

00382
3
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ESPECTROSCOPIA DE PERDIDA DE ENERGIA
DE ELECTRONES EN MEDIOS INHOMOGENEOS**

TESIS

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

PRESENTA

CARLOS IGNACIO MENDOZA RUIZ

DIRECTORES DE TESIS:

DR. RUBEN GERARDO BARRERA PEREZ

DR. RONALD FUCHS

MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

270875



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

Dedico esta tesis a la memoria de mi padre,
a mi madre,
a mi hermana
y a mis sobrinos Rafael y Rogelio.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer muy especialmente a mis asesores de tesis, los Drs. Rubén G. Barrera y Ronald Fuchs, por su orientación y apoyo para la elaboración de este trabajo.

A los miembros de mi comité tutorial: Drs. Rafael Barrio y Julia Tagüeña, así como a los demás miembros del jurado: Drs. Luis Mochán, Víctor Romero, Guillermo Ramírez y Cecilia Noguez, quienes contribuyeron a mejorar este trabajo con sus acertadas críticas y sugerencias.

Al Fis. Alejandro Mendoza por su ejemplo, a Laura Alvarez por su grata compañía, a mis amigos del Instituto de Física: Pilar, Héctor, Mónica, David, Sandra y Armando y a mis amigos del grupo de Propiedades Físicas de Sistemas Inhomogéneos: Carlos, Sara, Heriberto, Herminio, Iván y Foco.

Deseo agradecer a la M. en C. Pilar Ovalle quien leyó parte del manuscrito y me hizo valiosos comentarios y correcciones, a los Drs. José Manuel Hernández y Héctor Murrieta por su ayuda en el proceso de digitalización de imágenes. Gracias también al Instituto de Física de la UNAM por ofrecerme las condiciones necesarias para realizar mis investigaciones.

Parte de este trabajo se desarrolló en el Laboratorio Cavendish de la Universidad de Cambridge (University of Cambridge) en Inglaterra, gracias a la hospitalidad del Prof. Archibald Howie F. R. S. y demás miembros del grupo de Física Microestructural. También agradezco la hospitalidad de la Universidad Estatal de Iowa (Iowa State University) en los E. U. A. donde desarrollé otra parte del trabajo de investigación cuyos resultados presento aquí.

A los amigos que lograron que mi estancia en Inglaterra fuera aún más enriquecedora, en particular a Myriam Altamirano y Rohit Darji.

Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo económico de las siguientes instituciones: Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) a través de una beca de maestría y doctorado y a la Dirección General de Intercambio Académico (DGIA) y Fundación UNAM A. C. a través del programa de Becas Reconocimiento a Estudiantes Distinguidos de la UNAM para Estancias de Estudio en el Extranjero. En el caso de la DGIA reconozco su trato amable, eficiencia y disposición para facilitar lo más posible los trámites burocráticos necesarios para conseguir una beca.

Índice General

Resumen	1
Abstract	3
Introducción	5
1 Espectro de pérdida de energía de electrones (EELS)	9
1.1 Interacción de electrones con un sólido	9
1.2 El espectro de pérdida de energía electrónica	10
1.3 Comparación con otras técnicas analíticas	12
2 Pérdida de energía de electrones en un sistema infinito de esferas	15
2.1 Pérdida de energía de electrones en un sistema inhomogéneo	16
2.2 Probabilidad de pérdida de energía electrónica	18
2.3 Formalismo básico para encontrar $\epsilon^{-1}(k, \omega)$	19
2.4 Resultados numéricos	25
2.4.1 Esferas de aluminio en vacío	27
2.4.2 Esferas de aluminio en AlF_3	28
2.5 Conclusiones	30
3 Sistemas inhomogéneos en un semiespacio: Aproximación de medio efectivo	31
3.1 Función de respuesta superficial $g(Q, \omega)$	31
3.2 Probabilidad de pérdida de energía	33
3.3 Modelos	35
3.3.1 Límite local	35
3.3.2 Modelo de barrera infinita semiclásica (SCIB)	37
3.3.3 Modelo de SCIB modificado	42
3.4 Conclusiones	50
4 Sistemas inhomogéneos en una placa: Caso ordenado	53
4.1 Formalismo	53
4.2 Teoría de Maxwell Garnett	60

4.3	Resultados para una red ordenada de esferas	65
4.3.1	Monocapa de esferas	65
4.3.2	Multicapa de esferas	71
4.4	Conclusiones	75
5	Bibliografía	77
5.1	Formalismo	77
5.2	Algoritmo de desorden	79
5.3	Cálculo numérico	80
5.3.1	Método recursivo	81
5.4	Resultados	85
5.4.1	Esferas de aluminio en vacío	85
5.4.2	Esferas de aluminio en AlF_3	88
5.5	Bibliografía	91
	Discusión y Conclusiones	93
	Apéndice A: Localización e intensidad del modo efectivo	99
	Apéndice B: Función de respuesta superficial	101
	Apéndice C: Regla de suma para la densidad espectral	107
	Apéndice D: Sumas de red	109
	Apéndice E: Método de Ewald para calcular sumas de red	111
	Apéndice F: Esferas inmersas en una matriz dieléctrica	119
	Bibliografía	123

RESUMEN

En este trabajo investigamos teóricamente el problema de la pérdida de energía de electrones en medios inhomogéneos. En primer lugar desarrollamos una teoría de medio efectivo para calcular la pérdida de energía de electrones que viajan paralelamente a la superficie de un sistema semi-infinito de esferas. Esta pérdida de energía se escribe en términos de una función de respuesta superficial que se calcula a partir de la respuesta dieléctrica efectiva del sistema infinito. Encontramos que es necesario tratar correctamente la distribución de esferas cerca de la superficie para obtener resultados con sentido físico. En segundo lugar desarrollamos un formalismo en el que la función de respuesta superficial se expresa en términos de una representación espectral cuyos polos y pesos se determinan a través de los eigenvalores y eigenvectores de una matriz de interacción. Dicha matriz toma en cuenta la interacción electromagnética cuasies-tática entre las esferas, a un orden multipolar arbitrario. Este formalismo permitió tratar el caso en que las esferas se encuentran confinadas en una región del espacio en forma de placa. Aplicamos esta teoría a un arreglo ordenado de esferas de aluminio en vacío así como a una distribución desordenada de esferas. Para este último caso se utilizó un procedimiento recursivo, computacionalmente eficiente, para calcular la función de respuesta superficial.

ABSTRACT

We investigate theoretically the energy loss of electrons in inhomogeneous media. First, we develop an effective medium theory for the calculation of the energy loss of electrons traveling parallel to the surface of a semi-infinite system of spheres. This energy loss is given in terms of a surface response function which is then calculated using the effective dielectric response of the infinite system. We find that a correct treatment of the distribution of the spheres near the surface is necessary in order to get meaningful results. Secondly, we develop a formalism in which the surface response function is expressed as a spectral representation whose poles and weights are determined through the eigenvalues and eigenvectors of an interaction matrix. The matrix takes account of the quasistatic electromagnetic interaction between the spheres to an arbitrary multipolar order. This formalism allows us to treat the case in which the spheres are located in a slab-shaped region of space. We apply the theory to an ordered array of aluminum spheres in vacuum and also to a disordered distribution of spheres. For this case, we use a computationally efficient recursive procedure in order to calculate the surface response function.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos han adquirido importancia en los últimos años ya que al ser materiales avanzados que se pueden construir con características físicas predeterminadas, su potencial para aplicaciones tecnológicas es enorme. Debido a esto existe la necesidad de caracterizarlos de manera adecuada.

Existen muchas técnicas para caracterizar las propiedades físicas y químicas de los sólidos, entre otras, podemos mencionar las técnicas de rayos X y las espectroscopías Auger y Raman. Sin embargo, mediante la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) se puede obtener información estructural de un espécimen delgado con una resolución que no es posible conseguir mediante el uso de otras técnicas [1]. Se puede utilizar, por ejemplo, para caracterizar interfaces que se encuentren muy profundamente inmersas en una muestra, para identificar las trazas de elementos en especímenes biológicos o para formar mapas químicos de escala nanométrica en muestras sólidas. Incluso se puede utilizar para “observar” filas individuales de átomos en un cristal e identificar el tipo de átomos y sus estados de ligadura [2].

Con el advenimiento del microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM), la posibilidad de utilizar los electrones de alta energía producidos en su interior para realizar experimentos de EELS ha renovado el interés en esta técnica y recientemente se ha empleado para analizar medios compuestos con interfaces y partículas pequeñas [3]-[7]. Algunos de estos experimentos [6], [7] sugieren la presencia de partículas de forma aproximadamente esférica en muestras de medios por lo demás homogéneos. En otros se muestra la posibilidad de producir agujeros de dimensiones nanométricas en materiales inorgánicos utilizando el STEM para posteriormente hacer pasar el haz de electrones por dichos agujeros [8]-[10]. Recientemente, se ha explotado la habilidad del haz de electrones en un STEM para dañar de forma controlada ciertos materiales, entre otros alúmina y varios halogenuros inorgánicos, para producir materiales que se podrían usar como resistores [7].

La posibilidad de usar experimentos de EELS como herramienta para hacer análisis microestructural de sistemas inhomogéneos requiere de teorías confiables para interpretar cualitativa y cuantitativamente los datos experimentales en términos de las excitaciones inducidas por los electrones en las muestras. Por ejemplo, un estudio detallado de las excitaciones de valencia por medio de EELS puede proporcionar información substancial acerca de la estructura de las bandas de valencia en un sólido con determinada forma geométrica. El electrón incidente puede producir también oscilaciones de carga en la superficie de un material. La forma geométrica del material determina los modos de resonancia de estas oscilaciones de carga superficial. Por lo tanto, un entendimiento preciso de estas excitaciones superficiales es importante para controlar y optimizar muchas propiedades electrónicas de superficie. Esto resulta de vital importancia en los materiales con estructuras de tamaño nanométrico en donde la fracción de átomos que se encuentran localizados en las superficies o en las interfaces es grande. Estas son algunas de las razones por las que se ha invertido

un gran esfuerzo en desarrollar teorías fundamentales que ayuden a interpretar los experimentos de EELS [3]-[22].

La teoría dieléctrica clásica se ha empleado para estudiar las pérdidas de energía observadas en STEM en sistemas de geometría diversa. Sin embargo, los que han despertado mayor interés son aquellos sistemas que presentan superficies planas [23], [24] y [25] y los de partículas esféricas. En este último caso, se han desarrollado teorías que describen la pérdida de energía de un electrón que pasa a una distancia arbitraria de una esfera aislada [26] y [27]. Estos trabajos muestran la importancia de considerar todos los términos multipolares, en el cálculo de los campos inducidos en la esfera, para obtener resultados que correspondan a la respuesta real. Para un sistema desordenado de esferas, las teorías de medio efectivo que se usan comúnmente en el estudio de espectros ópticos, no resultan muy exitosas para explicar las características más importantes de los espectros de transmisión de electrones. Recientemente [11], se mostró que la principal deficiencia de las teorías de medio efectivo tradicionales consiste en que no toman en cuenta la no localidad espacial en la respuesta dieléctrica del sistema, la cual resulta de gran relevancia en este tipo de experimentos.

En este trabajo estamos interesados en calcular los espectros que se obtendrían empleando la técnica de EELS de alta energía, en una muestra consistente de un sistema de esferas sumergidas en una matriz homogénea. En particular, nos interesa el caso en el que los electrones producidos en el microscopio no atraviesan la muestra, sino que viajan en forma paralela a su superficie. Esta configuración tiene la ventaja, respecto a los experimentos de transmisión, de minimizar los daños producidos a la muestra al pasar el haz de electrones. Se ha realizado el cálculo de la probabilidad de pérdida de energía de electrones para esta configuración experimental en el caso de un sistema ordenado de esferas inmersas en vacío [28]. Este formalismo se basa en descomponer los campos electromagnéticos en una base transversal y se calculan los coeficientes de reflexión del semiespacio usando una técnica numérica de elemento finito. La pérdida de energía del electrón incidente se calcula en términos de estos coeficientes. Sin embargo, los resultados de este cálculo son cuestionables y difícilmente se puede extender para tratar el caso de esferas desordenadas y la inclusión de una matriz.

A diferencia de la teoría mencionada, en nuestro trabajo consideramos sistemas en los que las esferas pueden estar ordenadas o no. Así mismo, tratamos el problema de cómo incluir en el cálculo la presencia de una matriz homogénea semi-infinita.

Recurrimos a dos métodos distintos para calcular espectros de EELS para la configuración experimental descrita. En un caso se utiliza una aproximación de medio efectivo y en el otro encontramos una solución formal exacta para la función de respuesta superficial del sistema a partir de la cual se calcula el espectro de pérdida de energía. La principal aproximación que utilizamos en nuestros cálculos consiste en ignorar los efectos del retardo electromagnético.

El trabajo está organizado de la siguiente forma: En el Capítulo 1 explicamos brevemente los mecanismos de interacción que se presentan cuando un electrón incide

sobre un sólido. En el Capítulo 2 mostramos un formalismo desarrollado recientemente para calcular la pérdida de energía de electrones que atraviesan un medio inhomogéneo consistente en un sistema infinito de esferas sumergidas al azar en una matriz homogénea [11]. Este formalismo consiste en encontrar una función dieléctrica efectiva no local para el sistema inhomogéneo en términos de la cual se puede obtener la pérdida de energía.

Posteriormente, en el Capítulo 3 utilizamos esta función dieléctrica efectiva como punto de partida para resolver el caso de un sistema de esferas distribuidas al azar y confinadas al semiespacio $z < 0$. Para esto se escribe la función de pérdida de energía en términos de una función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$ que se calcula a partir de la función dieléctrica efectiva del sistema infinito. Ya que la respuesta del sistema en general es no local, se requiere de algún modelo para describir la superficie de la muestra. Empleamos tres modelos distintos. Los dos primeros corresponden a las versiones local y no local de un volumen truncado y el tercero incluye información acerca de la variación en la densidad de esferas cerca de la superficie del sistema.

Cabe destacar que es la primera vez que se emplea una función dieléctrica no local en el cálculo del espectro de EELS para el sistema de esferas semi-infinito. Así mismo, por primera vez se introduce, en este cálculo, la información sobre la distribución de esferas cerca de la superficie del material.

En el Capítulo 4 empleamos un formalismo más general que considera la interacción entre las esferas a un orden multipolar arbitrario y en donde escribimos la función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$ en forma de una representación espectral. Resolvemos numéricamente las ecuaciones que se obtienen con este formalismo, lo aplicamos a un sistema ordenado de esferas de aluminio (Al) confinadas a una región del espacio en forma de placa y obtenemos la respuesta del semiespacio en el límite de placas gruesas. El formalismo desarrollado en este capítulo resulta muy adecuado para la descripción de la respuesta superficial ya que no se requiere usar la función dieléctrica del medio infinito y es exacto dentro de los límites de la aproximación cuasiestática. La representación espectral de $g(\mathbf{Q}, \omega)$ para el presente sistema, así como los resultados obtenidos en este capítulo también son originales.

En el Capítulo 5 aplicamos la teoría general desarrollada en el Capítulo 4 a un sistema desordenado de esferas localizadas, nuevamente, en una placa. Para esto empleamos un método recursivo [29]-[31], numéricamente eficiente, que permite obtener la función de respuesta superficial en forma de fracción continuada. Calculamos espectros para esferas de Al inmersas en vacío y los comparamos con los obtenidos usando la teoría desarrollada en el Capítulo 3. También consideramos el caso de esferas de Al inmersas en fluoruro de aluminio (AlF_3). En este último caso comparamos los resultados con experimentos realizados en sistemas similares [7]. El empleo del método recursivo en este tipo de sistemas es un procedimiento novedoso que resulta muy conveniente ya que permite realizar simulaciones numéricas con un mayor número de partículas y ordenes multipolares que las que se consiguen utilizando los procedimientos usuales de diagonalización. Finalmente, presentamos las

conclusiones del trabajo y planteamos posibles extensiones al mismo.

