imágenes. En un metal real, la densidad de electrones libres al cruzar la superficie no pasa discontinuamente de su valor en el bulto a cero, lo que puede afectar la forma en que se inducen las imágenes. En especial resulta delicado el hecho de que en nuestro modelo aparece un polo en la polarización cuando consideramos la posibilidad de que la frontera del 'gas' de electrones coincida con el primer plano cristalino, lo que claramente es poco realista.

TABLAS.

Tabla # 1.

Valores para los tensores de interacción del primer plano cristalino y los primeros seis de un cristal semi infinito FCC, caras 110. U_{xx} , U_{yy} , U_{zz} , representan dichos tensores para polarización en la direcciones $[1,-1,0]$, $[0,0,1]$ y $[1,1,0]$ respectivamente. El primer tensor corresponde a la auto-interacción del primer plano consigo mismo, el segundo la interacción con el que esta justo a su derecha, etc.

Tabla # 2.

Tensores que determinan la interacción entre un plano y la imagen de otro, para distintas posiciones de las fronteras del 'gas' de electrones. $\Delta=0$ corresponde a poner la frontera del 'gas' de electrones a media distancia interplanar del primer plano cristalino. $\Delta=-0.01$ significa un centesimo de distancia interplanar mas cerca del primer plano cristalino, etc. El primer tensor de cada columna corresponde a la interacción del primer plano cristalino con su imagen, el segundo a la interacción del segundo plano con la imagen del primero, o bien, la del primer plano con la imagen del segundo. Dichos tensores no incluyen el factor $(\epsilon-1)/(\epsilon+1)$, ni el cambio de signo que hay que introducir en la dirección 'z' (dir $[110]$).

TABLE # 1

	Uxx	Uyy	Uzz
PL # 0	3.38710677	0.64067779	-4.02778456
PL # 1	0.50289491	2.09502700	-2.59792191
PL # 2	-0.10447109	-0.35268748	0.45715857
PL # 3	0.00256376	0.03521338	-0.03777714
PL # 4	-0.00015104	-0.00386971	0.00402075
PL # 5	0.00000566	0.00041868	-0.00042435
PL # 6	-0.00000026	-0.00004543	0.00004569

TABLA # 2

	Uxx	Uyy	Uzz
Delta = -0.015			
PL # 0	-4.22930943	-5.61765779	9.84696722
PL # 1	0.04901350	0.32781132	-0.37682481
PL # 2	-0.00420831	-0.03852739	0.04273569
PL # 3	0.00013632	0.00411941	-0.00425573
PL # 4	-0.00000686	-0.00044788	0.00045473
Delta = -0.010			
PL # 0	-4.06112435	-5.43141866	9.49254301
PL # 1	0.04770193	0.32099216	-0.36869409
PL # 2	-0.00407324	-0.03767291	0.04174615
PL # 3	0.00013221	0.00402905	-0.00416126
PL # 4	-0.00000664	-0.00043803	0.00044468
Delta = -0.005			
PL # 0	-3.90036839	-5.25271279	9.15308117
PL # 1	0.04642351	0.31430833	-0.36073184
PL # 2	-0.00394254	-0.03683752	0.04078005
PL # 3	0.00012822	0.00394068	-0.00406889
PL # 4	-0.00000644	-0.00042841	0.00043484
Delta = 0.000			
PL # 0	-3.74666632	-5.08116819	8.82783451
PL # 1	0.04517749	0.30775737	-0.35293487
PL # 2	-0.00381606	-0.03602079	0.03983685
PL # 3	0.00012435	0.00385423	-0.00397858
PL # 4	-0.00000623	-0.00041899	0.00042523
Delta = 0.005			
PL # 0	-3.59966492	-4.91643475	8.51609967
PL # 1	0.04396312	0.30133690	-0.34530002
PL # 2	-0.00369366	-0.03522231	0.03891597
PL # 3	0.00012059	0.00376968	-0.00389028
PL # 4	-0.00000604	-0.00040979	0.00041582
Delta = 0.010			
PL # 0	-3.45903144	-4.75818272	8.21721416
PL # 1	0.04277966	0.29504455	-0.33782421
PL # 2	-0.00357522	-0.03444165	0.03801686
PL # 3	0.00011695	0.00368699	-0.00380394
PL # 4	-0.00000585	-0.00040078	0.00040663
Delta = 0.015			
PL # 0	-3.32445227	-4.60610135	7.93055363
PL # 1	0.04162639	0.28887798	-0.33050437
PL # 2	-0.00346060	-0.03367841	0.03713901
PL # 3	0.00011342	0.00360611	-0.00371952
PL # 4	-0.00000567	-0.00039197	0.00039764

G R A F I C A S

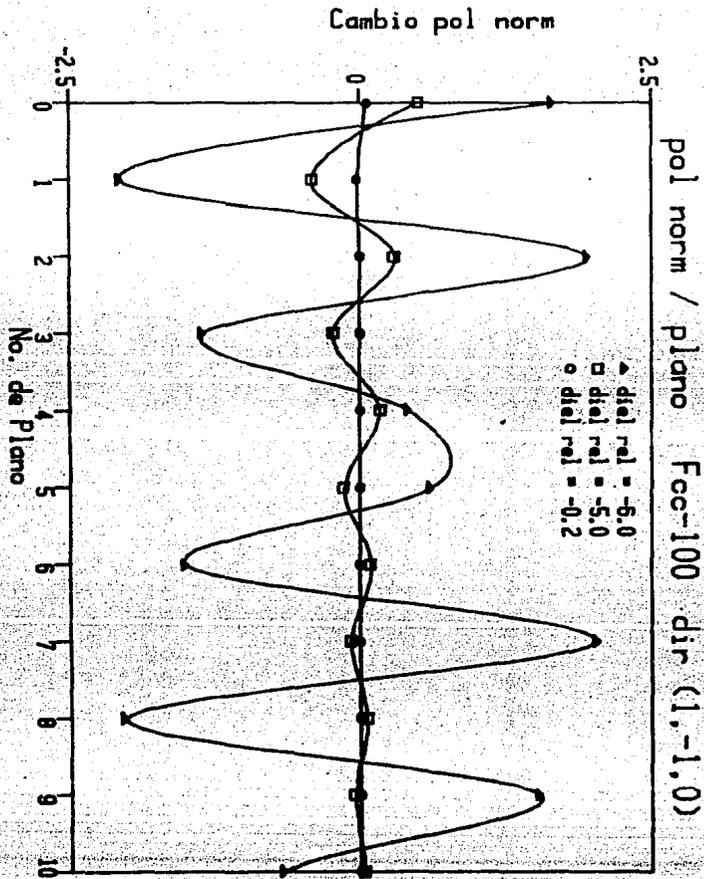


Figura 4.1 - Cambio en la polarización normalizada en la dirección [1-1 0], en función de los planos cristalinos de una red FCC, graficada para distintos valores de la constante dieléctrica relativa ϵ_r/ϵ_0 . Los valores tienen significado en el lugar de los planos.

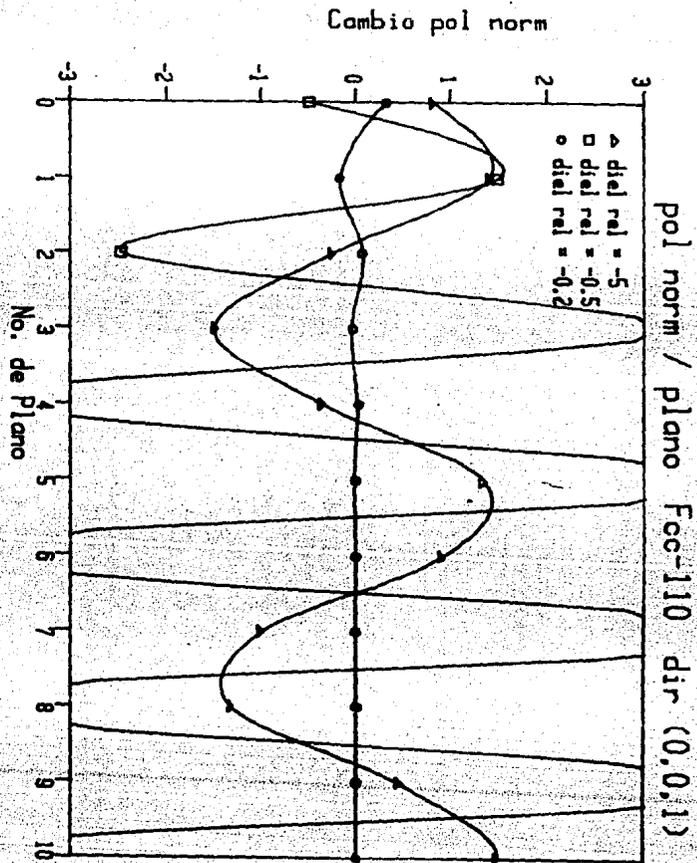


Figura 4.2 - Idem Fig 4.1, polarización en [001].

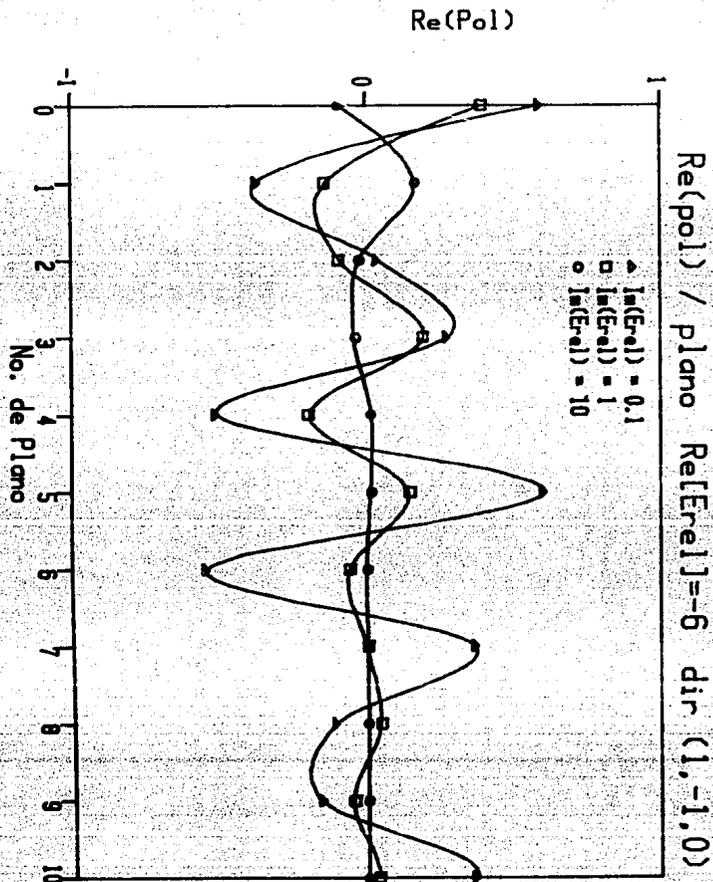


Figura 4.3 - Idem Fig 4.1, para distintos valores de la parte imaginaria de E_e/E_s , con parte real fija.

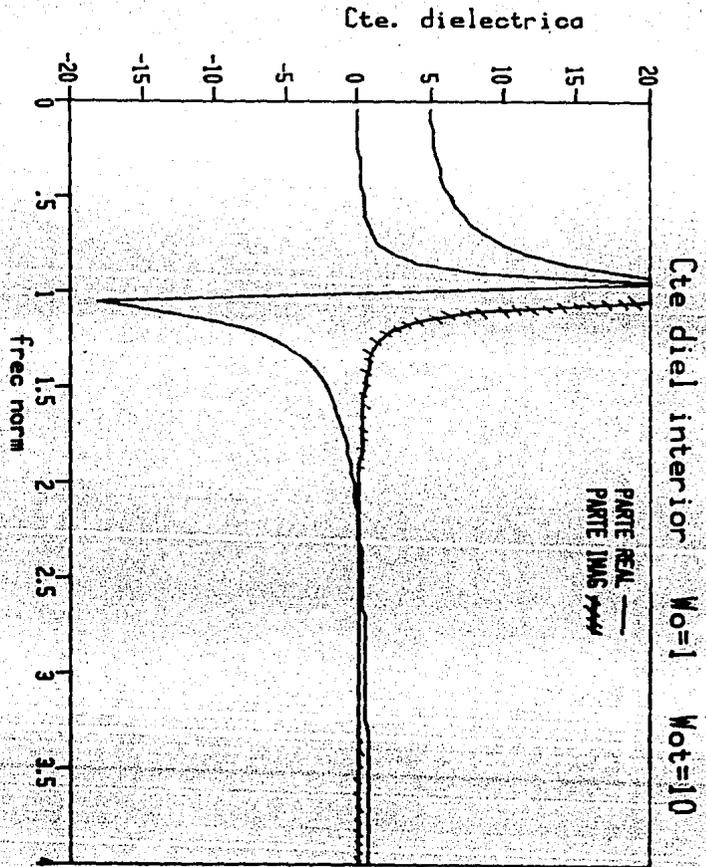


Figura 4.4 - Parte real e imaginaria de una función dieléctrica Lorentziana, con resonancia en $w/w_0=1$.

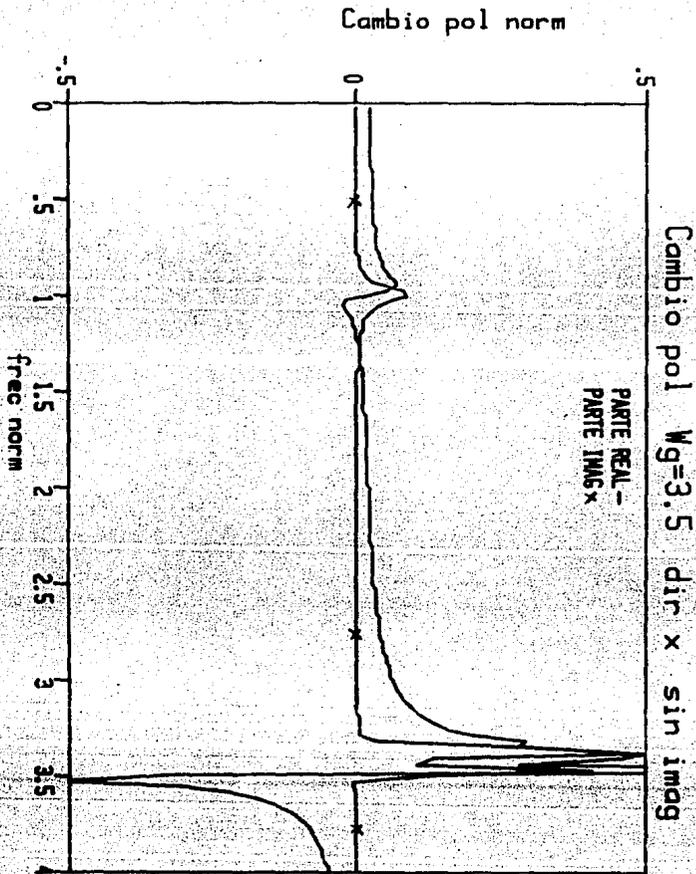


Figura 4.5 - Cambio total en la polarización normalizada en la dirección [1-1 0], como función de la frecuencia normalizada. $\omega=1$ corresponde a la resonancia de ϵ_{∞} , $\omega=3.5$ es la frecuencia de plasma de ϵ_g , y se tomó $\omega_e \tau=10$. En este cálculo se ignora el efecto de los planos imagen.

Cambio pol norm .

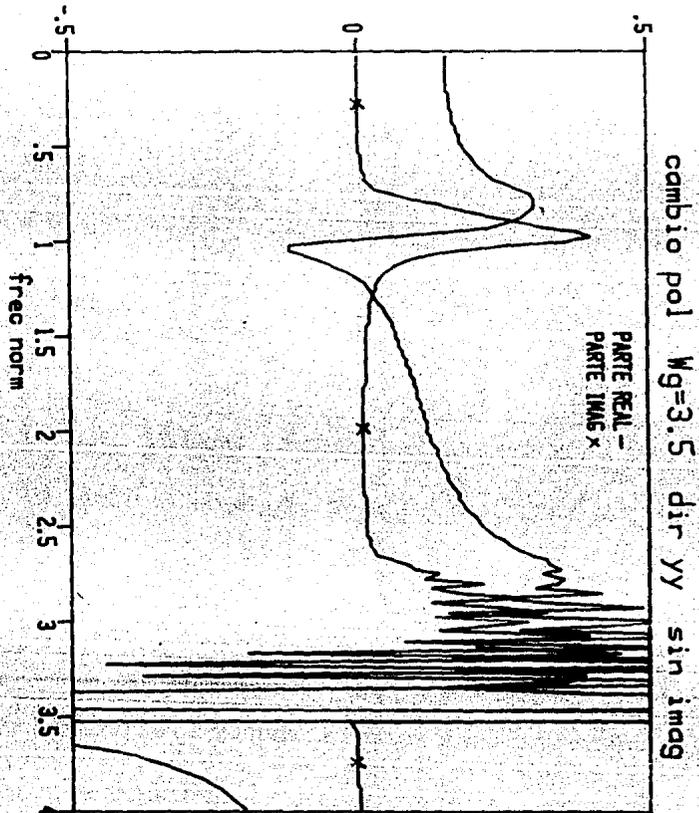


Figura 4.6 - Idem Fig 4.5. polarización en [001]. La zona de oscilaciones violentas proviene de la no convergencia para dichas frecuencias.

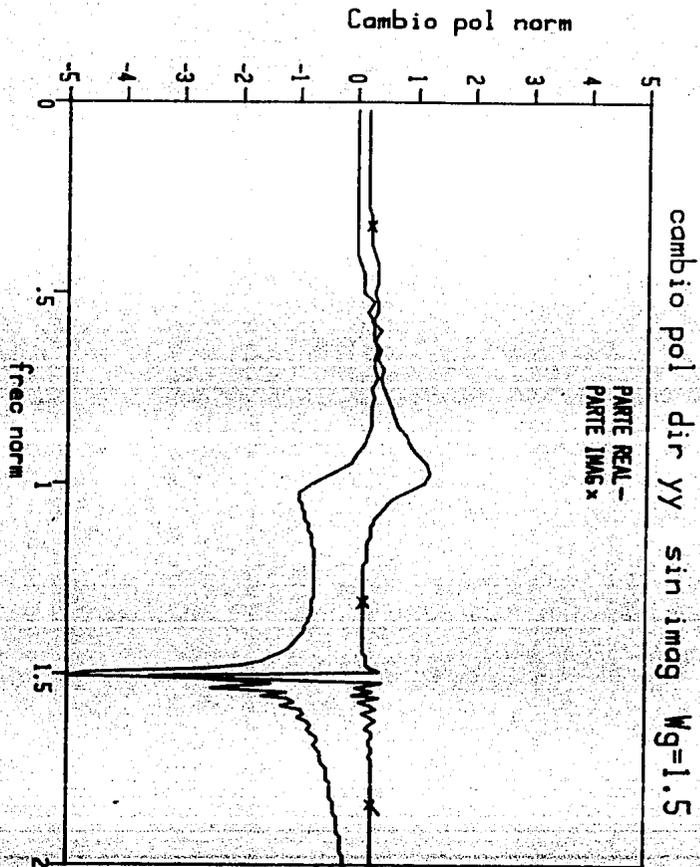


Figura 4.7 - Idem Fig 4.6, con frecuencia de plasma del gas $W_g=1.5$. Dirección en [001].