Algunos de los resultados y las contribuciones originales del presente trabajo, contenidas en los Capítulos 3, 4 y 5, se pueden encontrar en las Refs. [32]-[36].

Capítulo 1

ESPECTRO DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES (EELS)

En este trabajo nos va a interesar la aplicación de la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) para obtener información estructural de medios compuestos. Para entender cómo es que podemos obtener esta información es necesario estudiar primero el tipo de interacciones que se pueden presentar al incidir un electrón sobre un sólido.

1.1 Interacción de electrones con un sólido

Cuando un electrón penetra en un sólido, interactúa con los átomos que lo forman mediante fuerzas electrostáticas. Como resultado de estas fuerzas, el electrón puede ser dispersado cambiando su momento y en muchos casos transfiere una considerable cantidad de energía a la muestra.

Si el electrón pasa cerca de un núcleo, la interacción Coulombiana entre ellos puede producir un gran cambio en la dirección de movimiento del electrón conduciendo en ocasiones a desviaciones mayores a 90° . El electrón transfiere muy poca energía al núcleo el cual permanece prácticamente estacionario debido a su mayor masa. A este tipo de dispersión se le conoce como *dispersión elástica*. Sin embargo, la mayoría de los electrones viajan lejos del núcleo, donde el campo eléctrico producido por éste es más débil, como resultado de la ley del inverso del cuadrado de la distancia y a que es apantallado por los electrones orbitales. Por lo tanto, al ser más débil la interacción con el núcleo, la mayoría de los electrones incidentes son dispersados a ángulos menores, típicamente de unos pocos grados (10-100 mrad).

También puede suceder que los electrones incidentes interactúen con los electrones atómicos que rodean al núcleo. En este caso se producen procesos inelásticos donde el electrón incidente pierde energía y cambia su trayectoria en ángulos muy pequeños (10-100 mrad). A este tipo de dispersión se le denomina *dispersión inelástica*. Algunos de estos procesos inelásticos pueden entenderse en términos de la excitación de un electrón atómico a un nivel de mayor energía. En este tipo de excitación interviene un electrón de manera individual, sin embargo, es posible que los electrones atómicos de las capas más externas se exciten de manera colectiva dando origen a una oscilación de plasma en el interior del material que tiene la forma de una

onda viajera longitudinal. En términos cuánticos, esta oscilación se puede describir como la creación de una cuasipartícula llamada plasmón de volumen, cuya energía está dada por la expresión $E_p = \hbar\omega_p$, donde \hbar es la constante de Planck y ω_p es la frecuencia de plasma, la cual es proporcional a la raíz cuadrada de la densidad de electrones de valencia. Para la mayoría de los sólidos, E_p cae en el intervalo de 5 a 40 eV. Además de los plasmones de volumen, un electrón puede crear plasmones de superficie los cuales se encuentran localizados, como su nombre lo indica, en la superficie del material.

Así pues, la excitación de plasmones y la de electrones individuales son dos formas posibles de dispersión inelástica. Para materiales en los cuales los electrones de valencia se comportan como partículas libres (p. ej.: los metales alcalinos), la generación de plasmones es la respuesta predominante. En otros casos (p. ej.: las tierras raras), prácticamente no se excitan plasmones. La mayoría de los materiales caen entre estos dos extremos.

1.2 El espectro de pérdida de energía electrónica

Los procesos de dispersión inelástica se pueden estudiar directamente mediante una espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS). Para esto, se dirige un haz de electrones que incide sobre una muestra del material dando lugar a procesos de excitación inelástica, cada uno de los cuales se traduce en una pérdida de energía de los electrones incidentes. Debido a que los electrones contenidos en el rayo siguen diferentes trayectorias con distancias aleatorias respecto a un átomo en particular, las pérdidas de energía forman una distribución continua, es decir, se forma un espectro continuo característico del material.

La energía cinética de los electrones del rayo incidente es importante cuando se trata de realizar experimentos de EELS. Si los electrones han sido acelerados a sólo unos cuantos cientos de eV interactúan tan fuertemente con los átomos que penetran aproximadamente sólo una capa por debajo de la superficie de la muestra sólida antes de ser reflejados. El análisis de la energía de estos electrones reflejados forman la base de una técnica conocida como EELS de alta resolución de energía, llamada así ya que se obtienen resoluciones de unos cuantos meV. El espectro contiene picos que indican los modos vibracionales de los átomos de la superficie.

También es posible utilizar los electrones producidos en el interior de un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM), los cuales adquieren energías cinéticas desde 10 keV hasta 10 MeV. Si la muestra que se desea estudiar es suficientemente delgada (digamos menor a $1\mu\text{m}$ de espesor), los electrones pueden penetrar completamente la muestra aunque con bastante dispersión. El rayo de electrones transmitido se conduce hacia un espectrómetro de electrones el cual separa a los electrones de acuerdo con su energía cinética y produce un espectro de pérdida de energía que muestra la intensidad dispersada como función del decremento en la energía cinética del electrón incidente. Este espectro de energía provee información

estructural así como otras propiedades físicas y químicas de la muestra. Un tipo de experimento alternativo consiste en pasar el haz de electrones paralelamente a la superficie exterior de la muestra pero permaneciendo en el exterior de ella. En este caso, como veremos más adelante, los plasmones de volumen no se excitan y se pueden estudiar únicamente las excitaciones superficiales. En este trabajo se considera con detalle este tipo de experimento en el caso en que la muestra sea un medio compuesto granular.

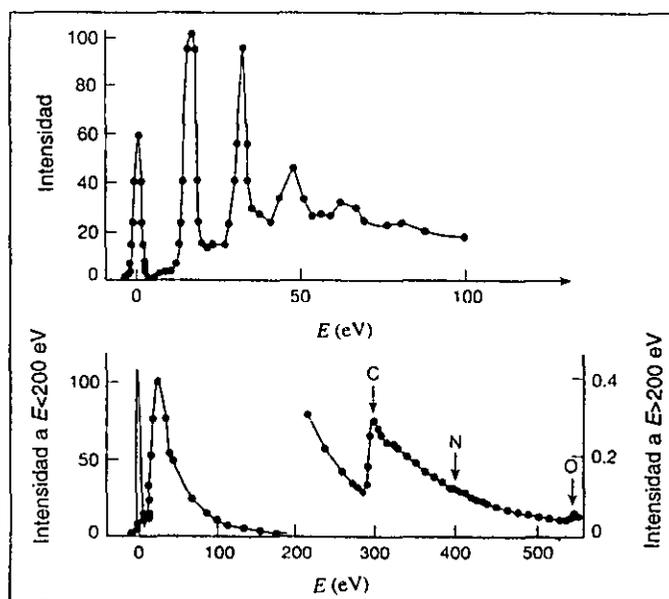


Fig. 1.1. (a) Espectro de pérdida de energía de electrones para una lámina delgada de aluminio. Se muestran picos correspondientes a la excitación de plasmones a intervalos de 16 eV. (b) Espectro de pérdida de energía de electrones para una lámina delgada de nitrocelulosa que muestra un pico correspondiente a la excitación de un plasmón a 24 eV. Este plasmón se origina de la dispersión inelástica con los electrones de valencia. Arriba de 200 eV se ven orillas de ionización con umbrales correspondientes a las energías de amarre de la capa K del carbón, nitrógeno y oxígeno.

Un espectro típico de transmisión de EELS tiene el aspecto mostrado en la Fig. 1.1. En esta figura se muestra el espectro de transmisión de EELS para una lámina delgada de aluminio (a) y nitrocelulosa (b). El pico centrado alrededor de $E = 0$ es originado por los electrones dispersados elásticamente por la muestra o que no fueron dispersados. La parte del espectro por debajo de 50 eV se conoce como región de "baja pérdida" y es producida por los electrones que interactuaron con los electrones más externos al átomo y que están débilmente ligados al núcleo. En la Fig. 1.1a, por ejemplo, se observan picos a intervalos de 16 eV, que se deben al intercambio de energía del rayo de electrones con el aluminio para producir plasmones de volumen. Son los electrones de conducción del aluminio los que al moverse colectivamente dan origen a estos plasmones.

El espectro de la nitrocelulosa (Fig. 1.1b) también muestra un pico de plasmón. Esto significa que en un material aislante como la nitrocelulosa los electrones de valencia pueden responder colectivamente en forma de una oscilación de plasma.

Para pérdidas de energía mayores ($E > 200\text{eV}$), donde el número de electrones dispersados elásticamente es mucho menor, el espectro de la nitrocelulosa muestra características típicas llamadas "bordes de ionización". Estos bordes se forman cuando los electrones de las capas más internas absorben suficiente energía del haz de electrones para excitarse a un estado superior al nivel de Fermi, E_F . El borde de ionización comienza cerca de la energía de amarre de la capa, la cual depende del tipo de capa de que se trate (K, L, etc.) y del número atómico del átomo excitado. La altura de un borde es proporcional a la concentración del elemento correspondiente. Por lo tanto, la identificación y medición de los bordes de ionización proveen una forma de identificar y cuantificar los distintos elementos químicos que componen una muestra.

1.3 Comparación con otras técnicas analíticas

Existen muchas técnicas disponibles para determinar la estructura y/o composición química de un sólido. Algunas de ellas poseen gran capacidad de resolución espacial y se enlistan en la Tabla 1.1. La elección de alguna de estas técnicas dependerá de la información que se desee obtener. Por ejemplo, la espectroscopía Auger es muy sensible a los detalles de la superficie y por lo tanto se puede usar para caracterizar las primeras monocapas de átomos. Con otras técnicas, como EELS y difracción de electrones de alta energía, se puede obtener información del bulto o (en el caso de una muestra delgada) se obtiene información integrada sobre el grueso de la muestra.

Así mismo, algunas de las técnicas son destructivas como en el caso de la espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS), lo cual puede ser una desventaja en muchos casos. Las técnicas en las que intervienen rayos de electrones se planean, frecuentemente, con la intención de ser no destructivas aunque esto no se logra por completo ya que en la dispersión inelástica de los electrones incidentes casi siempre hay daños por radiación.*

*Para una información más detallada acerca de estas técnicas véanse las Refs.[1] y [37].

Rayo Incidente	Señal Detectada	Ejemplos	Resolución (nm)
Electrón	Electrón	Microscopía electrónica (STEM)	0.2
		Difracción de electrones (SAD,CBD)	10
		Espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS)	~1
		Espectroscopía electrónica Auger (AES)	~2
	Fotón	Espectroscopía de emisión de rayos X (XES)	~10
		Catodoluminiscencia (CL)	
Ión	Ión	Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)	
		Espectrometría de masa de iones secundarios (SIMS)	50
	Fotón	Emisión de rayos X inducida por protones (PIXE)	500
Fotón	Fotón	Difracción de rayos X	100
		Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)	100
		Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF)	100
	Electrón	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	
		Espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS)	1000
	Ión	Análisis de masa por microsondas láser (LAMMA)	1000

Tabla 1.1. Tabla comparativa entre distintas técnicas de caracterización de sólidos.

Capítulo 2

PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES EN UN SISTEMA INFINITO DE ESFERAS

En años recientes se han utilizado las medidas de pérdida de energía de electrones así como la microscopía electrónica de barrido para determinar tanto las propiedades materiales como la microestructura de sistemas con interfaces y partículas pequeñas [3]-[6]. Se ha calculado el espectro de pérdida de energía de electrones que se mueven en trayectorias definidas y que atraviesan superficies y partículas de varias formas [12]-[15]. También se han estudiado geometrías más complicadas tales como esferas recubiertas [16], esferoides [17], esferas interpenetrables [18], y esferas sumergidas en superficies planas [19]. En todos estos trabajos, el cálculo de pérdida de energía se basa en encontrar la fuerza sobre el electrón, a lo largo de toda su trayectoria, producida por el campo eléctrico inducido. Sin embargo, los modelos desarrollados en todos estos trabajos no son muy adecuados en el caso de que el electrón no pase a una distancia bien definida de una partícula dada. Por ejemplo, se han hecho experimentos con electrones incidentes en una muestra de partículas coloidales de Al distribuidas al azar en una matriz homogénea de AlF_3 . Los electrones pasan a distancias al azar de las partículas de Al, así como a través del interior de las mismas. Las teorías de medio efectivo usadas comúnmente para analizar espectros ópticos no han sido muy exitosas al aplicarse a este tipo de sistemas. Por otro lado, un modelo simple desarrollado por Howie y Walsh [20] que se basa en trayectorias clásicas del electrón y que pueden pasar tanto por el interior como por el exterior de las partículas dan una mejor explicación de los datos experimentales. Este modelo incluye únicamente excitaciones dipolares superficiales y no toma en cuenta la distribución geométrica de las esferas. Fujimoto y Komaki [21] construyeron una teoría para la pérdida de energía de electrones que inciden sobre *una* esfera metálica con un parámetro de impacto r_0 , donde r_0 puede ser mayor o menor que el radio de la esfera. Los electrones en la esfera se describieron usando un modelo hidrodinámico y se tomó un promedio sobre parámetros de impacto. Encontraron picos de pérdida de energía asociados con plasmones multipolares superficiales y con plasmones de volumen.

Barrera y Fuchs [11], [22] fueron los primeros en tratar teóricamente el problema de la pérdida de energía de electrones en un sistema desordenado de partículas esféricas. Las principales dificultades que presenta este problema consisten en tomar en cuenta la interacción entre las partículas y efectuar un promedio adecuado sobre las

posiciones de las partículas. En este capítulo revisamos dicha teoría para un sistema infinito de esferas idénticas distribuidas al azar en una matriz homogénea.

2.1 Pérdida de energía de electrones en un sistema inhomogéneo

Las colisiones inelásticas que sufre un electrón al atravesar un medio se pueden describir por medio de la sección eficaz de dispersión inelástica. Uno comienza usando la aproximación de Born para tratar la dispersión inelástica de una partícula cargada rápida (el electrón incidente) por un sistema electrónico que puede ser inhomogéneo. Si la pérdida de energía del electrón incidente es $E_I - E_F = E = \hbar\omega$ y el momento transferido es $\mathbf{K}_I - \mathbf{K}_F = \mathbf{k}$, entonces la probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón sea dispersado con una pérdida de energía en el intervalo $(E, E + dE)$ y vector de onda final \mathbf{K}_F en el ángulo sólido $d\Omega$ es [38], [39]

$$\frac{dP(E, \Omega)}{dt} = \frac{1}{(2\pi\hbar^2)^2} m K_F |V_k|^2 S(\mathbf{k}, \omega) dE d\Omega, \quad (2.1)$$

donde $V_k = 4\pi e^2/k^2$ y

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \sum_n |(\hat{\rho}_{\mathbf{k}})_{n0}|^2 \delta(\omega_{n0} - \omega) \quad (2.2)$$

es el factor de estructura dinámica. En esta ecuación $\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \sum_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}$ es el operador de densidad, $(\hat{\rho}_{\mathbf{k}})_{n0}$ es el elemento de matriz del operador de densidad entre estados base exactos y estados excitados del sistema electrónico, y ω_{n0} es la frecuencia de excitación.