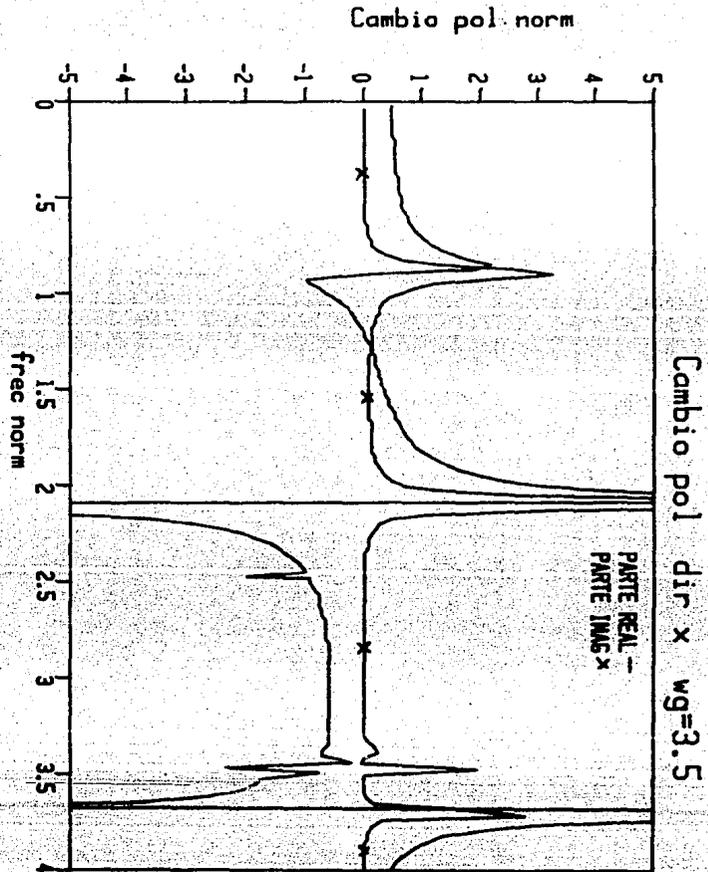


Figura 4.8 - Cambio en la polarización normalizada como función de la frecuencia incluyendo el efecto de las imágenes. En la figura, $w_g=3.5$, $w_r=10$, y la dirección está en [1-1 0]. Como en todos los casos $w=1$ corresponde a la resonancia de la función dieléctrica efectiva en el interior. El pico de la derecha está después de $w=3.5$.

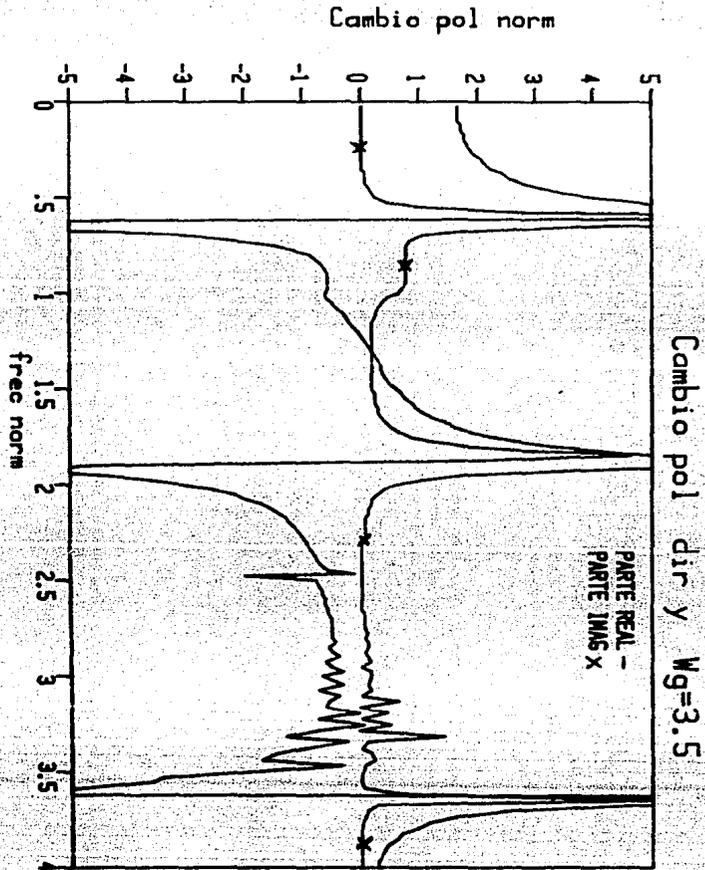


Figura 4.9 - Idem Fig 4.6, polarización en $[0\ 0\ 1]$.
 Nótese que la estructura en $w=1$, que aparece en el caso sin
 imágenes, sobrevive en éste caso.

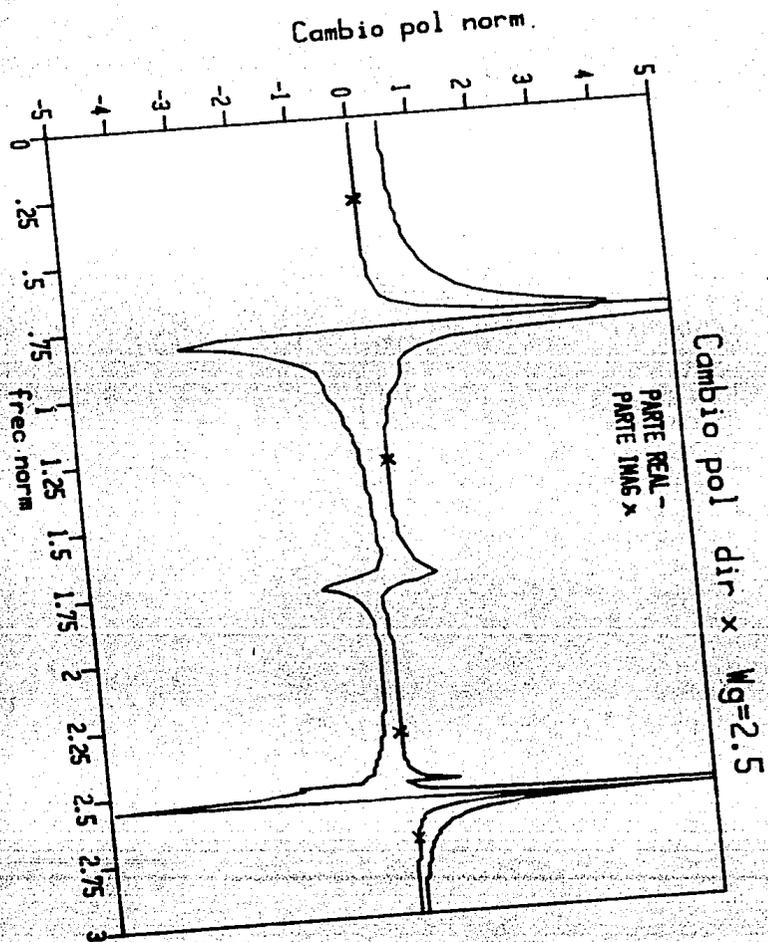


Figura 4.10 - Idem Fig 4.8, pero con frecuencia de plasma de E_g igual a 2.5. Dirección en $(1-1 0)$.

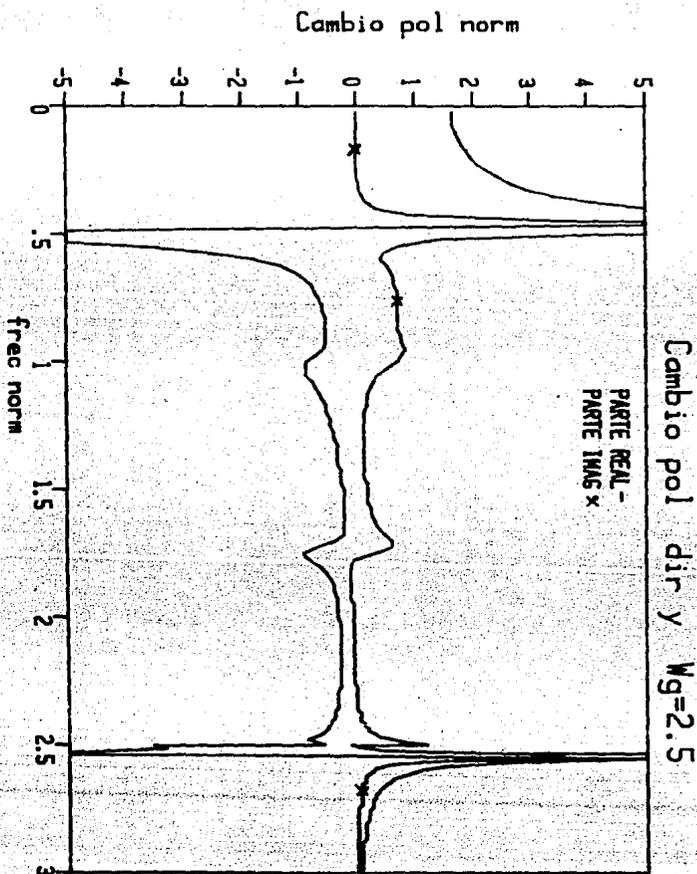


Figura 4.11 - Idem Fig 4.8, pero con frecuencia de plasma de E_g igual a 2.5. Dirección en $[0, 0, 1]$.

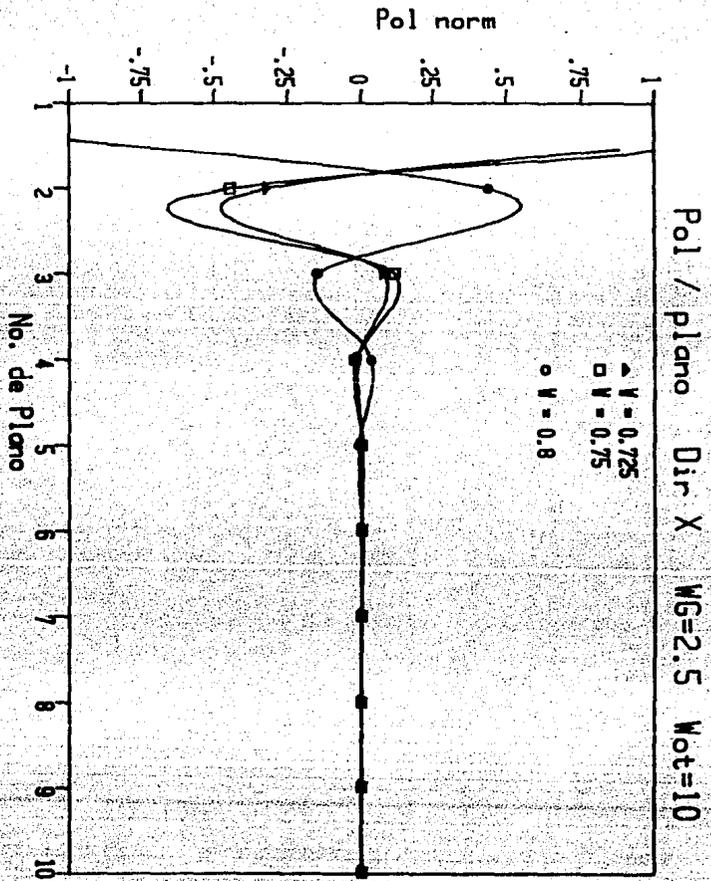


Figura 4.12 - Cambio en la polarización normalizada en función de los primeros planos cristalinos, para tres frecuencias escogidas alrededor del máximo que aparece a la izquierda de la Fig 4.10. La contribución del primer plano es del orden de 5, y se sale de la escala de la figura.

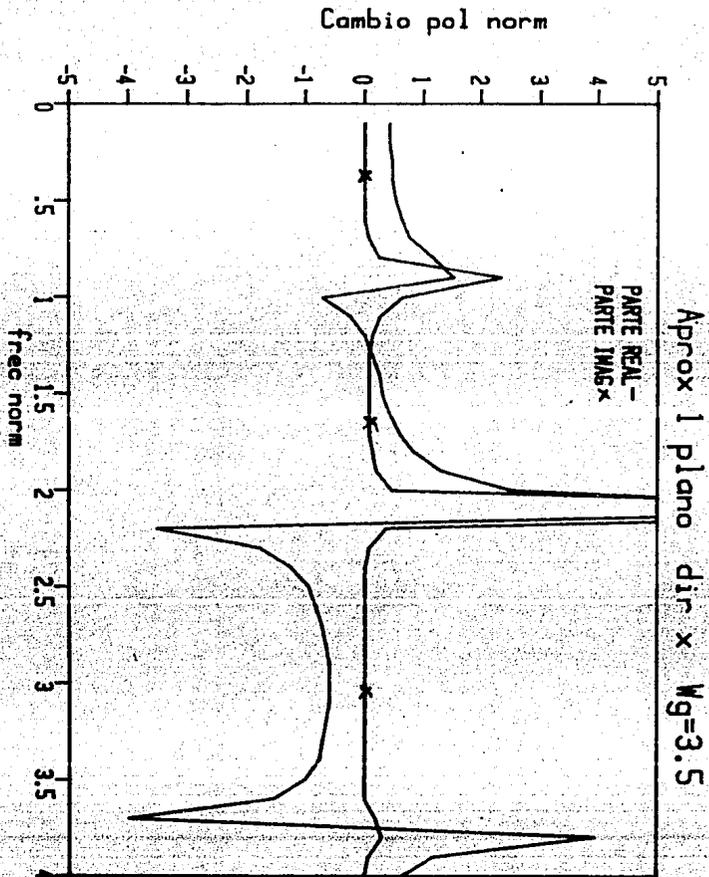


Figura 4.13 - Cambio en la polarización normalizada suponiendo que éste se debe solo a la interacción del primer plano cristalino y su imagen. Polarización en $[1-10]$, $W_g=3.5$, $w_r=10$.

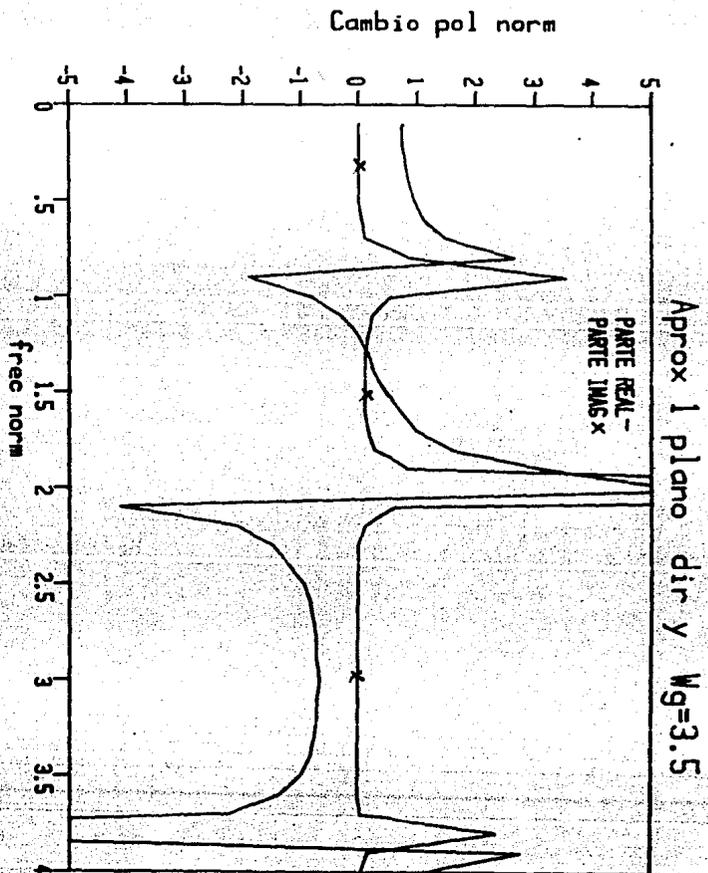


Figura 4.14 -- Idem Fig 4.13, polarización en [001].

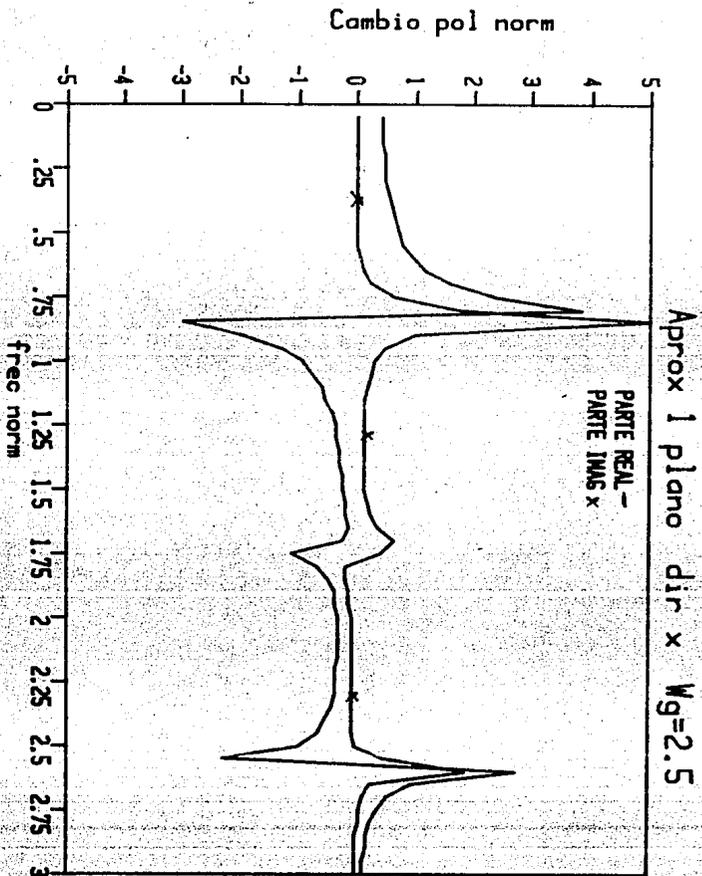


Figura 4.15 - Idem Fig 4.13, $W_g=2.5$, polarización en [1-1 0].

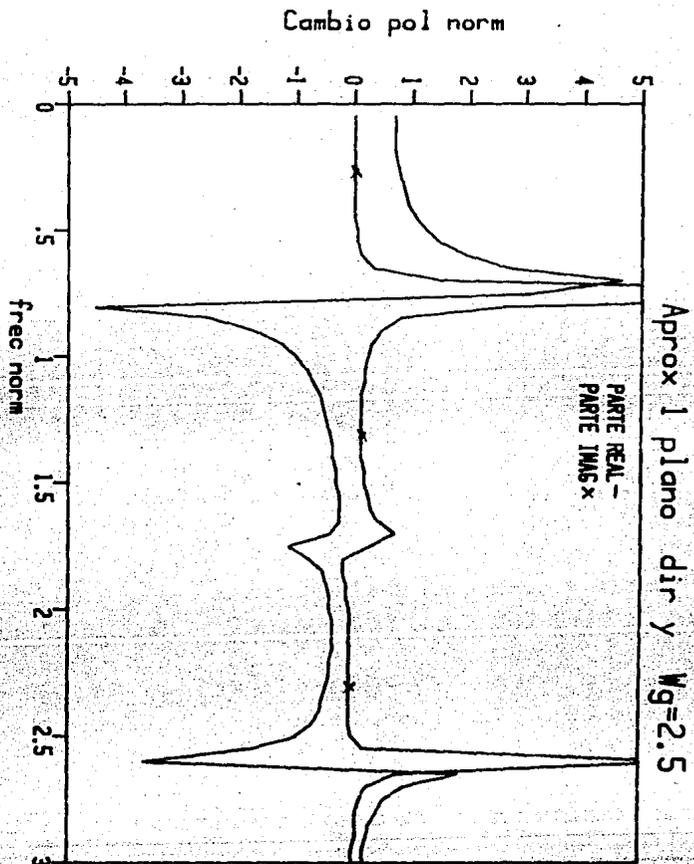


Figura 4.16 - Idem Fig 4.13, $W_g=2.5$, polarización en $\{0 \ 0 \ 1\}$.