A continuación discutimos cómo $S(\mathbf{k}, \omega)$ se relaciona con la función dieléctrica. En un sistema electrónico inhomogéneo la transformada de Fourier de la función dieléctrica inversa depende de dos vectores de onda \mathbf{k}' , \mathbf{k}'' , ya que una sola componente de Fourier espacial $\rho^{ext}(\mathbf{k}'', \omega)$ de una densidad de carga externa con vector de onda \mathbf{k}'' puede inducir una densidad de carga total $\rho^{tot}(\mathbf{k}', \omega)$ con muchas componentes de Fourier con vectores de onda \mathbf{k}' ; es decir,

$$\rho^{tot}(\mathbf{k}', \omega) = \sum_{\mathbf{k}''} \epsilon^{-1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}'', \omega) \rho^{ext}(\mathbf{k}'', \omega). \quad (2.3)$$

Si aplicamos la teoría de respuesta lineal a este sistema electrónico, encendiendo adiabáticamente una densidad de carga externa y calculando las densidades de carga inducida y total, se encuentra una expresión formal para la función dieléctrica inversa:

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}'', \omega) = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''} - \frac{4\pi e^2}{\hbar k''^2} \sum_n \left[\frac{(\rho_{\mathbf{k}'}^*)_{n0} (\rho_{\mathbf{k}''})_{n0}^*}{\omega + \omega_{n0} + is} - \frac{(\rho_{\mathbf{k}'}^*)_{n0} (\rho_{\mathbf{k}''})_{n0}}{\omega - \omega_{n0} + is} \right], \quad (2.4)$$

donde s es una cantidad positiva pequeña [39] y $(\dots)^*$ significa que se ha tomado el complejo conjugado del elemento de matriz. Tomando la parte imaginaria de la Ec. (2.4), tenemos, para $\mathbf{k}' = \mathbf{k}'' = \mathbf{k}$ y ω positiva,

$$\begin{aligned} \text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega) &= -\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{n}} |(\rho_{\mathbf{k}})_{\mathbf{n}0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{n}0}) \\ &= -\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} S(\mathbf{k}, \omega). \end{aligned} \quad (2.5)$$

En las ecuaciones anteriores $S(\mathbf{k}, \omega)$ puede depender de la dirección del vector de onda, ya que la teoría se aplica a un sistema inhomogéneo en general. Supondremos que el sistema, aunque inhomogéneo a una escala microscópica, o mejor dicho, a una escala mesoscópica, es homogéneo e isotrópico a una escala macroscópica. Por lo tanto, tomando un promedio de ensemble adecuado sobre las posiciones de las partículas, el sistema lucirá isotrópico, de tal manera que las cantidades promediadas dependientes de \mathbf{k} dependerán únicamente de la magnitud del vector de onda $k = |\mathbf{k}|$. Denotando el promedio de ensemble como $\langle \dots \rangle$, el factor de estructura dinámico isotrópico se define como $S(k, \omega) \equiv \langle S(\mathbf{k}, \omega) \rangle$. De la Ec. (2.5) tenemos

$$S(k, \omega) = -\frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e^2} \text{Im } \varepsilon^{-1}(k, \omega), \quad (2.6)$$

donde la función dieléctrica inversa longitudinal efectiva $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$ del sistema macroscópicamente homogéneo e isotrópico está dada por

$$\begin{aligned} \varepsilon^{-1}(k, \omega) &= \langle \varepsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega) \rangle \\ &= \langle \rho^{tot}(\mathbf{k}, \omega) \rangle / \rho^{ext}(\mathbf{k}, \omega). \end{aligned} \quad (2.7)$$

La última ecuación se obtiene al tomar un solo vector de onda $\rho^{ext}(\mathbf{k}'', \omega) = \rho^{ext}(\mathbf{k}, \omega) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}''}$ en el lado derecho de la Ec. (2.3) y considerando para la densidad de carga total, en el lado izquierdo de la Ec. (2.3), una componente de Fourier $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ igual a la de la densidad de carga externa. Finalmente, tomamos un promedio de ensemble. Además, como $4\pi\rho^{ext}(\mathbf{k}, \omega) = k^2 V^{ext}(\mathbf{k}, \omega)$ y

$$\begin{aligned} 4\pi\rho^{tot}(\mathbf{k}, \omega) &= k^2 V(\mathbf{k}, \omega) \\ &= k^2 [V^{ext}(\mathbf{k}, \omega) + V^{ind}(\mathbf{k}, \omega)], \end{aligned} \quad (2.8)$$

entonces, la Ec. (2.7) se puede escribir como

$$\varepsilon^{-1}(k, \omega) = 1 + \langle V^{ind}(\mathbf{k}, \omega) \rangle / V^{ext}(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.9)$$

que es la forma que se utilizará para hacer los cálculos de $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$. Si suponemos desde el principio que tanto las esferas como la matriz tienen funciones dieléctricas locales, la dependencia en k o no localidad de $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$ se debe al tamaño finito de las esferas y a la interacción entre ellas.

2.2 Probabilidad de pérdida de energía electrónica

Sustituyendo la Ec. (2.6) en la Ec. (2.1) podemos escribir

$$\frac{dP(E, \Omega)}{dt} = \frac{mK_F e^2}{\pi^2 \hbar^3 k^2} \text{Im} [-\varepsilon^{-1}(k, \omega)] dE d\Omega. \quad (2.10)$$

Si el vector de onda \mathbf{K}_I del electrón inicial apunta en la dirección z , el vector de onda de dispersión \mathbf{k} se puede descomponer en componentes paralela y perpendicular a z : $\mathbf{k} = k_z \hat{z} + Q \hat{\rho}$. Supondremos que el ángulo de deflexión es pequeño, y que la pérdida de energía es pequeña comparada con la energía inicial. Entonces $K_I \approx K_F$, la conservación de la energía y momento dan $k_z = \omega/v_I$, donde $v_I = \hbar K_I/m$ es la rapidez inicial del electrón, y el elemento de ángulo sólido es $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta \approx 2\pi Q dQ / (K_I)^2$. La Ec. (2.10) se puede entonces escribir como

$$\frac{dP(E, \Omega)}{dt} = \frac{2e^2}{\pi \hbar^2 v_I} \text{Im} [-\varepsilon^{-1}(k, \omega)] \frac{Q dQ dE}{k^2}, \quad (2.11)$$

con $k^2 = Q^2 + (\omega/v_I)^2$.

Queremos encontrar la probabilidad de pérdida de energía por unidad de camino recorrido y por unidad de energía, para una dispersión con pérdida de energía E :

$$F(E) = \frac{d^2 P(E)}{dl dE} = \left(a_0 \frac{m_0 v_I^2}{2} \right)^{-1} \Xi(E), \quad (2.12)$$

donde

$$\Xi(E) = \frac{1}{\pi} \int_0^{Q_c} \frac{Q dQ}{k^2} \text{Im} [-\varepsilon^{-1}(k, \omega)]. \quad (2.13)$$

Aquí a_0 es el radio de Bohr, m_0 es la masa en reposo del electrón y Q_c es un vector de onda de corte que está determinado por la apertura angular del detector de pérdida de energía de electrones que se utiliza en el experimento. Alternativamente, Q_c se puede determinar por $k_c^2 = (\omega/v_f)^2 = (Q_c)^2 + (\omega/v_I)^2$, donde v_f es la velocidad de Fermi y k_c es aproximadamente el vector de onda más grande para el cual el plasmón de volumen es una excitación bien definida. $\Xi(E)$ se denomina función de probabilidad de pérdida de energía.

2.3 Formalismo básico para encontrar $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$

De acuerdo con la Ec. (2.13), si deseamos calcular la probabilidad de pérdida de energía, tenemos que encontrar $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$. Aquí presentamos únicamente los pasos principales para obtener dicha función dieléctrica inversa para el sistema que nos interesa.*

Consideremos un sistema de N esferas idénticas de radio a localizadas al azar en las posiciones \mathbf{r}_i en una caja de volumen v . Llamemos a las respuestas dieléctricas de las esferas y de la matriz $\varepsilon_1(\omega)$ y $\varepsilon_2(\omega)$, respectivamente. Apliquemos un potencial externo con una sola componente de Fourier \mathbf{k} en la dirección z :

$$V^{ext}(\mathbf{r}, t) = V^{ext}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} = V_0 e^{ikz} e^{-i\omega t}. \quad (2.14)$$

La k -ésima componente de Fourier de este potencial es $V^{ext}(k, \omega) = V_0$.

El potencial externo induce cargas en las esferas y hay multipolos asociados con la distribución de cargas en cada esfera, de tal manera que uno tiene un sistema de multipolos acoplados. El multipolo q_{lmi} en la esfera i se puede escribir como la suma de dos términos,

$$q_{lmi} = q_{lmi}^0 + q_{lmi}^1, \quad (2.15)$$

donde q_{lmi}^0 es el multipolo inducido por el potencial externo en la esfera i , y q_{lmi}^1 es el inducido (en la esfera i) por el potencial de todas las otras esferas. Como el potencial externo tiene una dependencia e^{ikz} , este induce únicamente multipolos con $m = 0$, de tal manera que se puede escribir $q_{lmi}^0 = q_{i0i}^0 = q_{li}^0$. El multipolo inducido es proporcional al campo externo V_0 :

$$q_{li}^0 = F_l V_0 e^{ikz_i}. \quad (2.16)$$

Una expresión para F_l se deduce en la Ref. [11].

El multipolo q_{lmi}^1 en la esfera i es proporcional al potencial inducido que actúa sobre esa misma esfera, y se puede escribir como

$$q_{lmi}^1 = -\frac{2l+1}{4\pi} \alpha_l V_{lmi}^1. \quad (2.17)$$

Aquí

$$\alpha_l = a^{2l+1} \frac{l/(2l+1)}{[(\varepsilon_1/\varepsilon_2) - 1]^{-1} + l/(2l+1)}, \quad (2.18)$$

*Para una derivación mas detallada vease la Ref.[11].

es la l -polarizabilidad de una esfera y V_{lmi}^1 es el coeficiente en el desarrollo en armónicos esféricos, respecto al centro de la esfera i , del potencial inducido producido por todas las otras esferas:

$$V^{1,ind}(\mathbf{r}') = \sum_{lm} V_{lmi}^1 (r')^l Y_{lm}(\theta', \varphi'), \quad (2.19)$$

donde $\mathbf{r}' = (r', \theta', \varphi') = \mathbf{r} - \mathbf{r}_i$. El coeficiente V_{lmi}^1 está determinado por los multipolos inducidos $q_{l'm'j}$ en las esferas j diferentes de i por ecuaciones de la forma

$$V_{lmi}^1 = \sum_{l'm'j} B_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j}. \quad (2.20)$$

En esta ecuación los coeficientes $B_{lmi}^{l'm'j}$ están dados por la expresión [40]

$$B_{lmi}^{l'm'j} = (-1)^{l'+m'} \frac{Y_{l+l',m-m'}^*(\theta_{ij}, \varphi_{ij})}{(R_{ij})^{l+l'+1}} \quad (2.21)$$

$$\times \left[\frac{(4\pi)^3 (l+l'+m-m')! (l+l'-m+m')!}{(2l+1)(2l'+1)(2l+2l'+1)(l+m)!(l-m)!(l'+m')!(l'-m')!} \right]^{1/2},$$

donde R_{ij} es la distancia entre las esferas i y j , y $(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ son los ángulos polar y azimutal de la esfera j respecto a la esfera i .

Combinando las Ecs. (2.15), (2.17), y (2.20), se obtiene un conjunto de ecuaciones acopladas para los multipolos de todas las esferas:

$$q_{lmi} = q_{li}^0 \delta_{m,0} - \frac{2l+1}{4\pi} \alpha_l \sum_{l'm'j} B_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j}. \quad (2.22)$$

Esta ecuación se puede resolver formalmente utilizando el método descrito en la Ref. [11]. El punto clave en la solución consiste en escribir la Ec. (2.22) en la forma

$$\sum_{l'm'j} \left[\left(\frac{1}{\epsilon_1/\epsilon_2 - 1} + \frac{l}{2l+1} \right) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ij} + h_{lmi}^{l'm'j}(k) \right] y_{l'm'j} = -\frac{(-i)^l}{4\pi} \sqrt{la^{2l+1}} R_l V_0 \delta_{m,0}, \quad (2.23)$$

donde

$$y_{lmi} = q_{lmi} \frac{(-i)^l}{\sqrt{la^{2l+1}}} e^{-ikz_i}. \quad (2.24)$$

En estas ecuaciones $h_{l'm'i}^{l'm'j}(k)$ es una matriz hermitiana real que es independiente de las propiedades del material. Expresiones para $h_{l'm'i}^{l'm'j}(k)$ y R_l se pueden encontrar en la Ref. [11]. La estructura de la Ec. (2.23) es lo que permite encontrar una solución en la forma de una representación espectral, en la cual los factores de depolarización para las resonancias de interfaz del sistema acoplado de esferas son los eigenvalores de la matriz $H_{l'm'i}^{l'm'j}(k) = l/(2l+1)\delta_{ll'}\delta_{mm'}\delta_{ij} + h_{l'm'i}^{l'm'j}(k)$. Aquí presentaremos una solución aproximada utilizando una teoría de campo medio. Esto significa que despreciamos, en todas las esferas, las fluctuaciones de los multipolos alrededor de sus valores promedio, y tomamos el multipolo en cada esfera igual a su promedio correspondiente. Por lo tanto, todos los multipolos están alineados en la dirección z y entonces sólo aparecen multipolos con $m = 0$. Tomando un promedio de ensemble de la Ec. (2.23), sobre un numero grande de configuraciones de las esferas, encontramos que los multipolos promedios se pueden escribir como

$$\langle q_{li} \rangle = \sum_{s'l'} \frac{D_{ll'}(s)}{(\epsilon_1/\epsilon_2 - 1)^{-1} + n_s} R_{l'} V_0 e^{ikz_i}, \quad (2.25)$$

donde n_s son los factores de depolarización de los modos superficiales del sistema de esferas acopladas, y están dados por los eigenvalores de la siguiente matriz real y simétrica:

$$\begin{aligned} H_{ll'} &= \frac{l}{2l+1} \delta_{ll'} \\ &+ 3f \sqrt{ll'/(2l+1)(2l'+1)} \frac{(l+l')!}{l!(l')!} \left[\frac{a}{r_0} \right]^{l+l'-2} \\ &\times \frac{j_{l+l'-1}(kr_0)}{kr_0}, \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde f es la fracción de llenado de esferas, $j_\nu(x)$ es la función de Bessel esférica de orden ν y $r_0 = 2a$. Para obtener esta forma de la matriz $H_{ll'}$ se ha efectuado un promedio sobre configuraciones considerando una función de correlación de dos partículas de la forma: $\rho^{(2)}(r) = n\theta(r - r_0)$, donde $n = N/\nu$ es la densidad de esferas, $\theta(x)$ es la función escalón.[†]

A su vez, los coeficientes $D_{ll'}(s)$ están relacionados con los eigenvectores de la matriz $H_{ll'}$ mediante la expresión

$$D_{ll'}(s) = -(4\pi)^{-1} i^l (-i)^{l'} \sqrt{ll' a^{2l+1} a^{2l'+1}} U_{ls} U_{l's}. \quad (2.27)$$

Aquí U_{ls} es la matriz unitaria que diagonaliza a $H_{ll'}$, es decir,

[†]Una expresión mas general para $H_{ll'}$, en términos de $\rho^{(2)}(r)$ se puede encontrar en la Ref. [11].

$$\sum_{l'} U_{sl}^{-1} H_{ll'} U_{l's'} = n_s \delta_{ss'}. \quad (2.28)$$

Nótese que tanto n_s como $D_{ll'}$ (s) son independientes de las funciones dieléctricas ϵ_1 y ϵ_2 , pero dependen únicamente de factores geométricos como el vector de onda k , el radio de las esferas a , la fracción de llenado de esferas y la función de correlación de dos partículas.