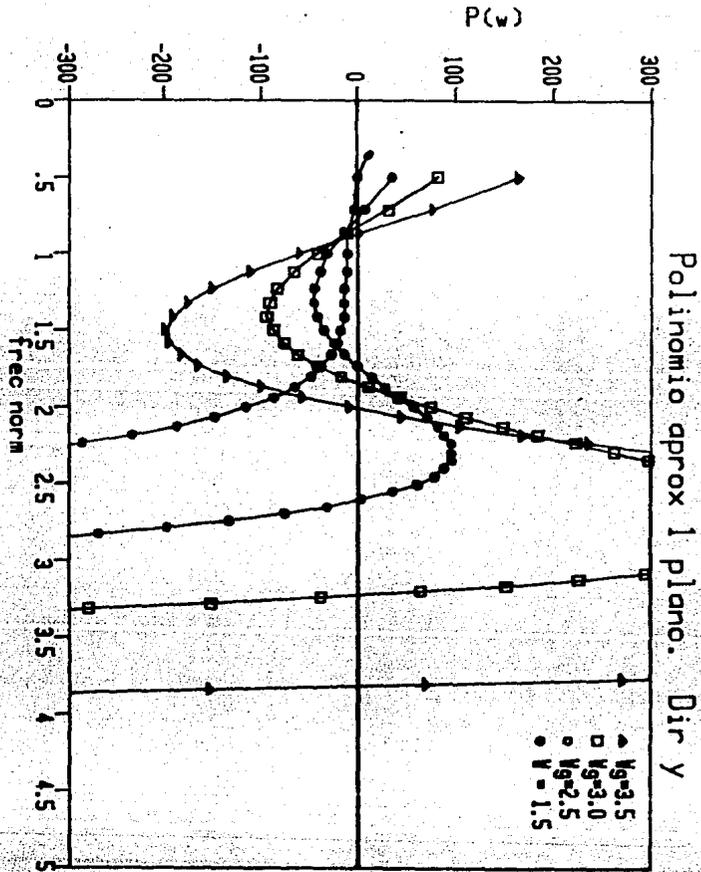


Figura 4.17 - Gráfica del polinomio (4.2.9) del Capítulo 4, en función de la frecuencia normalizada. En la figura vemos que el polinomio tiene tres o una raíces reales según el valor de la frecuencia de plasma W_p .

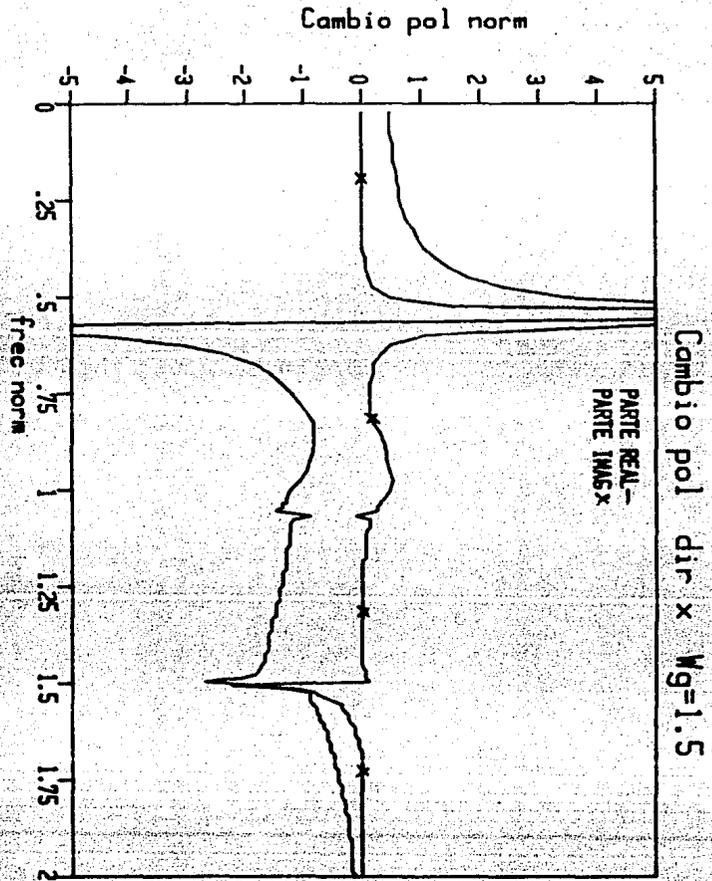


Figura 4.18 - Cambio en la polarización normalizada con $W_g=1.5$, $w_r=10$, dirección en $[1-1 0]$. Nótese que en contraste con los casos $W_g=2.5$ y 3.5 , aquí aparece sólo un máximo debido a la interacción con las imágenes, que corresponde a la única raíz real del polinomio correspondiente de la Fig 4.17.

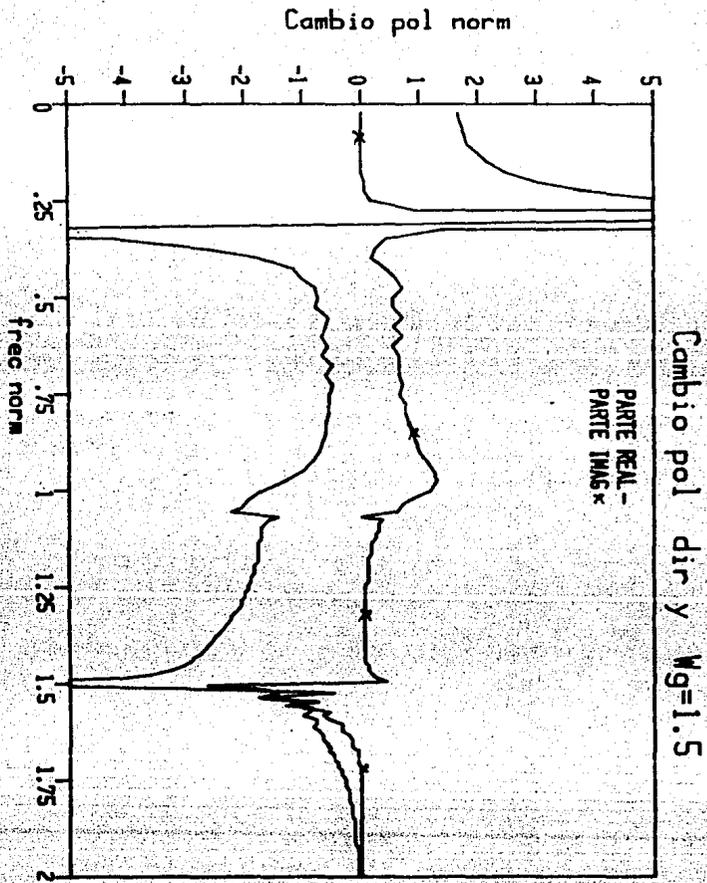


Figura 4.19 - Idem Fig 4.18, dirección en $[0\ 0\ 1]$.

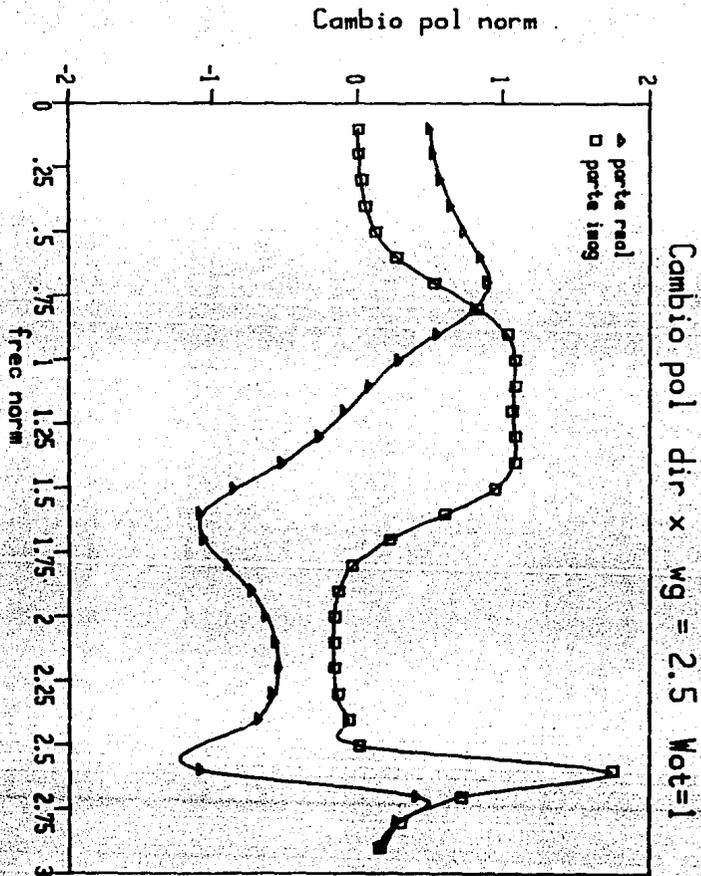


Figura 4.20 - Cambio en la polarización normalizada cuando se introduce disipación fuerte en el sistema, que corresponde a $w_r=1$. En la figura $w_g=2.5$, y la polarización es en $(1-1)$. La estructura se diluye notablemente respecto al caso de menor disipación de la Fig 4.10.

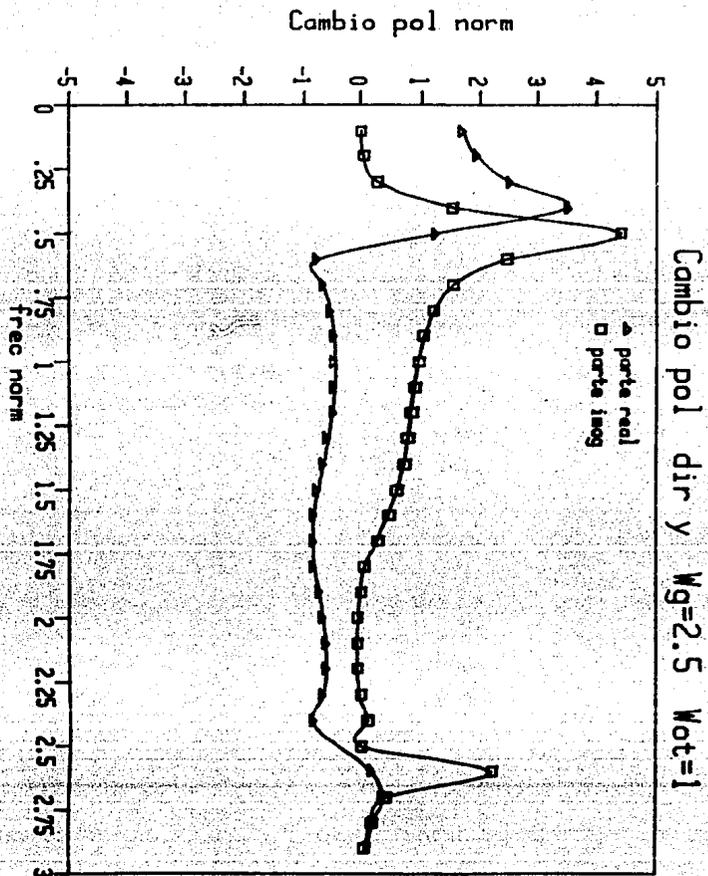


Figura 4.21 - Idem Fig 4.20, polarización en (0 0 1).

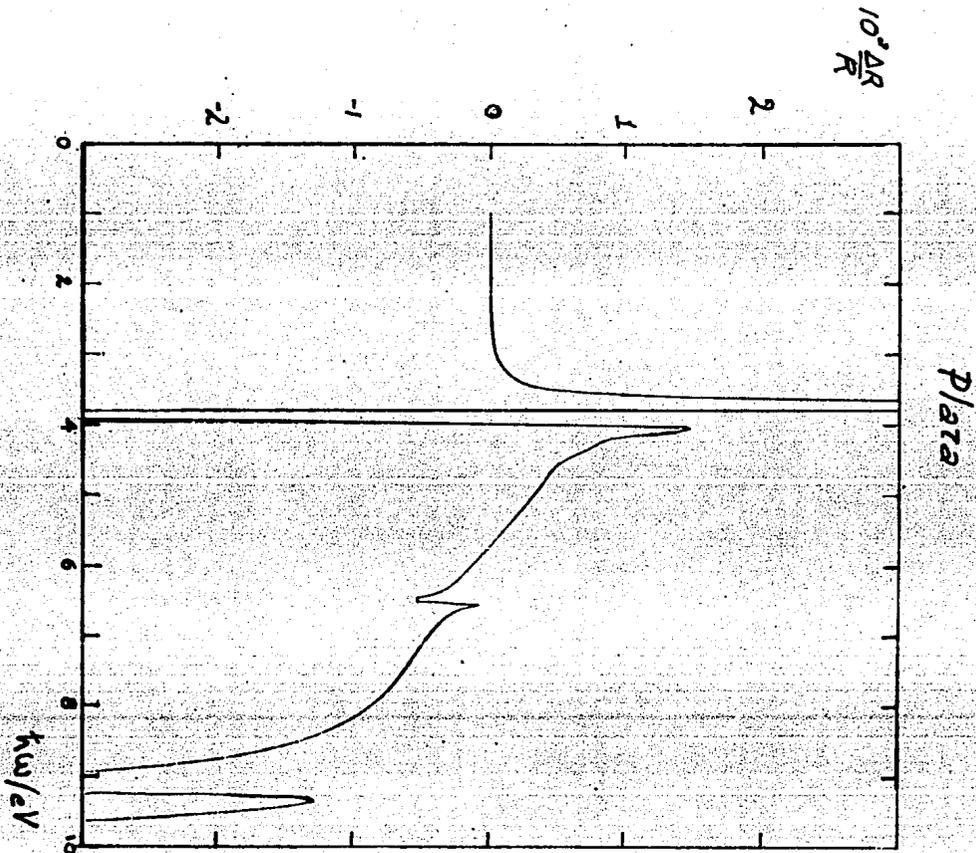


Figura 4.22 - Cálculo del cambio en la reflectancia de la Plata al rotar su cara (110) para incidencia normal. En la figura se muestra la diferencia entre tener el vector eléctrico incidente en [001] y tenerlo en [1-1 0], normalizado todo respecto a la reflectancia total, que aquí se toma como el valor dado por las ecuaciones de Fresnel. La frontera del gas se toma a media distancia interplanar a la izquierda del primer plano cristalino.

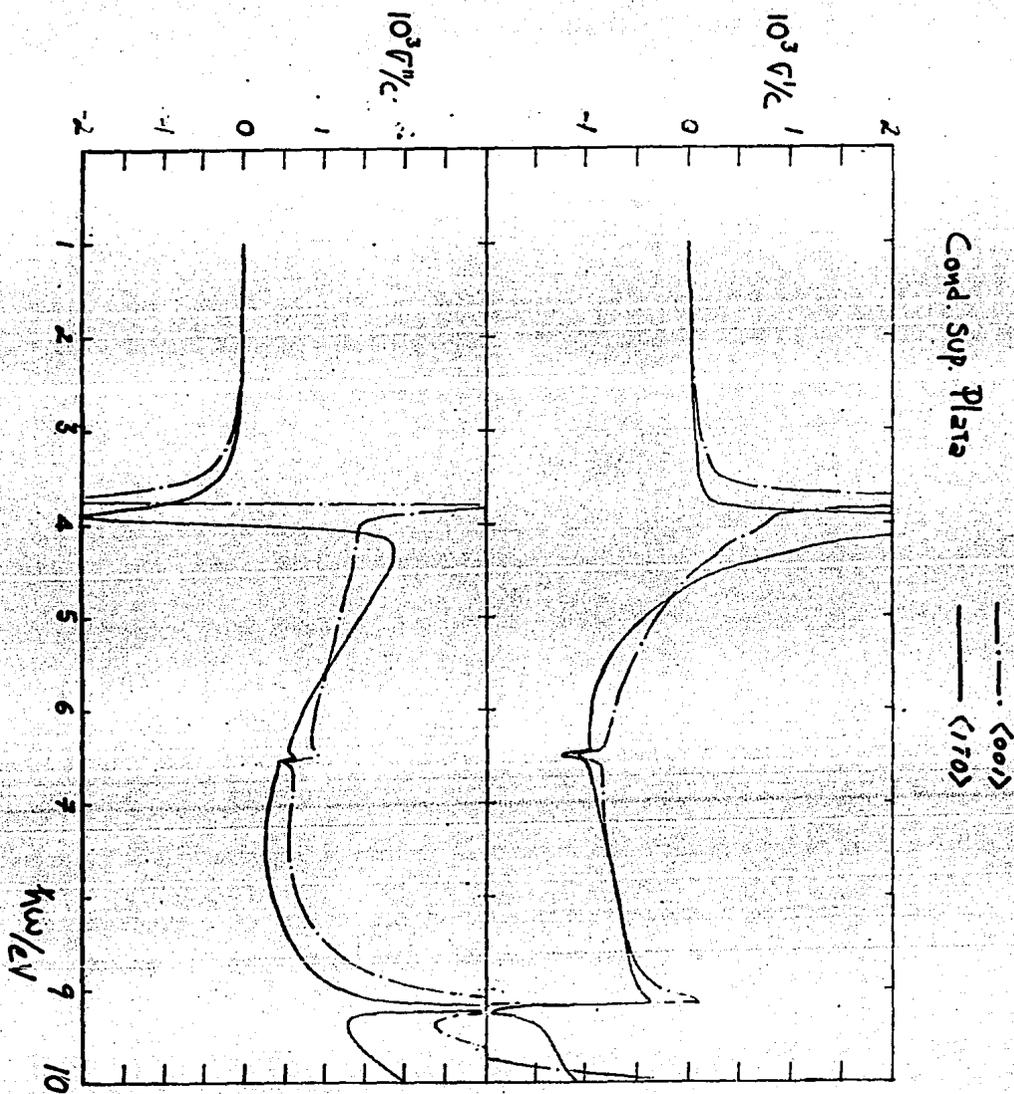


Figura 4.23 - Conductividad superficial de la Cara (110) de la Plata, normalizada con la velocidad de la luz. En la figura se muestra la parte real e imaginaria correspondiente a los caso vector eléctrico en $[-1-1-0]$ y en $[001]$, siendo los parámetros los mismos que los de la Fig 4.22

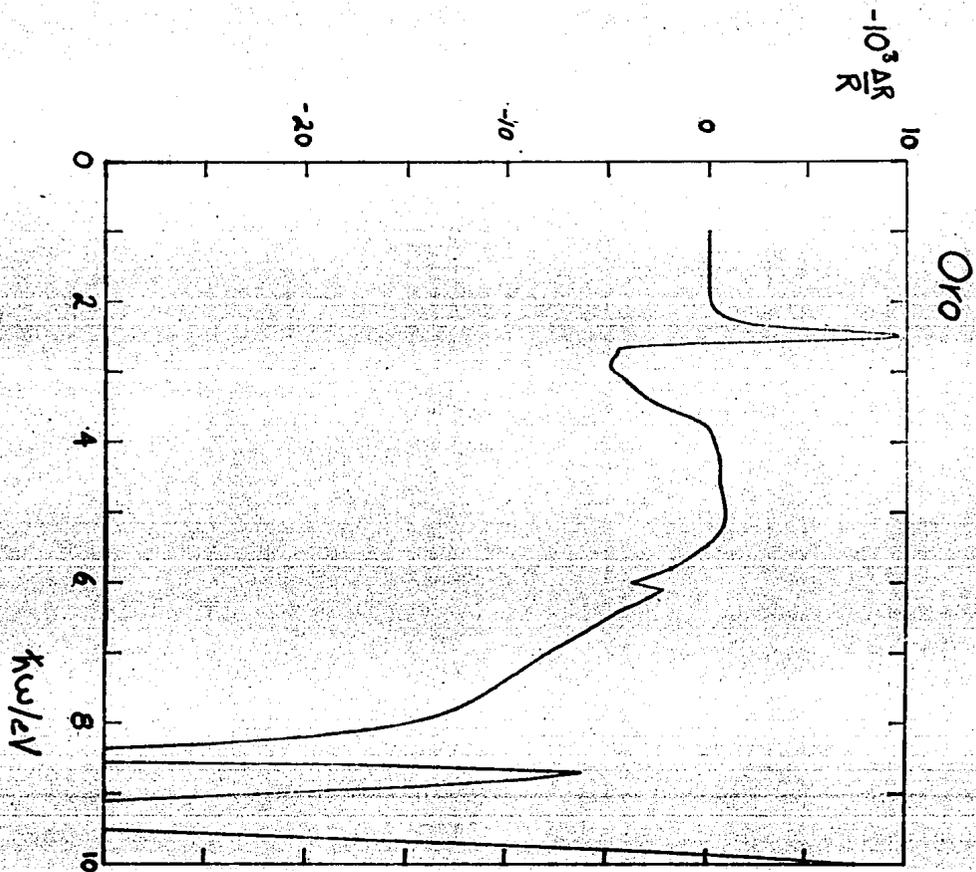


Figura 4.24 - Idem Fig 4.22, pero usando los valores correspondientes al Oro.