El último paso consiste en encontrar $V^{ind}(k, \omega)$, la componente de Fourier del potencial inducido. Expresamos $V^{ind}(k, \omega)$ como una suma de contribuciones de las esferas individuales:

$$V^{ind}(k, \omega) = \sum_i V_i^{ind}(k, \omega). \quad (2.29)$$

La contribución $V_i^{ind}(k, \omega)$ de la esfera i se puede escribir como una suma de dos partes:

$$V_i^{ind}(k, \omega) = V_i^{ind,0}(k, \omega) + V_i^{ind,1}(k, \omega), \quad (2.30)$$

las cuales se definen de manera análoga a la Ec. (2.15). El potencial externo, con una sola componente de Fourier k , induce cargas en la esfera i con momentos multipolares q_{lmi}^0 . Estas cargas inducidas producen un potencial inducido $V_i^{ind,0}(\mathbf{r}, t)$ cuya componente de Fourier es $V_i^{ind,0}(k, \omega)$. El potencial de las esferas distintas a la esfera i también actúan sobre la esfera i , induciendo cargas que tienen momentos multipolares q_{lmi}^1 . Estas cargas inducidas producen un potencial inducido $V_i^{ind,1}(\mathbf{r}, t)$, con componente de Fourier $V_i^{ind,1}(k, \omega)$.

Por lo tanto, $V_i^{ind,0}(k, \omega)$ debe ser proporcional al potencial externo V_0 , y se puede escribir

$$V_i^{ind,0}(k, \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} M_l V_0. \quad (2.31)$$

Similarmente, $V_i^{ind,1}(k, \omega)$ es proporcional a los multipolos inducidos q_{lmi}^1 :

$$\begin{aligned} V_i^{ind,1}(k, \omega) &= \sum_{l=1}^{\infty} Z_l q_{li}^1 e^{-ikz_i} \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} Z_l (q_{li} - q_{li}^0) e^{-ikz_i}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

donde se ha omitido el índice m ya que sólo los multipolos con $m = 0$ contribuyen. Expresiones para los coeficientes M_l y Z_l se pueden encontrar en la Ref. [11].

Usando las Ecs. (2.31), (2.32) y (2.16) podemos reescribir la Ec. (2.30) como

$$V_i^{ind}(k, \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} [(M_l - Z_l F_l) V_0 + Z_l q_{li} e^{-ikz_i}]. \quad (2.33)$$

Finalmente, tomando un promedio de ensemble de esta última ecuación y usando la Ec. (2.25) obtenemos

$$\langle V_i^{ind}(k, \omega) \rangle = N \left[\sum_{l=0}^{\infty} (M_l - Z_l F_l) + \sum_{sl'} \frac{Z_l D_{ll'}(s) R_{l'}}{(\varepsilon_1/\varepsilon_2 - 1)^{-1} + n_s} \right] V_0. \quad (2.34)$$

Con estos resultados y usando la Ec. (2.9) se obtiene la función dieléctrica inversa. Las cantidades que aparecen en la Ec. (2.34) se pueden simplificar y combinar para obtener la siguiente expresión:

$$\varepsilon^{-1}(k, \omega) = (\varepsilon_2)^{-1} \left[1 + f \left(\frac{C_b}{u-1} + \sum_s \frac{C_s}{u-n_s} \right) \right], \quad (2.35)$$

donde f es la fracción de llenado de esferas y u es la variable espectral, definida como

$$u = -(\varepsilon_1/\varepsilon_2 - 1)^{-1}. \quad (2.36)$$

La Ec. (2.35) es una representación espectral de $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$. El término *representación espectral* significa que $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$ se expresa como una suma de términos con polos simples, donde los polos localizados en $u(\omega_b) = 1$ y $u(\omega_s) = n_s(k)$ dan las relaciones de dispersión $\omega(k)$ de los modos de polarización del sistema. Para el modo de volumen, el factor de depolarización es $n_b = 1$, y por lo tanto, el denominador se anula si $u = n_b = 1$, es decir, $\varepsilon_1(\omega)/\varepsilon_2(\omega) = 0$ que corresponde a la relación de dispersión del plasmón de volumen de las esferas. Los modos de interfaz tienen factores de depolarización n_s y sus frecuencias están determinadas por $u = n_s$, es decir, $\varepsilon_1(\omega)/\varepsilon_2(\omega) = 1 - 1/n_s$. El residuo C_b es la intensidad de acoplamiento del modo de volumen longitudinal con el potencial externo y los residuos C_s son las intensidades de acoplamiento de los modos de interfaz. Tanto n_s como C_b y C_s dependen únicamente de la geometría del sistema y no de las propiedades dieléctricas de los materiales.

La intensidad del modo de volumen es

$$C_b = 1 - 3 \sum_{l=1}^{\infty} l(2l+1) [j_l(\rho)/\rho]^2, \quad (2.37)$$

donde $j_\nu(x)$ es la función de Bessel esférica de orden ν . Nótese que la intensidad de los modos de volumen difieren de 1, y que la diferencia no depende del arreglo geométrico de las esferas, únicamente depende del radio de las esferas a través del término $\rho = ka$. Esto significa que el decremento en la intensidad del modo de volumen se debe al tamaño finito de las esferas. Este decremento en la intensidad del plasmón de volumen se conoce como efecto *Begrenzung* [41]-[43].

Como ya dijimos, las propiedades de los modos de superficie (n_s y C_s) dependen de las interacciones entre las esferas y, en la teoría de campo medio, están determinadas por los eigenvalores y eigenvectores de la matriz $H_{ll'}$ (ver Ecs. (2.26) y (2.28)). Las intensidades de los modos de superficie están dadas por

$$C_s = 3 \sum_{l'} \sqrt{l'(2l+1)(2l'+1)} \rho^{-2} j_l(\rho) j_{l'}(\rho) U_{ls} U_{l's}, \quad (2.38)$$

donde $\rho = ka$.

Se puede mostrar [11] que la suma de las intensidades de todos los modos es 1:

$$C_b + \sum_s C_s = 1, \quad (2.39)$$

y que $\sum_s C_s n_s$, el primer momento del espectro de modos de superficie, esta dado por

$$\sum_s C_s n_s = \sum_{l'} 3 \sqrt{l'(2l+1)(2l'+1)} \rho^{-2} j_l(\rho) j_{l'}(\rho) H_{ll'}. \quad (2.40)$$

También se puede mostrar [11] que estas dos reglas de suma son válidas en general y no únicamente en la aproximación de campo medio.

En el límite local ($k \rightarrow 0$), la intensidad del modo de volumen $C_b = 0$, el modo dipolar de interfaz tiene intensidad $C_1 = 1$, y los modos multipolares de orden más alto tienen intensidades $C_s = 0$ para $s \geq 2$. Entonces, la función dieléctrica inversa toma la forma

$$\varepsilon^{-1}(k, \omega) = (\varepsilon_2)^{-1} \left[1 + \frac{f}{u - n_1} \right], \quad (2.41)$$

donde $n_1 = \frac{1}{3}(1 + 2f)$. Esta función dieléctrica inversa es equivalente al modelo de Maxwell Garnett, el cual se obtiene de calcular la función dieléctrica transversal, en el límite local, para un sistema de esferas en la aproximación de campo medio [44].

En el límite $ka \rightarrow \infty$, $C_b = 1$ y $C_s = 0$, lo que significa que en el límite de esferas grandes o vectores de onda grandes sólo se excita el modo de volumen.

2.4 Resultados numéricos

En el siguiente capítulo se empleará la función dieléctrica encontrada en la sección anterior como punto de partida para obtener la pérdida de energía en un medio semi-infinito. Por esta razón, resulta útil analizar con cierto detalle el comportamiento de esta función dieléctrica al variar los parámetros geométricos del sistema. Como ya hemos dicho, tanto las intensidades como las posiciones de los modos son independientes de los materiales que constituyen al medio compuesto. En esta sección presentamos resultados numéricos de su dependencia en la fracción de llenado f , el vector de onda k , y el radio de la esfera a .

En la Fig. 2.1 mostramos C_b como función de ka . Se puede ver que $C_b = 0$ para $ka = 0$, luego se incrementa como $(ka)^2$ para ka pequeñas, y finalmente tiende de forma asintótica a 1 para valores grandes de ka . En la Fig. 2.1 también se grafica la intensidad total de los modos de superficie $\sum_s C_s$ como función de ka . Toma el valor 1 cuando $ka = 0$ y disminuye conforme ka aumenta. Esto significa que si reducimos el radio a de las esferas, para una k fija, el modo de volumen va perdiendo intensidad y esta disminución de la intensidad del modo de volumen es igual a la suma de las intensidades de todos los modos de interfaz (efecto *Begrenzung*), de acuerdo con la regla de suma Ec. (2.39).

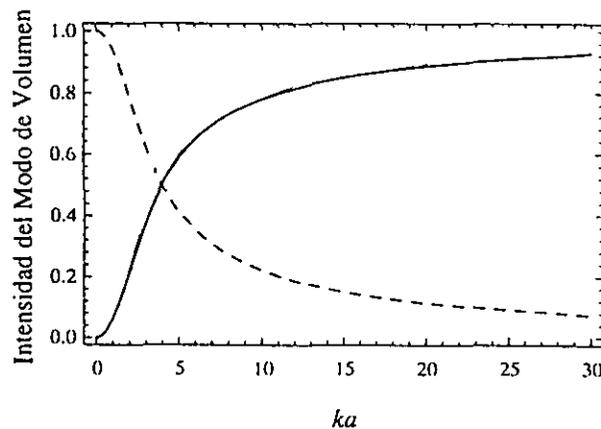


Fig. 2.1. La línea continua muestra la intensidad del modo de volumen C_b como función de ka . La línea de trazos es la intensidad total de los modos de superficie, $1 - C_b$.

En la Fig. 2.2a se muestra la posición de los modos de superficie, es decir, los factores de depolarización superficiales n_s , como funciones de ka para $f = 0.1$ y $L_{\max} = 6$, donde L_{\max} es el máximo valor de l que se considera en el cálculo. En la Fig. 2.2b se muestran las posiciones de los modos pero para $f = 0.5$.

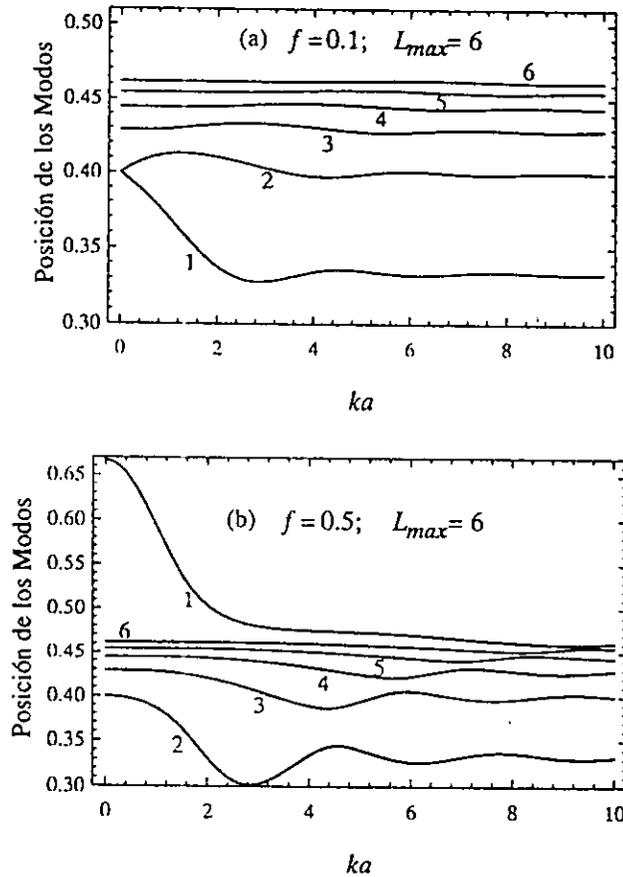


Fig. 2.2. Posición de los modos de superficie n_s como función de ka , calculados con la matriz $H_{ll'}$ de dimensión $L_{\max} = 6$. El número que acompaña a las distintas curvas corresponde al índice s del modo de superficie. El panel (a) corresponde a $f = 0.1$, mientras que (b) corresponde a $f = 0.5$.

En la Fig. 2.3 se grafican las intensidades de los modos de superficie C_s como función de ka , para $f = 0.1$ y 0.5 , respectivamente, y $L_{\max} = 6$. También se grafica la intensidad total de todos los modos de superficie, $\sum_s C_s = 1 - C_b$, usando la regla de suma dada por la Ec. (2.39). El valor de L_{\max} que se escogió es suficiente para satisfacer las reglas de suma hasta $ka = 6$ aproximadamente.

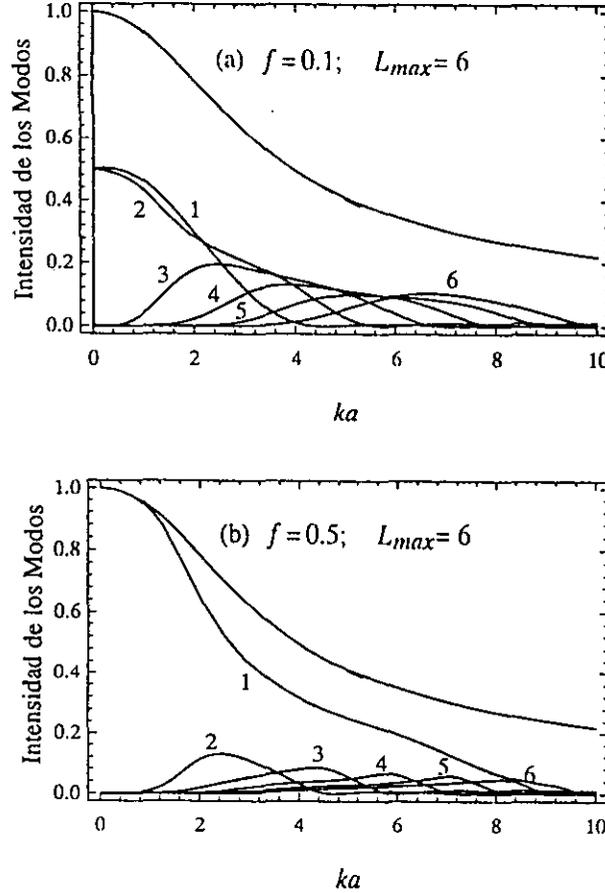


Fig. 2.3. Intensidades de los modos de superficie C_s como función de ka , calculados con una matriz $H_{ll'}$ de dimensión $L_{max} = 6$. Los números que acompañan a las distintas curvas corresponden al índice s del modo de superficie. El panel (a) corresponde a $f = 0.1$ y el (b) corresponde a $f = 0.5$.

2.4.1 Esferas de aluminio en vacío

Ahora usamos la Ec. (2.13) para calcular el espectro de pérdida de energía para un sistema de esferas de aluminio en vacío. Para las esferas de aluminio se usó una función dieléctrica de Drude [37], [45] $\epsilon_1 = 1 - (\omega_p)^2 / [\omega(\omega + i\gamma)]$, donde ω_p es la frecuencia de plasma y γ es el factor de amortiguamiento. Para el Al $\hbar\omega_p = 15.8$ eV y tomamos $\gamma = 0.02\omega_p$. La energía del electrón incidente utilizada fue $E_I = 100$ keV. La Fig. 2.4 muestra el espectro de pérdida de energía para $f = 0.1$ y 0.5 . Para cada fracción de llenado, se consideraron tres radios distintos de las esferas: $a = 0.5, 2.0$, y 10.0 nm.

Estas figuras muestran picos de pérdida en el intervalo de 8 – 13 eV que se asocian con modos de superficie, y un pico en 15.8 eV que se asocia con el modo de volumen. Al aumentar el radio de las esferas, los modos cuyos pesos contribuyen en regiones con valores altos de ka , tienen un peso mayor al integrar sobre Q . Y como la intensidad total de los modos de superficie disminuye y la intensidad del modo de volumen aumenta conforme ka crece, como se muestra en la Fig. 2.1, entonces la altura total de los modos de superficie disminuye y la del modo de volumen aumenta, conforme el radio de las esferas aumenta. También se observa que al aumentar la fracción de llenado, el pico de superficie más prominente se mueve a energías más altas.

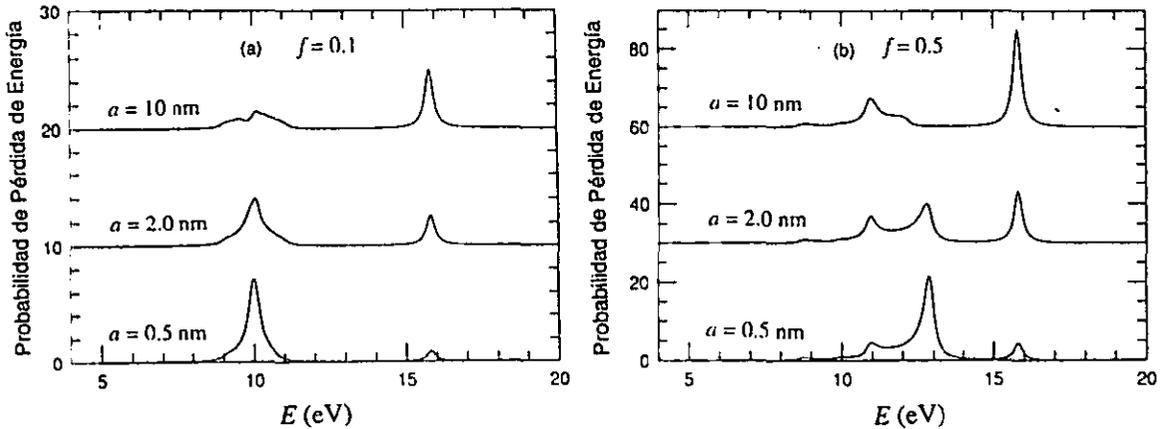


Fig. 2.4. Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ para esferas de Al en vacío, como función de la pérdida de energía E , para tres valores del radio de las esferas: $a = 0.5, 2.0$ y 10.0 nm. El panel (a) corresponde a $f = 0.1$ y el (b) corresponde a $f = 0.5$. La energía del electrón incidente es de 100 keV. El cero del eje de las ordenadas se ha trasladado hacia arriba para los radios a mas grandes.

2.4.2 Esferas de aluminio en AlF_3

Howie y Walsh [20] encontraron que si un rayo de electrones de alta intensidad se enfoca en una muestra delgada de AlF_3 , pequeñas partículas de Al se forman en la región vecina al rayo de electrones. La presencia de estas partículas se infiere de la aparición, en el espectro de pérdida de energía de electrones, de picos de pérdida correspondientes a los modos interfaciales y de volumen del Al.

Usando la Ec. (2.13) se puede calcular el espectro de pérdida de energía $\Xi(E)$ para este sistema, permitiendo que los valores de f y a varíen para encontrar el mejor ajuste con el experimento. La función dieléctrica del Al es la misma que la empleada en la sección anterior pero con $\gamma = \gamma_b + \gamma_s$. Aquí $\gamma_b = 0.04\omega_p$ es el valor experimental

del factor de amortiguamiento de volumen y $\gamma_s = v_F/a$, donde v_F es la velocidad de Fermi para los electrones de la esfera, es una contribución debida a la dispersión en la superficie de las esferas. El término de dispersión superficial γ_s puede ser comparable al término de volumen para esferas pequeñas. Por ejemplo, si $a = 2.6$ nm, entonces $\gamma_s = 0.032\omega_p$. La función dieléctrica del AlF_3 fue encontrada por Walsh [7] de un análisis del espectro de pérdida de energía de electrones del AlF_3 puro.

La curva experimental se muestra con línea de trazos en la Fig. 2.5 y fue normalizada de tal manera que el área bajo las curvas teórica y experimental fueran la misma. El pico ancho alrededor de 25 eV es el pico de pérdida de energía correspondiente a la excitación del plasmón de volumen del AlF_3 , el pico delgado en 15.8 eV corresponde a la excitación del plasmón de volumen del Al, y el pico en 8.5 eV es el correspondiente a la excitación de los plasmones de interfaz. Los valores de f y a para los cuales se obtuvo un mejor ajuste con el experimento son $f = 0.25$ y $a = 2.6$ nm. Si se incrementara el valor de f ocurrirían dos cosas: (1) Las alturas de los picos de interfaz y de volumen del Al se incrementarían, comparados con el pico correspondiente al plasmón de volumen del AlF_3 ; (2) El pico de interfaz se movería a energías más altas. Si se incrementara el radio de las esferas a , el pico de volumen del Al se incrementaría mientras que el pico de interfaz disminuiría.

Es evidente de la Fig. 2.5 que aunque la posición de los picos está bien descrita por la teoría, los picos de pérdida experimental son más anchos que los correspondientes al cálculo teórico. Se pueden atribuir varias razones a esta diferencia. Entre otras, que las partículas producidas en el experimento no son perfectamente esféricas ni del mismo tamaño además de que se pueden presentar variaciones en la fracción de llenado de esferas en la región atravesada por el rayo y a imprecisiones de la aproximación de campo medio.

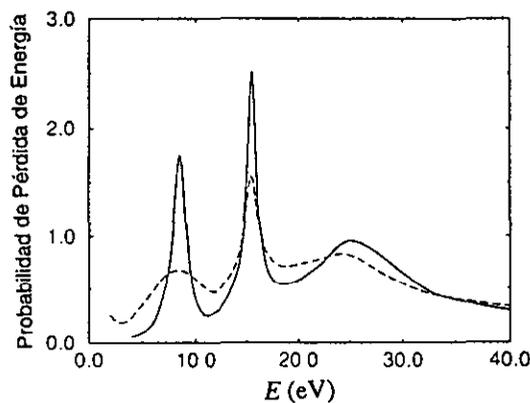


Fig. 2.5. Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ para esferas de aluminio de radio $a = 2.6$ nm y fracción de llenado $f = 0.25$, sumergidas en una matriz de AlF_3 . La energía del electrón incidente es de 100 keV. La línea continua corresponde a la teoría y la de trazos al experimento.

2.5 Conclusiones

En este capítulo se presentó la teoría de pérdida de energía de electrones que atraviesan un sistema infinito de partículas localizadas aleatoriamente, considerando la interacción entre las partículas y un promedio sobre sus posiciones. El problema se atacó calculando $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$, el inverso de la función dieléctrica longitudinal de un sistema infinito de esferas idénticas con función dieléctrica local $\varepsilon_1(\omega)$, localizadas al azar en una matriz con función dieléctrica $\varepsilon_2(\omega)$. Si se conoce $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$, la probabilidad de pérdida de energía puede calcularse, dentro de la aproximación de Born, usando la Ec.(2.13).

Se encontró una solución, dentro de la aproximación de campo medio, para esta función dieléctrica inversa que incluye las interacciones entre las partículas a todos los ordenes multipolares. Esta función dieléctrica inversa se escribió en forma de una representación espectral cuyos polos simples y residuos están relacionados, respectivamente, con las energías y las intensidades de acoplamiento de los modos normales del sistema con el campo externo. Además, estos polos y residuos no dependen de los materiales; dependen únicamente de factores geométricos como el vector de onda k , y la microestructura del sistema. En el límite local ($k \rightarrow 0$), sólo se presenta el modo dipolar de interfaz, y $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$ se reduce al inverso de la función dieléctrica de Maxwell Garnett. Conforme ka aumenta, aparecen un modo de volumen y modos de interfaz de orden multipolar superior.

La teoría se aplicó primero a un sistema de esferas de aluminio en vacío y luego a un sistema de esferas de Al en AlF_3 para el cuál existe un espectro de pérdida de energía experimental. Se ajustaron los espectros experimental y teórico mediante una elección adecuada de f y a pero se observó que los picos experimentales son más anchos y de menor altura que los obtenidos con la teoría.

Capítulo 3

SISTEMAS INHOMOGÉNEOS EN UN SEMIESPACIO: APROXIMACIÓN DE MEDIO EFECTIVO

En el capítulo anterior se presentó una teoría para tratar el problema de la pérdida de energía de electrones que atraviesan un material inhomogéneo constituido por esferas idénticas distribuidas al azar en una matriz homogénea. En particular nos interesó la excitación de los electrones de valencia, lo cual significa pérdidas de energía de unos cuantos eV a 100 eV. En esta teoría, la pérdida de energía se expresó en términos de una respuesta dieléctrica efectiva no local la cual se calculó en la aproximación de campo medio. Ahora trataremos un problema relacionado: el cálculo de la pérdida de energía de electrones que viajan paralelamente a la interfaz de un sistema semi-infinito de inclusiones esféricas distribuidas al azar. Ya que las trayectorias de los electrones se pueden controlar con mucha precisión, se puede dirigir un haz muy fino de electrones que viajen a unos cuantos Åmstrongs sobre la superficie de una muestra plana. Al comparar este tipo de experimento con el de transmisión de electrones a través de la muestra, este arreglo experimental tiene la ventaja de que se minimizan los daños que el rayo de electrones pueda causar a la muestra, pero requiere de un análisis de la sensibilidad del experimento a la estructura de la superficie de la muestra. El tratamiento teórico que se desarrolla en este capítulo utiliza la respuesta dieléctrica efectiva para el sistema infinito obtenida en el capítulo anterior [11].

3.1 Función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$

Consideremos un sistema de esferas idénticas distribuidas al azar en una matriz homogénea en el semiespacio $z < 0$. Las esferas tienen una función dieléctrica local ϵ_1 , y la matriz tiene una función dieléctrica $\epsilon_2 = 1$. La función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$, en la cual \mathbf{Q} es el vector de onda paralelo a la superficie y ω la frecuencia, ha sido utilizada en el estudio de los procesos de pérdida de energía por medios homogéneos e isotrópicos en un semiespacio [46], y esta cantidad aparece en expresiones para el espectro de pérdida de energía de electrones que se mueven en trayectorias confinadas al semiespacio $z > 0$; por ejemplo, una trayectoria paralela [12], o reflejada por la superficie [47]. Para el sistema inhomogéneo que estamos estudiando, $g(\mathbf{Q}, \omega)$ se debe considerar como una función de respuesta efectiva que describe al sistema, el cual es homogéneo e isotrópico en la dirección paralela a la superficie después de

hacer un promedio configuracional sobre las posiciones de las esferas.

Tomemos un potencial externo producido por una carga externa localizada en la región $z > z_0$. La función de respuesta superficial es la amplitud de reflexión compleja que relaciona las componentes de Fourier (\mathbf{Q}, ω) de los potenciales externos con los inducidos:

$$\phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = -g(\mathbf{Q}, \omega)\phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (3.1)$$

Aquí, la componente de Fourier $\phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega)$ del potencial inducido se relaciona con $\phi^{ind}(\boldsymbol{\rho}, z; \omega)$ mediante una transformada de Fourier bidimensional,

$$\phi^{ind}(\boldsymbol{\rho}, z; \omega) = \int \frac{d^2Q}{(2\pi)^2} \phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) e^{i\mathbf{Q}\cdot\boldsymbol{\rho} - Qz}; \quad 0 < z, \quad (3.2)$$

donde $\boldsymbol{\rho} = (x, y)$ es un vector bidimensional paralelo a la interfaz, y $\mathbf{Q} = (Q_x, Q_y)$ es un vector bidimensional en el espacio de Fourier. Análogamente, el potencial externo $\phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega)$ está definido por

$$\phi^{ext}(\boldsymbol{\rho}, z; \omega) = \int \frac{d^2Q}{(2\pi)^2} \phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega) e^{i\mathbf{Q}\cdot\boldsymbol{\rho} + Qz}; \quad z < z_0. \quad (3.3)$$

Los potenciales $\phi^{ind}(\boldsymbol{\rho}, z; \omega)$ y $\phi^{ext}(\boldsymbol{\rho}, z; \omega)$ satisfacen la ecuación de Laplace en las regiones indicadas en las Ecs. (3.2) y (3.3), ya que las cargas que producen a estos potenciales se localizan en el exterior de estas regiones. La diferencia de signo en $e^{\pm Qz}$ en estas dos ecuaciones se debe a que las cargas inducidas y externas se localizan en las regiones $z \leq 0$ y $z_0 \leq z$, respectivamente.

En las siguientes deducciones tomaremos \mathbf{Q} en la dirección x . Esto simplifica la notación y es permitido ya que estamos suponiendo que el sistema desordenado es invariante con respecto a rotaciones alrededor del eje z , de tal forma que $g(\mathbf{Q}, \omega)$ depende únicamente de la magnitud de \mathbf{Q} , no de su dirección. Tomando $E_x(\mathbf{Q}, z, \omega)$ y $D_z(\mathbf{Q}, z, \omega)$ como las transformadas de Fourier bidimensionales de $E_x(\boldsymbol{\rho}, z, \omega)$ y $D_z(\boldsymbol{\rho}, z, \omega)$ y exigiendo su continuidad en la interfaz ($z = 0$), $g(\mathbf{Q}, \omega)$ se puede expresar como

$$g(Q, \omega) = \frac{Z^V - Z(Q, \omega)}{Z^V + Z(Q, \omega)}, \quad (3.4)$$

donde

$$Z(Q, \omega) \equiv i \frac{E_x(\mathbf{Q}, z = 0^-, \omega)}{D_z(\mathbf{Q}, z = 0^-, \omega)} \quad (3.5)$$

juega el papel de una impedancia superficial del medio y $Z^V = 1$ es la correspondiente impedancia superficial del vacío. No es de sorprender que la expresión para $g(Q, \omega)$ en la Ec. (3.4) tenga la forma característica de una amplitud de reflexión porque uno puede pensar en $\phi^{ext}(\rho, z; \omega)$ y $\phi^{ind}(\rho, z; \omega)$ en la región $0 < z < z_0$, como si fueran los potenciales “incidente” y “reflejado”, respectivamente.