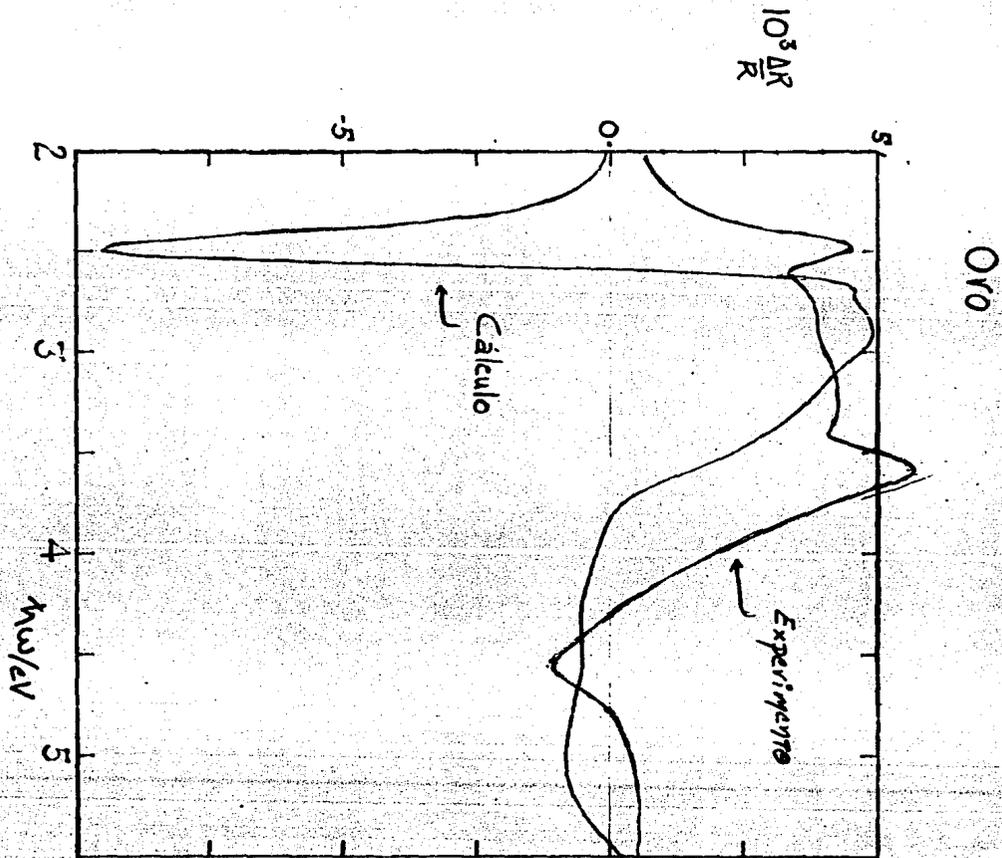


Figura 4.25 - Detalle de la Fig 4.24 para el cambio en la reflectancia del Oro, comparando el cálculo con los resultados experimentales.

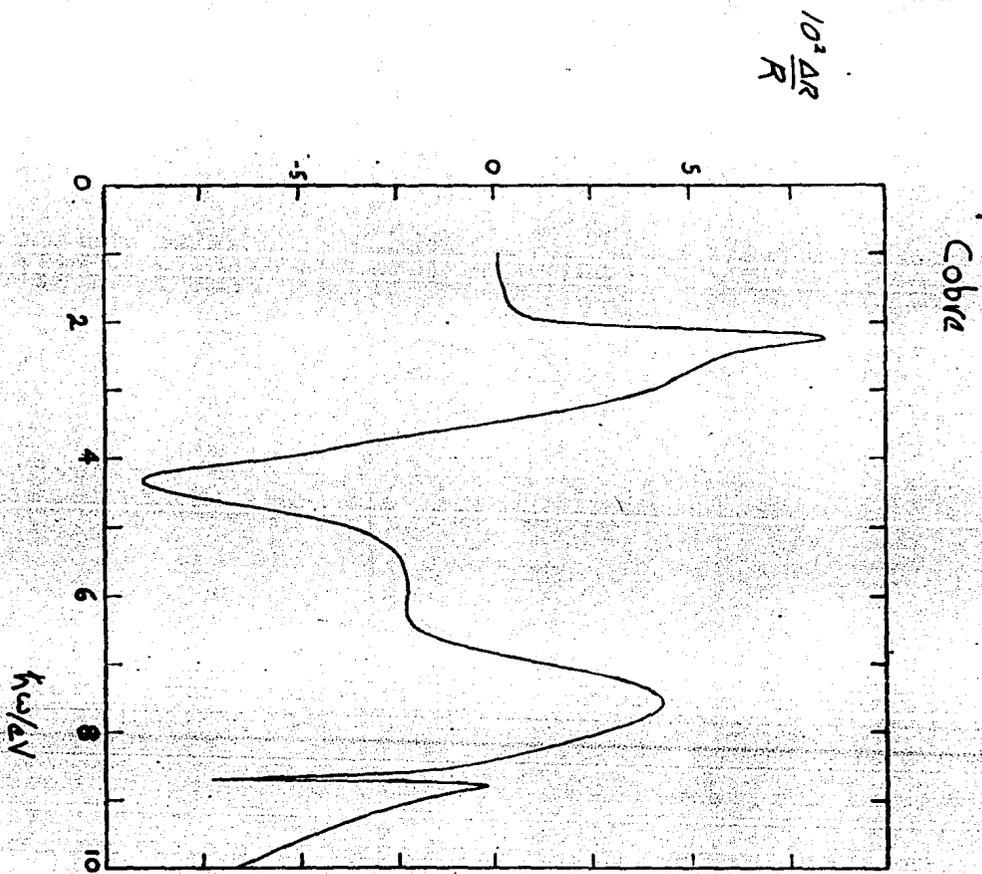


Figura 4.26 - Idem Fig 4.22, pero usando valores correspondientes al Cobre.

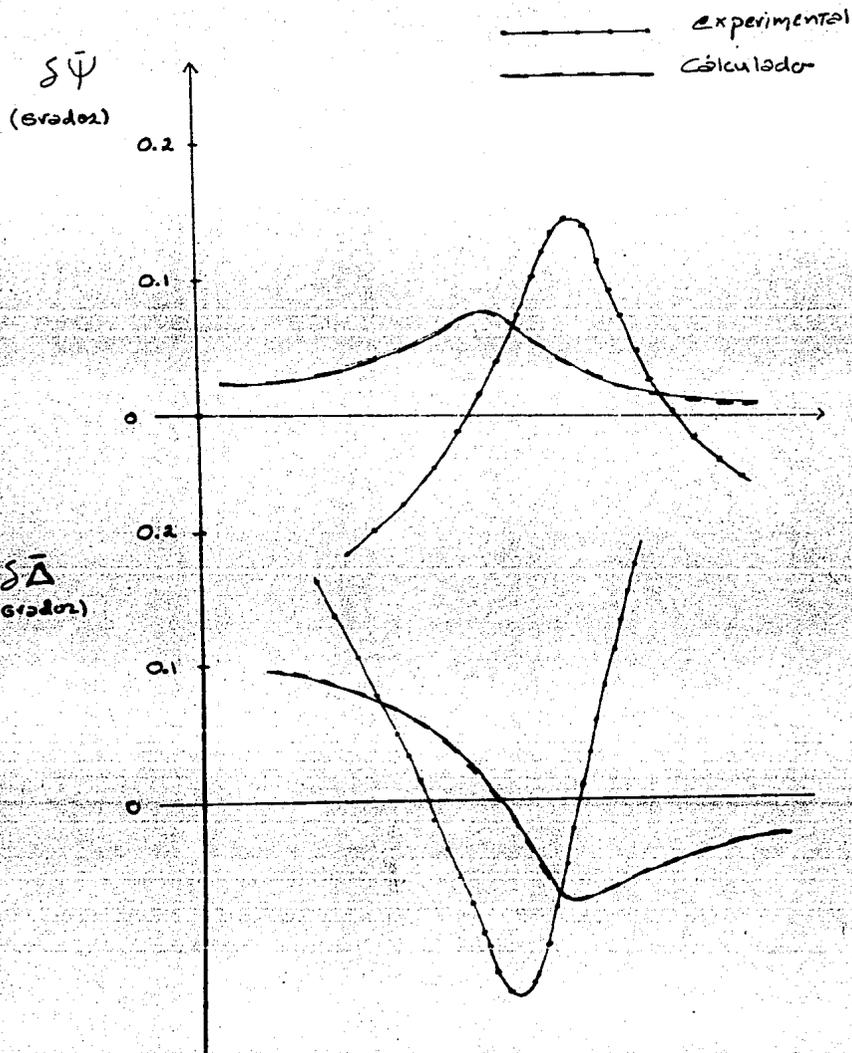


Figura 4.27 - Usando los mismo parámetros utilizados para la Cobre en la Fig 4.26, se calculó el cambio en los coeficiente elipsométricos en función de la frecuencia como resultado de rotar la cara (110). En ambos casos los coeficientes están normalizados a su valor de Fresnel, y se comparan los cálculos con resultados experimentales

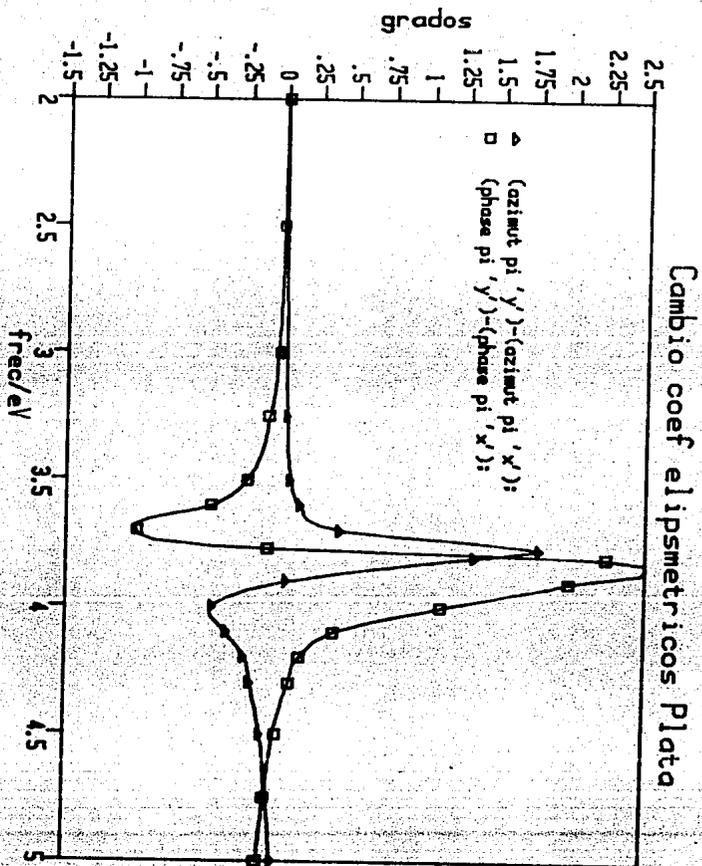


Figura 4.28 - Idem Fig 4.27 pero usando parámetros correspondientes a la Plata.