3.2 Probabilidad de pérdida de energía

Imaginemos un electrón que viaja paralelamente a la superficie del semiespacio ocupado por el sistema. El electrón al moverse polariza al sistema de esferas y el campo eléctrico producido por esta polarización actúa sobre el electrón ejerciendo un trabajo sobre él. Por lo tanto, el electrón pierde parte de su energía inicial. Nuestro objetivo es calcular esta energía perdida por el electrón al desplazarse sobre el sistema. Supongamos que el electrón tiene una energía tan alta que viaja en una trayectoria que se desvía sólo ligeramente de una línea recta y que su cambio en energía es muy pequeño comparado con su energía inicial. Entonces, la energía perdida por el electrón se puede identificar con la que necesitaría una fuerza externa, trabajando en contra de las fuerzas de polarización, para mantener al electrón viajando con rapidez constante v_I . Digamos que la ecuación de la trayectoria del electrón con carga $-e$ es $x = 0$, $y = v_I t$ y $z = z_0$, sobre el semiespacio ocupado por el sistema. La pérdida de energía del electrón cuando se mueve una distancia dy está dado por el trabajo (con signo negativo) hecho por la fuerza que actúa sobre el electrón, $dW = -F_y dy = eE_y dy$, donde E_y es el campo eléctrico inducido que actúa sobre el electrón. Por lo tanto, la pérdida de energía por unidad de camino recorrido es

$$\frac{dW}{dy} = -e \left. \frac{\partial \phi^{ind}}{\partial y} \right|_{x=0, y=v_I t, z=z_0}. \quad (3.6)$$

Se puede encontrar una expresión para el potencial inducido que aparece en la Ec. (3.6) a partir de la densidad de carga externa del electrón, $\rho^{ext}(\mathbf{r}, t) = -e\delta(x)\delta(y - v_I t)\delta(z - z_0)$, cuya transformada de Fourier en el tiempo es

$$\rho^{ext}(\mathbf{r}, \omega) = -\left(\frac{e}{v_I}\right)\delta(x)\delta(z - z_0)e^{i\omega y/v_I}. \quad (3.7)$$

A partir de esta densidad de carga es posible obtener una expresión para el potencial externo $\phi^{ext}(\rho, z; \omega)$ usando la ley de Coulomb

$$\phi^{ext}(\rho, z; \omega) = \int d^3 r' \frac{\rho^{ext}(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.8)$$

Después de integrar sobre z' , las integrales restantes sobre x' y y' tienen la forma de una convolución. Escribiendo $\mathbf{Q} = (Q_x, Q_y)$, se puede expresar $\phi^{ext}(\mathbf{Q}, z, \omega)$,

la transformada de Fourier bidimensional de $\phi^{ext}(\rho, z; \omega)$, como el producto de dos transformadas de Fourier. El resultado es

$$\phi^{ext}(Q, \omega) = -e \frac{(2\pi)^2}{Q} \delta(\omega - k_y v_I) e^{-Qz_0}. \quad (3.9)$$

Después de usar la Ec. (3.9) en la relación que liga a los potenciales externos e inducidos dada por la Ec. (3.1), seguida de la Ec. (3.2) para encontrar $\phi^{ind}(\rho, z; \omega)$, y sacando una transformada de Fourier $\omega \rightarrow t$ para obtener $\phi^{ind}(\rho, z; t)$, sustituimos en la Ec. (3.6) para obtener

$$\frac{dW}{dy} = \frac{-e^2}{v_I^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dQ_x}{Q} i g(Q, \omega) e^{-2Qz_0}, \quad (3.10)$$

donde $Q = \sqrt{Q_x^2 + (\omega/v_I)^2}$. Debido a que el sistema es causal se cumple la relación $g(Q, -\omega) = g^*(Q, \omega)$, por lo tanto, podemos reescribir la Ec. (3.10) como

$$\frac{dW}{dy} = \frac{2e^2}{\pi v_I^2} \int_0^{\infty} \omega d\omega \int_0^{\infty} \frac{dQ_x}{Q} \text{Im}[g(Q, \omega)] e^{-2Qz_0}. \quad (3.11)$$

La probabilidad por unidad de camino recorrido, por unidad de energía, $d^2P/dldE$, de que un electrón pierda energía $E = \hbar\omega$ se define por

$$\frac{dW}{dy} = \int_0^{\infty} \frac{d^2P}{dldE} E dE. \quad (3.12)$$

Combinando las Ecs. (3.11) y (3.12) se obtiene

$$\frac{d^2P}{dldE} = \frac{2}{a_0 m_0 v_I^2} \Xi(E), \quad (3.13)$$

donde a_0 es el radio de Bohr, m_0 es la masa en reposo del electrón, v_I es la velocidad del electrón incidente, y

$$\Xi(E) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-2Qz_0}}{Q} \text{Im} g(Q, \omega) dQ_x \quad (3.14)$$

es la función de probabilidad de pérdida de energía.

3.3 Modelos

En general, el cálculo de $Z(Q, \omega)$ en la fórmula para $g(Q, \omega)$ requeriría de un modelo preciso tanto para el interior como para la región superficial del sistema junto con una solución completa para los campos. Sin embargo, existen dos modelos simples en los cuales es posible obtener una expresión para $Z(Q, \omega)$ en términos de la función dieléctrica volumétrica del sistema infinito (sin superficie). Estos modelos son el límite local y el de barrera infinita semiclásica (SCIB). Ambos modelos poseen una frontera abrupta en la superficie y se pueden considerar como variantes local y no local de un volumen truncado. Aquí los aplicaremos al sistema de inclusiones esféricas distribuidas al azar descrito anteriormente con el fin de analizar sus resultados y su significado físico. También introduciremos el modelo SCIB modificado que toma en cuenta un perfil realista de densidad de esferas cerca de la superficie del material.

3.3.1 Límite local

El límite local consiste en tomar la respuesta dieléctrica longitudinal volumétrica del sistema $\varepsilon_B(k, \omega)$ en el límite de longitud de onda larga, es decir, se substituye $\varepsilon_B(k, \omega)$ por $\varepsilon_B(\omega) = \varepsilon_B(k = 0, \omega)$, para $z \leq 0$. En este caso la impedancia superficial es

$$Z_{loc}(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_B(\omega)}, \quad (3.15)$$

que al substituirse en la Ec. (3.4) nos da

$$g(\omega) = \frac{1 - 1/\varepsilon_B(\omega)}{1 + 1/\varepsilon_B(\omega)} = \frac{\varepsilon_B(\omega) - 1}{\varepsilon_B(\omega) + 1}. \quad (3.16)$$

Ahora, substituyendo $g(\omega)$ en la Ec. (3.14) y realizando la integración sobre Q_x , se obtiene el bien conocido resultado local [12],

$$\Xi_{loc}(E) = \frac{1}{\pi} K_0 \left(\frac{2z_0}{v_I/\omega} \right) \text{Im} \left[\frac{\varepsilon_B(\omega) - 1}{\varepsilon_B(\omega) + 1} \right], \quad (3.17)$$

donde K_0 es la función de Bessel modificada de orden cero. El argumento de K_0 establece una longitud característica v_I/ω que determina aproximadamente el valor del parámetro de impacto z_0 para el cual la probabilidad de pérdida de energía todavía es apreciable. Para el sistema de esferas localizadas al azar,

$$\frac{1}{\varepsilon_B(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon_l(k = 0, \omega)} = \frac{1}{\varepsilon_2} \left[1 + f \frac{1}{u - n_1} \right], \quad (3.18)$$

con $n_1 = (1 + 2f)/3$. La Ec. (3.18) corresponde a la función dieléctrica volumétrica de Maxwell Garnett que toma en cuenta únicamente la excitación de modos dipolares en cada esfera. Estos modos dipolares se deben a la densidad de carga superficial

inducida en la interfaz de cada esfera y su acoplamiento da origen a un modo dipolar colectivo conocido como plasmón de interfaz dipolar. La posición de este modo corresponde al polo de la Ec. (3.13) localizado en $u = n_1 = (1 + 2f)/3$.

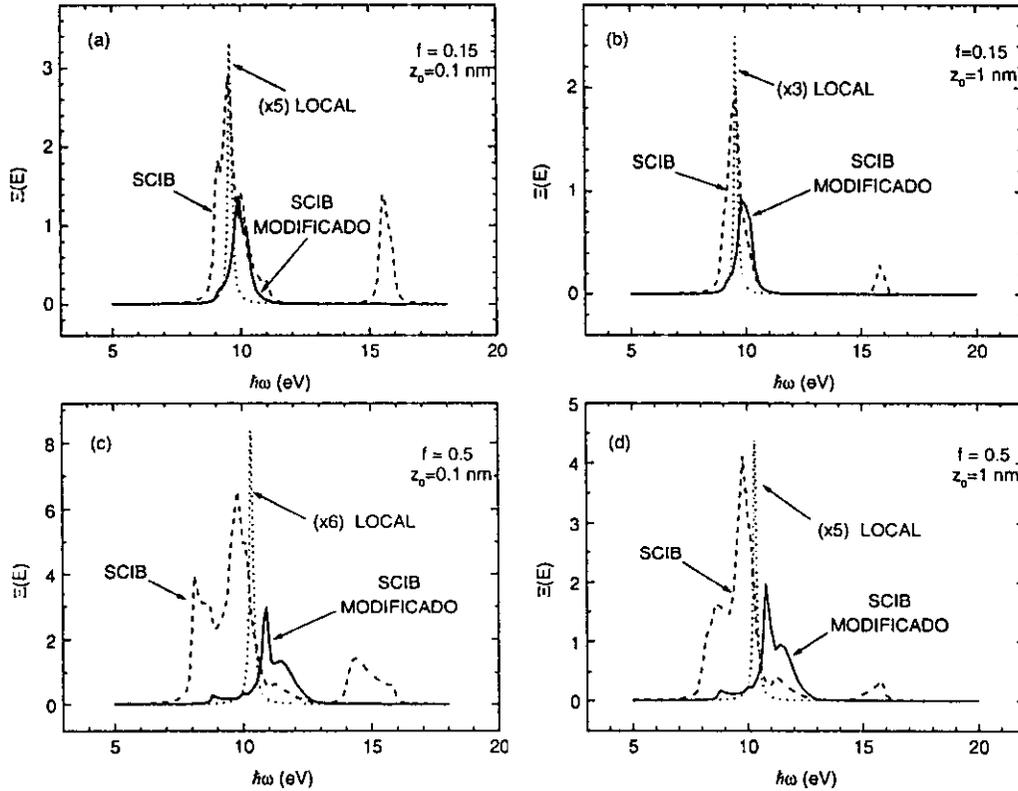


Fig. 3.1. (a) Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de la pérdida de energía $E = \hbar\omega$, para una fracción de llenado $f = 0.15$ y un parámetro de impacto $z_0 = 0.1$ nm. La línea punteada corresponde al modelo local, la línea de trazos al modelo de SCIB y la línea continua al modelo de SCIB modificado. La leyenda ($\times N$) asociada con una curva en estas figuras indica que el valor mostrado en el eje de las ordenadas para esa curva se debe multiplicar por el factor N . (b) Igual que en (a) pero para $z_0 = 1$ nm. (c) Igual que en (a) pero para $f = 0.5$. (d) Igual que en (c) pero para $z_0 = 1$ nm.

Aplicando este modelo a un ejemplo concreto, calculamos la función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi_{loc}(E)$ para un semiespacio de esferas de aluminio en vacío y una energía cinética del electrón incidente $E_I = 100$ keV. En este caso $\varepsilon_2 = 1$ y $\varepsilon_1(\omega)$ está dado por una función dieléctrica de Drude,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}, \quad (3.19)$$

donde ω_p es la frecuencia del plasmón de volumen y τ , el tiempo de relajación originado en procesos disipativos, se toma como un parámetro que controla el ancho de los picos de excitación. Para el aluminio $\hbar\omega_p = 16.0\text{eV}$, y tomamos $\omega_p\tau = 100$. La línea punteada en la Fig. 3.1 muestra el resultado de este cálculo local para dos valores diferentes de la fracción de llenado, $f = 0.15$ y 0.5 , y dos valores del parámetro de impacto, $z_0 = 0.1$ y 1 nm. En todos los casos el espectro de pérdida de energía es un pico aislado cuya altura se muestra reducida en un factor N dado por la leyenda ($\times N$), con el fin de ajustarla a los resultados que se describen posteriormente y que se muestran en la misma figura.

Este pico se origina de las excitaciones dipolares del plasmón de interfaz del sistema de esferas de aluminio en vacío. Una expresión simple para la posición de este pico se puede encontrar haciendo $\tau \rightarrow \infty$ en la Ec. (3.19). Se puede ver de la Ec. (3.17) que en el semiespacio la frecuencia de resonancia del modo dipolar, que denotaremos por ω_s , se determina por la condición $\varepsilon_B(\omega) = -1$. De la Ec. (3.18) el polo correspondiente en la variable espectral u es $n_s = (1 + f/2)/3$ y la frecuencia de resonancia es $\omega_s = \omega_p\sqrt{n_s} = \omega_p\sqrt{(1 + f/2)/3}$. Estos resultados muestran que la frecuencia del modo dipolar ω_s se incrementa de $\omega_p/\sqrt{3}$ a $\omega_p/\sqrt{2}$ conforme f se incrementa de 0 a 1. De aquí que la energía de la excitación dipolar para el semiespacio es $\hbar\omega_s = 9.6\text{eV}$ para $f = 0.15$ y $\hbar\omega_s = 10.3\text{eV}$ para $f = 0.5$, valores que concuerdan con las posiciones de los picos locales en la Fig. 3.1. El pico aislado en $\Xi_{loc}(E)$ es relativamente delgado, ya que el ancho del pico proviene únicamente de los procesos disipativos incluidos en la función dieléctrica de Drude $\varepsilon_1(\omega)$ de las esferas a través del parámetro $1/\tau$. Queda claro que el radio de las esferas no interviene en este modelo local.

3.3.2 Modelo de barrera infinita semiclásica (SCIB)

Descripción del modelo

La respuesta dieléctrica no local de un medio con invariancia translacional se puede escribir, en el espacio de Fourier, como $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$. Sin embargo, cuando el sistema es inhomogéneo, la respuesta dieléctrica dependerá de dos vectores de onda \mathbf{k} y \mathbf{k}' , es decir, tiene la forma $\epsilon(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$ [48]. Este es el caso de un medio semi-infinito donde la interfaz rompe la invariancia translacional del sistema. El cálculo de esta función dieléctrica $\epsilon(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$ puede resultar muy complicado y entonces se busca un procedimiento alternativo para calcular los campos inducidos en términos de la función dieléctrica no local $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ del medio infinito. A este procedimiento se le conoce como modelo de SCIB y tradicionalmente se ha utilizado para describir la respuesta de un gas de electrones semi-infinito [49]. Para calcular la impedancia superficial $Z(Q, \omega)$ en términos de la función dieléctrica volumétrica no local $\epsilon_B(k, \omega)$ del medio infinito

en cuestión, primero consideramos al sistema infinito descrito por $\epsilon_B(k, \omega)$. Entonces se buscan soluciones a las ecuaciones de Maxwell para el campo eléctrico \mathbf{E} y el vector de desplazamiento eléctrico \mathbf{D} con simetría de reflexión respecto al plano que correspondería a la interfaz del medio semi-infinito, i. e., $E_x(x, y, z, \omega) = E_x(x, y, -z, \omega)$ y $E_z(x, y, z, \omega) = -E_z(x, y, -z, \omega)$, con ecuaciones similares para D_x y D_z . Suponemos que estos campos tienen realidad física sólo en el lado de la interfaz donde se encuentra el sistema y se empalman con los campos que se encuentran realmente en el vacío usando la continuidad de E_x , E_y y D_z . Este procedimiento supone tácitamente un modelo para la interfaz, que en el caso de un gas de electrones se puede interpretar como si la superficie actuara como una barrera de potencial infinita causando una reflexión especular de los electrones, pero ignorando los términos de interferencia cuántica; este es el origen del término *barrera infinita semiclásica* y del término *modelo de reflexión especular* como también se le conoce. Este procedimiento conduce a [49], [50]

$$Z(Q, \omega) = \frac{Q}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{(Q^2 + k_z^2)\epsilon_B(k, \omega)}. \quad (3.20)$$

Al aplicar este modelo al sistema de esferas distribuidas al azar, tenemos que sustituir $\epsilon_B(k, \omega)$ en la Ec. (3.20) por la función dieléctrica volumétrica no local $\epsilon_l(k, \omega)$, dada por la Ec. (2.35) y en donde la magnitud del vector de onda $k = \sqrt{Q^2 + k_z^2}$. Finalmente, usando las Ecs. (3.4) y (3.14) obtenemos la función de pérdida de energía electrónica $\Xi(E)$.

Antes de presentar los resultados de este modelo analizaremos el comportamiento de los campos y las cargas de polarización en la vecindad de la interfaz. Las condiciones de frontera de los campos en la interfaz requieren la continuidad de E_x , E_y y D_z , y se puede mostrar [51],[52] que $E_z(\mathbf{Q}, z, \omega)$ tiene una discontinuidad dada por

$$E_z(\mathbf{Q}, z = 0^-, \omega) = \epsilon_\infty(\omega)E_z(\mathbf{Q}, z = 0^+, \omega), \quad (3.21)$$

donde $E_z(\mathbf{Q}, z, \omega)$ es la transformada de Fourier bidimensional del campo eléctrico $E_z(x, y, z; \omega)$ con respecto a x y y , y

$$\epsilon_\infty(\omega) = \lim_{k \rightarrow \infty} \epsilon_l(k, \omega), \quad (3.22)$$

se conoce como la función dieléctrica de fondo del sistema. En el modelo usual de un metal, se puede escribir la función dieléctrica total como la suma de una contribución debida a los electrones de conducción, que tiende a cero cuando $k \rightarrow \infty$, y una contribución independiente de k de los electrones ligados. Por lo tanto, los electrones ligados son la fuente de una función dieléctrica de fondo $\epsilon_\infty > 1$.

En nuestro sistema de esferas distribuidas al azar, el origen de la función dieléctrica de fondo es muy diferente. Combinando las Ecs. (2.35), (2.36) en el límite $k \rightarrow \infty$, tenemos

$$\frac{1}{\epsilon_{\infty}(\omega)} = \frac{f}{\epsilon_1} + \frac{1-f}{\epsilon_2}. \quad (3.23)$$

En ausencia de esferas, es decir, en el límite $f \rightarrow 0$, se obtiene $\epsilon_{\infty} = \epsilon_2$, que era de esperarse, ya que ϵ_2 juega el papel de un fondo local para el sistema de esferas polarizables. Cuando las esferas están presentes ($f > 0$), el término f/ϵ_1 aparece en la Ec. (3.23). Este término se origina del peso del modo de volumen $C_b(k \rightarrow \infty) = 1$ en la Ec. (2.35) y corresponde a una resonancia del plasmón de volumen de las esferas. El término $(1-f)/\epsilon_2$ corresponde a una resonancia del plasmón de volumen de la matriz. También se puede mostrar que cuando hay una función dieléctrica de fondo $\epsilon_{\infty} \neq 1$, aparece una densidad de carga superficial $\sigma^{ind}(\mathbf{Q}, \omega)$ en $z = 0$:

$$\sigma^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{(\epsilon_{\infty}(\omega) - 1)}{4\pi} E_z(\mathbf{Q}, z = 0^+, \omega). \quad (3.24)$$

Además de esta carga superficial, también hay una distribución volumétrica de carga debido a la naturaleza no local de $\epsilon_l(k, \omega)$ para k finita.

Resultados y discusión

El cálculo de la pérdida de energía se efectúa truncando la suma multipolar en la Ec. (2.35) hasta un valor máximo de $L_{\max} = 6$. Este número de multipolos es suficiente para satisfacer las reglas de suma, Ecs.(2.39) y (2.40), con una precisión razonable (ver Apéndice A). Por lo tanto, las posiciones n_s y los pesos C_s de los primeros seis modos interfaciales se obtienen encontrando los eigenvalores y eigenvectores de la matriz H_{ll} , dada por la Ec.(2.26), que en este caso es una matriz de 6×6 . El resto de los modos (con $s > 6$) se toman en cuenta incluyendo un modo efectivo adicional cuya posición n_{eff} y peso C_{eff} están determinados por las reglas de suma, como se muestra en detalle en el Apéndice A.

Presentamos los resultados para un semiespacio de esferas de aluminio en vacío, usando la misma función dieléctrica de Drude $\epsilon_1(\omega)$ para el aluminio, Ec. (3.19), que en el modelo local.

En la Fig. 3.2 se muestra una gráfica de $\text{Im } g(\mathbf{Q}, \omega)$ como función de Qa y $\hbar\omega$ para $f = 0.15$ y 0.5 , y $\omega_p\tau = 100$. Para $Qa = 0$ hay un solo pico alrededor de 9.6 eV para $f = 0.15$ y alrededor de 10.3 eV para $f = 0.5$. Entonces, conforme Qa se incrementa, ocurren dos cosas: (i) comienza a emerger un pico aislado alrededor de 16 eV, su altura aumenta y se desplaza ligeramente hacia bajas energías, siendo este desplazamiento más pronunciado para $f = 0.5$ que para $f = 0.15$, y (ii) aparece una

estructura de picos en la región de baja energía: entre 8.5 y 11.0 eV para $f = 0.15$, y entre 7.0 y 12.0 eV para $f = 0.5$. Para ambos valores de f esta estructura se transforma en una de un solo pico cuando $Qa > 10$; esto ocurre debido a que hemos remplazado los modos multipolares de orden superior por un solo modo efectivo. Sin embargo, ya que la estructura multipolar real se estrecha conforme Qa se incrementa, la aproximación de modo efectivo es adecuada.

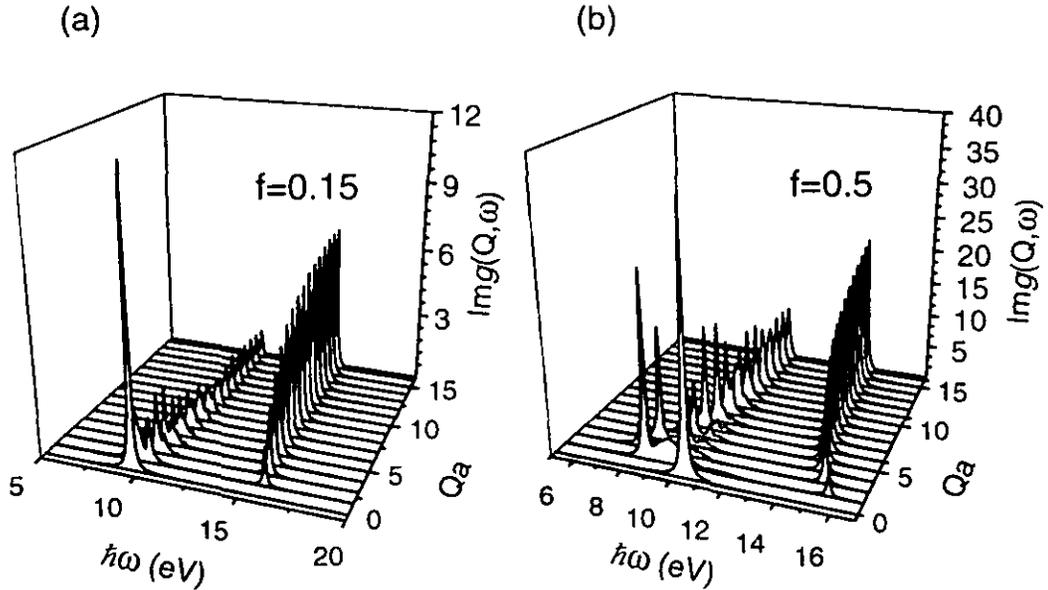


Fig. 3.2. (a) Función de pérdida superficial $\text{Im} g(Q, \omega)$, como función de Qa y $\hbar\omega$, para esferas de aluminio en vacío usando el modelo de SCIB y una fracción de llenado $f = 0.15$. (b) Igual que en (a) pero para $f = 0.5$.

Ahora discutiremos el origen físico de estos picos. Se pueden identificar a los picos de baja energía con los modos superficiales usuales provenientes del término $\sum C_s / (u - n_s)$ de la Ec. (2.35), mientras que el pico de alta energía proviene del término $C_b / (u - 1)$ en la Ec. (2.35). Consideremos el límite $Q \rightarrow 0$. En este límite, el factor $1 / (Q^2 + k_z^2)$ en la Ec. (3.20) presenta un pico muy agudo en $k_z = 0$ de tal manera que sólo el límite local $\epsilon_l(k = 0, \omega)$ contribuye. La Ec. (3.20) da $Z = 1 / \epsilon_l(\omega)$, donde $\epsilon_l(\omega) = \epsilon_l(k = 0, \omega) = 1 - f / [u - (1 - f) / 3]$ es la función dieléctrica de Maxwell Garnett.[11] De acuerdo con la Ec. (3.4) existe un polo en $g(0, \omega)$, y un pico correspondiente en $\text{Im} g(0, \omega)$ cuando $Z = -1$ o $\epsilon_l(\omega_s) = -1$. Para un gas de electrones, descrito por el modelo de Drude, esta condición significa que $\omega_s = \omega_d \sqrt{1 + f/2}$, donde $\omega_d = \omega_p / \sqrt{3}$ es la resonancia dipolar de una esfera aislada. La función dieléctrica del aluminio se calcula con buena aproximación mediante el modelo de Drude [37] con $\hbar\omega_p = 16$ eV. Por lo tanto, $\hbar\omega_s = 9.6$ eV para $f = 0.15$,

mientras que para $f = 0.5$ se tiene $\hbar\omega_s = 10.3$ eV. Así, en la Fig. 3.2, el único pico que se observa en $\text{Im}g(Q = 0, \omega)$ se puede identificar con el modo de superficie de una interfaz plana descrita por la función dieléctrica local de Maxwell Garnett correspondiente, y este pico tiene la misma posición que el pico en la función de pérdida de energía obtenido usando el modelo local. El corrimiento en la posición y su reducción de tamaño conforme Q crece se debe a la naturaleza no local de la respuesta dieléctrica.

El pico que aparece a Q finita cerca de la energía del plasmón de volumen se debe a la presencia de la función dieléctrica del aluminio $\epsilon_1(\omega)$ en $\epsilon_\infty(\omega)$ (observese la Fig. 2.1). La posición de este pico se puede entender considerando el límite $Q \rightarrow \infty$. Ya que $k^2 = Q^2 + k_z^2$ este límite es equivalente a $k \rightarrow \infty$, de tal manera que la función dieléctrica no local $\epsilon_l(k, \omega)$ en la Ec. (3.20) se puede remplazar por la función dieléctrica $\epsilon_\infty(\omega)$. Entonces, de la Ec. (3.20) se obtiene $Z = 1/\epsilon_\infty(\omega)$. Por lo tanto, aparecerá un pico en $\text{Im}g(Q \rightarrow \infty, \omega)$ a una energía $\hbar\omega_H$ tal que $\epsilon_\infty(\omega_H) = -1$. Haciendo $\epsilon_2 = 1$ en la Ec. (3.23) y utilizando el modelo de Drude para ϵ_1 dado por la Ec. (3.19) con $\tau \rightarrow \infty$, se obtiene $\hbar\omega_H = \hbar\omega_p \sqrt{1 - f/2}$, que comienza en la frecuencia del plasmón de volumen para $f = 0$ y se corre a energías más bajas conforme f aumenta, tomando el valor del plasmón de superficie $\hbar\omega_s = \hbar\omega_p/\sqrt{2}$ para $f = 1$. Para el aluminio se obtiene $\hbar\omega_H = 15.4$ eV para $f = 0.15$ y $\hbar\omega_H = 13.9$ eV para $f = 0.5$. Este pico se puede identificar con el pico de alta energía que aparece en $\text{Im}g(Q, \omega)$ en la Fig. 3.2, en el límite $Qa \rightarrow \infty$. Esto también explica porqué el corrimiento hacia el rojo de este pico es mayor para $f = 0.5$ que para $f = 0.15$.* En conclusión, $\text{Im}g(Q, \omega)$ tiene una estructura de dos picos para cualquier valor finito de Q , pero tiene una estructura de un solo pico en dos casos límite: $Q \rightarrow 0$ y $Q \rightarrow \infty$. El límite de Q pequeña corresponde a la excitación por un campo constante y se puede identificar con la aproximación local de Maxwell Garnett, y el límite de Q grande corresponde a la excitación del fondo.

Ahora sustituimos los resultados de $\text{Im}g(Q, \omega)$, mostrados en la Fig. 3.2, en la Ec. (3.14) y realizamos la integración en Q_x para obtener $\Xi(E)$. Los resultados se muestran en la Fig. 3.1, donde graficamos $\Xi(E)$ como función de E para dos valores del parámetro de impacto, $z_0 = 0.1$ y 1 nm, y dos valores diferentes de la fracción de llenado, $f = 0.15$ y 0.5 . El radio de las esferas se tomó como $a = 2.5$ nm. En contraste con el pico aislado en $\Xi_{loc}(E)$ encontrado con el modelo local, el modelo de SCIB da origen a una rica estructura de picos con un cierto ancho en $\Xi(E)$. Hay estructura en una región de baja energía, de 8 a 12 eV, aproximadamente, para $f = 0.15$ y de 6 a 13 eV, aproximadamente, para $f = 0.5$, y también en una región de mayor energía por debajo de 16 eV. El ancho de la estructura proviene tanto de la naturaleza no local de la respuesta dieléctrica $1/\epsilon_l(k, \omega)$ como de los procesos disipativos incluidos en la función dieléctrica de Drude $\epsilon_1(\omega)$.

*Si la matriz en la que se encuentran sumergidas las esferas también presentara un modo de superficie, este aparecería en la estructura de $\text{Im}g(Q, \omega)$. En el presente caso hemos tomado $\epsilon_2 = 1$ por lo que no aparece un pico asociado con el modo de superficie de la matriz.

3.3.3 Modelo de SCIB modificado

En esta sección presentamos evidencia de que el pico de alta energía que aparece en $\text{Im}g(Q, \omega)$ y en $\Xi(E)$ no debería aparecer cuando la trayectoria del electrón es exterior al material y discutimos por qué la terminación abrupta de la superficie en $z = 0$ en el modelo de SCIB usual da origen a este pico de alta energía. Para remediar estos defectos, proponemos un procedimiento, usando argumentos cualitativos, para construir un modelo de SCIB modificado que sea consistente con un perfil de densidad de esferas realista cerca de la superficie en el cual el pico de alta energía no aparece.

Terminación abrupta de la superficie en el modelo de SCIB

Primero discutiremos por qué el modelo de SCIB corresponde a una terminación abrupta de la superficie en $z = 0$. Uno esperaría que esto fuera cierto del argumento cualitativo de que el modelo de SCIB usa la función dieléctrica de volumen $\epsilon_l(k, \omega)$ de un sistema infinito de esferas distribuidas al azar, de tal manera que la distribución de esferas es la misma cerca de la superficie que en el interior del sistema. Es decir, la fracción de llenado de esferas es constante en cualquier punto del semiespacio $z < 0$. Esto se puede mostrar cuantitativamente de la siguiente manera:

Consideremos un sistema de dos componentes formado por inclusiones de geometría arbitraria y sumergidas en una matriz homogénea, confinadas al semiespacio $z < 0$, y que tiene simetría translacional en las direcciones x y y después de haber hecho un promedio sobre configuraciones. Sea la función dieléctrica local de las dos componentes $\epsilon_1(\omega)$ y $\epsilon_2 = 1$, respectivamente, de tal manera que la variable espectral es $u(\omega) = -1/(\epsilon_1(\omega) - 1)$. Se puede mostrar (ver Apéndice B)[†] que la función de respuesta superficial $g(Q, \omega)$ tiene una representación espectral

$$g(Q, \omega) = -\frac{f}{2} \sum_s \frac{D_s(Q)}{u(\omega) - n_s(Q)}, \quad (3.25)$$

donde f es la fracción de llenado de la componente 1 infinitamente lejos de la superficie, donde suponemos que tiene un valor constante. La intensidad de los modos $D_s(Q)$ y las posiciones $n_s(Q)$ dependen únicamente de la geometría y del vector de onda Q . Para un sistema con un número grande de inclusiones, los modos de interfaz forman una distribución esencialmente continua

$$g(Q, \omega) = -\frac{f}{2} \int_0^1 \frac{D(Q, n)dn}{u - n}, \quad (3.26)$$

[†]En realidad en el Apéndice B se obtiene la Ec.(4.19). Sin embargo, la Ec.(3.25) es idéntica a la Ec. (4.19) salvo por el factor f y su dependencia únicamente en la magnitud de Q . Una versión simplificada de la deducción puede encontrarse en la Ref. [32].

donde la densidad espectral $D(Q, n)$ es real y positiva, con un valor diferente de cero únicamente en el intervalo $0 \leq n \leq 1$. En el Apéndice C [32] se deduce la siguiente regla de suma para el momento de orden cero, $\mu_0(Q)$, de la densidad espectral:

$$\begin{aligned}\mu_0(Q) &\equiv \int_0^1 D(Q, n) dn \\ &= \frac{2Q}{f} \int_{-\infty}^0 e^{2Qz} f(z) dz.\end{aligned}\quad (3.27)$$

Aquí $f(z)$, la fracción de llenado de la componente 1 dependiente de z , es la fracción de una superficie plana a un valor dado de z que cae en el interior de la componente 1. La "constante de normalización" $f/2$ en la Ec. (3.27) se escogió de tal manera que $\mu_0(Q) = 1$ para un semiespacio con una fracción de llenado constante de la componente 1, $f(z) = f$ para $z \leq 0$.