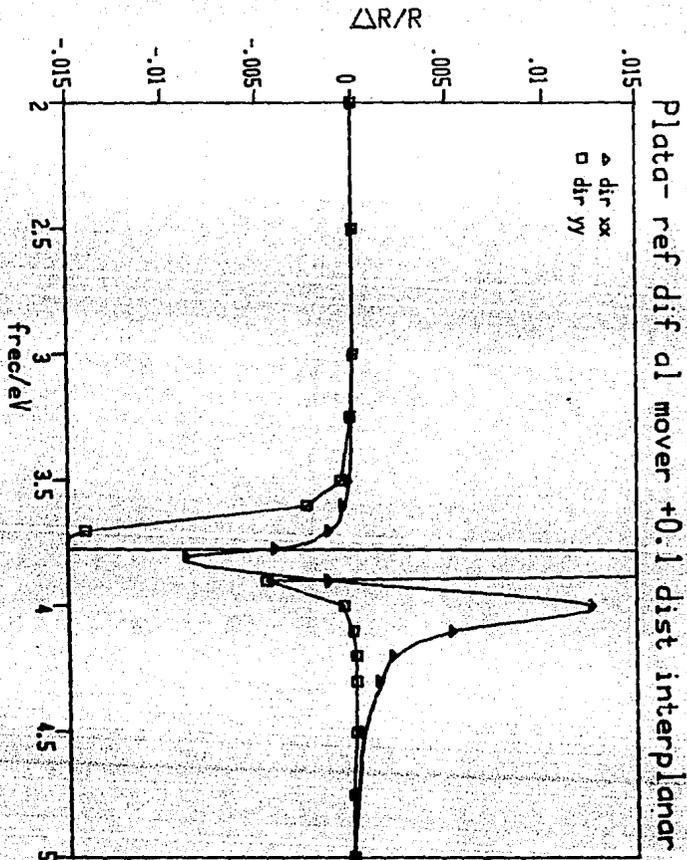


Figura 4.29 - Cambio en la reflectancia al mover la frontera del gas de electrones 0.1 de distancia interplanar a la izquierda de su posición base (media distancia interplanar). En la figura mostramos el cálculo en ambas direcciones cristalográficas [1-1 0] y [001].

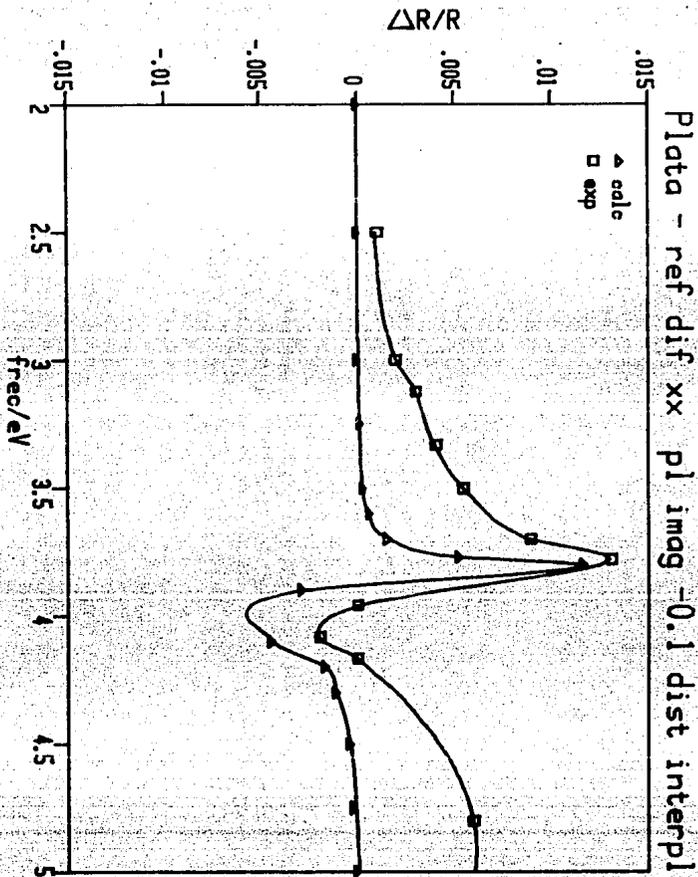


Figura 4.30 - Cambio en la reflectancia de la Plata al mover la frontera del gas de electrones 0.1 de distancia interplanar a la derecha de su posición base, comparando el cálculo con los resultados de un experimento de electroreflectancia en Plata con superficie paralela a su cara (110). El desplazamiento de la posición de la frontera debe tomarse como un parámetro ajustable, y 0.1 de distancia interplanar da el "mejor" ajuste a la curva experimental.

REFERENCIAS.

- 1) P.J. Feibelman "Surface electromagnetic fields", Sandia Nat. Lab.-5151, Albuquerque, N.M., 87185.
- 2) J.D. McIntyre, Surf. Sci. 37, 658, (1973).
- 3) R. Kötz y D.M. Kolb, Surf. Sci. 64, 96, (1977).
- 4) D.W. Lynch, Surf. sci. 103, 289, (1981).
- 5) L.J. Hanekamp et al., Surf. Sci. 118, 1, (1982).
- 6) F.H.P.M. Habraken, G.A. Bootsma. Surf. Sci. 87, (1979).
- 7) H. Raether, "Excitation of Plasmons and interband transitions by electrons", 'Springer tracts on modern Physics', Vol 88, Springer Verlag, Berlin, (1980).
- 8) J.D. Jackson "Classical Electrodynamics", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1975).
- 9) P.F. Robusto, R. Brauntein, Phys. Stat. Sol. B 107, 443, (1981).
- 10) R. Kötz, D.M. Kolb, Z. Physik Chemie Neue Folge 112, 69, (1978).
- 11) R. Fuchs y K.L. Kliewer, Phys. Rev. 185, 905, (1968).
- 12) P.J. Feibelman, Phys. Rev. B 14, 762, (1976).
- 13) P.J. Feibelman et al. Phys. Rev. B 10, 5077, (1974).
J. Harris, A. Griffin, Phys. Rev. B 19, 4935, (1979).
- 14) A.L. Fetter, Annals of physics 81, 367, (1973).
- 15) J.D.E. McIntyre y D.E. Aspnes, Surf. Sci. 24, 417 (1971).
- 16) W.L. Mochán, R. Fuchs, R.G. Barrera. Phys. Rev. B 27 771, (1983).
- 17) W.L. Mochán, R.G. Barrera, Phys. Rev. Lett. 55, 1192 (1985).
- 18) W.L. Mochán, R.G. Barrera - No publicado.
- 19) W.L. Mochán, R.G. Barrera, Phys. Rev. Lett. 58, 2221. (1986).
- 20) T.E. Furtak and D.W. Lynch, Phys. Rev. Lett. 35, 960. (1975).

- 21) R.Kötz, H.J.Lewerenz, Surf. Sci. 78, L233, (1978).
- 22) K.M.Ho, B.N.Harmon y S.H.liu, Phys. Rev. Lett. 44, 1531, (1980).
- 23) W.L.Mochán. Tesis Doctoral, U.N.A.M., Mexico D.F, (1983).
- 24) A.Williams. "Electronics", D.Van Nostrand Co., N.Y., (1953).
- 25) Born and Wolf, "Principles of optics", 4th edition, Pergamon Press, London, (1970).
- 26) R.G.Barrera, A.Bagchi, Phys. Rev. B 23, 1612, (1981).
- 27) P.Halevi, "The optics of metals: an introduction", Rev. Mex. de Fis. vol. 27, No. 1, (1980).
- 28) R.Courant "introducción al cálculo y al análisis matemático", ed. Limusa, México, (1979).
- 30) B.R.A.Nijboer y F.W.De Wette, Physica XXIV, 422, (1958).
- 31) A.P.Lehnen y L.W.Bruchs, Physica 100 A, 215, (1980).
- 32) J.P.McKelvey. 'Física del estado sólido y semiconductores' Ed. Limusa, México, (1976).
- 33) J.H.Weaver et. al. 'Optical properties of metals II', internal report, Desy F41 HasyLab 81/05, (1981).
- 34) R.Kötz, B.E.Hayden, Surf.Sci. 132, 374, (1983).
- 35) R.Kötz, D.M.Kolb, F.Forstmann, Surf.Sci. 91, 489, (1979).
- 36) A.Tadjeddine et. al., Surf.Sci.101, 277, (1980).
- 37) C.G.Granquist, AIP conference Pceedings 40.
- 38) W.Boeck, D.M.Kolb, Surf.Sci. 118, 613, (1982).
- 39) R.Koffman et.al., Surf.Sci.101, 231, (1980).
- 40) D.E.Aspnes, Comunicación personal.
- 41) F.H.P.M.Habraken et.al., Surf.Sci. 96, 482, (1980).
- 42) R.Landauer, "Electrical conductivity in inhomogeneous media", from 'Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media', J.C.Garlan-Tanner editor, Ohio State Univ.