Ahora bien, se puede mostrar que la función espectral correspondiente al modelo de SCIB para la función de respuesta superficial tiene momento de orden cero $\mu_0(Q) = 1$. La prueba consiste en desarrollar la función de respuesta superficial en potencias de $1/u$ utilizando, por un lado las Ecs. (3.26) y (3.27) y por otro lado las Ecs. (2.35), (2.39), (3.20) y (3.4). De las Ecs. (3.26) y (3.27) encontramos $g = -\frac{1}{2}f\mu_0 u^{-1} + O(u^{-2})$. Por otro lado, las Ecs. (2.35) y (2.39) dan $1/\epsilon_l = 1 + fu^{-1} + O(u^{-2})$. Utilizando esta expresión para $1/\epsilon_l$ en la integral en la Ec. (3.20), ésta se puede hacer inmediatamente dando $Z = 1 + fu^{-1} + O(u^{-2})$, que al substituirse en la Ec. (3.4) da $g = -\frac{1}{2}fu^{-1} + O(u^{-2})$. Comparando los términos con $1/u$ en estas dos expresiones para g obtenemos el resultado deseado, $\mu_0(Q) = 1$. Por lo tanto, el modelo de SCIB es consistente con una fracción de llenado de esferas $f(z) = f$ en el semiespacio $z < 0$.

Siguiendo la deducción del párrafo anterior, pero usando la Ec. (2.35) antes de aplicar la regla de suma Ec. (2.39), se puede mostrar que el momento de orden cero es la suma de contribuciones separadas del modo de volumen y de los modos superficiales:

$$\mu_0 = \mu_0^{(B)}(Q) + \mu_0^{(S)}(Q) = 1, \quad (3.28)$$

donde

$$\mu_0^{(B)}(Q) = \frac{2Q}{\pi} \int_{-\infty}^0 C_b(k) \frac{dk_z}{Q^2 + k_z^2}, \quad (3.29)$$

$$\mu_0^{(S)}(Q) = \frac{2Q}{\pi} \int_{-\infty}^0 \sum_s C_s(k) \frac{dk_z}{Q^2 + k_z^2}, \quad (3.30)$$

con $k^2 = Q^2 + k_z^2$. Estas ecuaciones se usarán posteriormente para construir el modelo de SCIB modificado.

Presentaré ahora algunos argumentos que sugieren que el pico de alta energía en las Figs. 3.1 y 3.2, que proviene del término correspondiente al modo de volumen $C_b/(u-1)$ en la Ec. (2.35), es un resultado artificial del modelo de SCIB y no debería aparecer cuando los electrones viajan en una trayectoria exterior a la superficie. En primer lugar, es bien conocido que un electrón que viaja en una trayectoria rectilínea clásica puede excitar un plasmón de volumen en una esfera descrita por una función dieléctrica local, únicamente en el caso en que la trayectoria atraviese las esferas.[12],[53] Como en nuestro caso la trayectoria del electrón no cruza ninguna de las esferas, uno debería esperar un acoplamiento solamente con los modos de interfaz. En segundo lugar, en la deducción de la ecuación para $\epsilon_l(k, \omega)$, que se usa para calcular la pérdida de energía de electrones que pasan a través del sistema de esferas, se aplicó una densidad de carga externa de la forma [11] $\rho(z) = \rho_0 e^{ikz}$. En ese trabajo se mostró que el término correspondiente al plasmón de volumen se origina enteramente de la parte de la densidad de carga externa que se localiza en el interior de las esferas. Como esta carga externa representa el traslape de las funciones de onda inicial y final de los electrones dispersados por el sistema, se esperaría que si los electrones no penetraron a las esferas, la densidad de carga externa en el interior de las esferas sería cero y no habría excitación del modo de volumen.

En el modelo de SCIB, la carga externa en el medio infinito ficticio es una densidad de carga superficial en el plano $z = 0$ asociada con la discontinuidad de D_z : $4\pi\sigma^{ext} = 2D_z(z = 0^-)$. Claramente, esta carga externa cruza por el interior de aquellas esferas cortadas por el plano $z = 0$ y éste es precisamente el defecto más importante del modelo. En el límite $Q \rightarrow \infty$ (o $k \rightarrow \infty$), el potencial debido a esta carga se localiza en el plano $z = 0$, de tal manera que no se excitan los modos de interfaz. Así mismo, en este límite la función dieléctrica inversa dada por la Ec. (3.23) representa, simplemente, el apantallamiento de la carga externa por las funciones dieléctricas de los dos medios, pesados por los factores f y $1-f$, que son las probabilidades de que la carga externa esté en el interior del medio 1 y 2, respectivamente.

Perfil de llenado suave

En esta sección deducimos expresiones para la fracción de llenado de esferas dependiente de z , $f(z)$. Mostraremos que para cualquier distribución de esferas físicamente razonable, $f(z)$ debe ser una función continua de z , y en particular, $f(z)$ no puede cambiar discontinuamente de un valor constante f para $z < 0$ al valor cero para $z > 0$, como en el modelo de SCIB usual. También encontraremos un resultado particular para $f(z)$, suponiendo una distribución simple de esferas, y usaremos este resultado para calcular el momento de orden cero de la función espectral del semiespacio.

Supongamos que todas las esferas tienen el mismo radio a . Para un sistema

tridimensional infinito que es invariante ante translaciones después de haber hecho un promedio sobre configuraciones, la relación entre la fracción de llenado de esferas f (constante) y la densidad de centros de esferas n es $f = \frac{4}{3}\pi a^3 n$. Sin embargo, si las esferas están confinadas a un semiespacio, tanto la densidad de centros como la fracción de llenado de esferas dependerán de z .

Para encontrar la relación entre $f(z)$ y $n(z)$, tomemos una sola esfera centrada en z_i , e imaginemos que cortamos la esfera con un plano de área L^2 en un valor dado de z . La contribución de la esfera a la fracción de llenado para este valor de z , que denotaremos como $f_i(z)$, es la fracción del área L^2 que está contenida en el interior de la esfera,

$$f_i(z) = \pi [a^2 - (z - z_i)^2] / L^2, \quad (3.31)$$

para $z_i - a \leq z \leq z_i + a$. Si $|z - z_i| > a$, el plano no intersecta la esfera, de tal manera que $f_i(z) = 0$. La contribución total de todas las esferas a $f(z)$ se encuentra reemplazando z_i , en la Ec. (3.31), por una variable continua z' , multiplicando por $L^2 n(z') dz'$ donde $n(z')$ es la densidad de centros de esferas, e integrando sobre z' :

$$f(z) = \pi \int_{z-a}^{z+a} n(z') [a^2 - (z - z')^2] dz'. \quad (3.32)$$

Si las esferas no penetran la superficie $z = 0$, los centros de las esferas deben estar en la región $z \leq -a$, de tal manera que $n(z) = 0$ para $z > -a$. Podemos encontrar una expresión específica para $f(z)$, haciendo la suposición más simple posible para $n(z)$ en la región $z \leq -a$, es decir, $n(z) = n = \text{const.}$ Con esta suposición, la Ec. (3.32) conduce a

$$\begin{aligned} f(z) &= \frac{3}{4} \left[\left(\frac{z}{a}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{z}{a}\right)^3 \right] f, & -2a < z < 0; \\ &= f, & z < -2a. \end{aligned} \quad (3.33)$$

En la Fig. 3.3 se muestra la función escalón $n(z)$ y la función continua asociada a ella $f(z)$.

El momento de orden cero de la función espectral $D(n)$, definida por la Ec. (3.26), debe tener un valor dado por la regla de suma de la Ec. (3.27). Si usamos el perfil de densidad $f(z)$ dado por la Ec.(3.33) en la Ec. (3.27) para calcular el momento de orden cero, que denotaremos como $\mu_0^{(M)}(Q)$, el resultado es

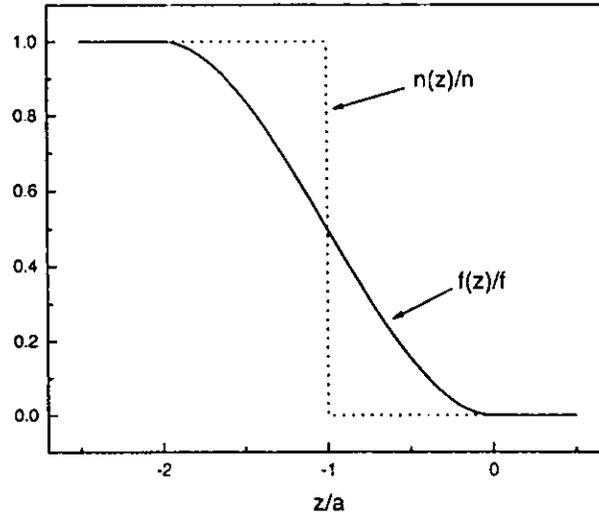


Fig. 3.3. Fracción de volumen de esferas $f(z)$ dependiente de z , como función de z/a , cuando la densidad de centros de esferas $n(z)$ es una función escalón. La línea punteada es la función escalón $n(z)/n$ y la línea continua corresponde a $f(z)/f$.

$$\mu_0^{(M)}(Q) = e^{-4Qa} + \frac{3}{2}Qa\lambda(2Qa), \quad (3.34)$$

donde

$$\lambda(x) = 2 \left[\frac{1}{x^3} - \frac{1}{x^4} - e^{-2x} \left(\frac{2}{3x} - \frac{1}{x^3} - \frac{1}{x^4} \right) \right]. \quad (3.35)$$

La Fig. 3.4 muestra una gráfica de $\mu_0^{(M)}(Q)$ como función de Qa . Recordemos que $\mu_0 = 1$ para una fracción de llenado constante en el semiespacio, $f(z) = f$ para $z \leq 0$. El resultado $\lim_{Q \rightarrow 0} [\mu_0^{(M)}(Q)] = 1$ se puede entender del hecho de que un potencial externo, en el límite de Q pequeña, penetra infinitamente en el semiespacio, de tal manera que la caída de $f(z)$ en la región $-2a < z < 0$ no afecta y sólo el valor constante $f(z) = f$ lejos de la superficie es importante. Conforme Qa crece, el potencial externo penetra menos profundamente en el semiespacio de tal manera que la disminución de $f(z)$ cerca de la superficie causa una disminución correspondiente de $\mu_0^{(M)}(Q)$.

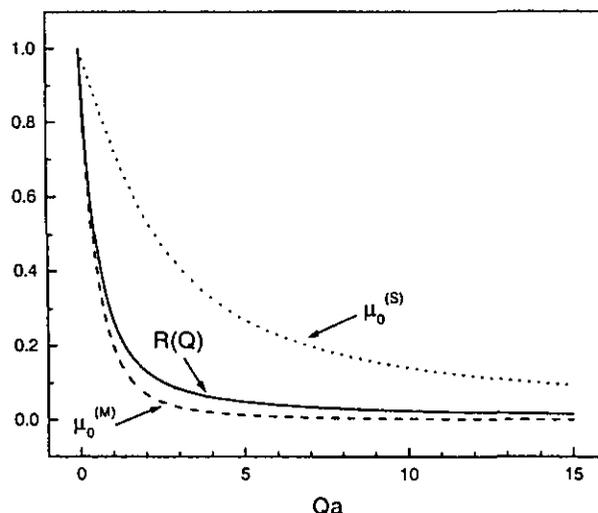


Fig. 3.4. La línea punteada es la contribución de los modos de interfaz $\mu_0^{(S)}$ al momento de orden cero μ_0 de la función espectral $D(Q, n)$, como función de Qa , para el modelo de SCIB. La línea de trazos es el momento de orden cero $\mu_0^{(M)}$ de la función espectral $D(Q, n)$, como función de Qa , cuando se usa la fracción de llenado $f(z)$ dependiente de z mostrada en la Fig. 3.1, en la regla de suma dada por la Ec. (3.27). La línea continua corresponde a la razón $R(Q) = \mu_0^{(M)}(Q)/\mu_0^{(S)}(Q)$, como función de Qa .

Descripción del modelo de SCIB modificado

El modelo de SCIB usual aplicado al sistema de esferas en un semiespacio tiene dos defectos. En primer lugar, hemos presentado argumentos que sugieren que el pico de alta energía, que se origina del término correspondiente al modo de volumen $C_b/(u-1)$ en la Ec. (2.35), no debería estar presente. En segundo lugar, el modelo no considera de manera correcta la variación de $f(z)$ cerca de la superficie ya que da un valor constante para el momento de orden cero, $\mu_0 = 1$, que no concuerda con la disminución del momento de orden cero $\mu_0^{(M)}(Q)$ mostrado en la Fig. 3.4.

Con el fin de corregir estos defectos, proponemos la siguiente modificación para el modelo de SCIB. Primero, simplemente omitimos el término correspondiente al plasmón de volumen en la Ec. (2.35) haciendo $C_b = 0$. Segundo, modificamos los términos correspondientes a los modos de superficie de tal manera que el momento de orden cero de la función espectral concuerda con el valor "exacto" $\mu_0^{(M)}(Q)$ encontrado para nuestro modelo de perfil de llenado suave. Para hacer esta modificación, notamos que los términos correspondientes a los modos de superficie en la Ec. (2.35) dan un valor de $\mu_0^{(S)}(Q)$ que se puede calcular de la Ec. (3.30). La integral que aparece en esta ecuación se puede calcular si aproximamos la intensidad total de los modos de

superficie (línea de trazos de la Fig. 2.1) usando el siguiente ajuste analítico [22]:

$$\sum_s C_s(k) \simeq \frac{b}{\sqrt{\rho^2 + b^2}}, \quad (3.36)$$

donde $\rho = ka$ y $b = 2.262$. Entonces, de la Ec. (3.30) se obtiene

$$\mu_0^{(S)}(Q) = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{b}{Qa}\right). \quad (3.37)$$

Una gráfica de $\mu_0^{(S)}(Q)$ como función de Qa se muestra en la Fig. 3.4. Claramente $\mu_0^{(S)}(Q) > \mu_0^{(M)}(Q)$, de tal manera que el momento de orden cero sigue siendo demasiado grande, aún después de haber removido el término de volumen. La manera más directa de obtener el valor correcto del momento de orden cero $\mu_0^{(M)}(Q)$ es multiplicar todos los pesos de los modos de superficie por el cociente

$$R(Q) = \frac{\mu_0^{(M)}(Q)}{\mu_0^{(S)}(Q)}. \quad (3.38)$$

El cociente $R(Q)$ se grafica como función de Qa en la Fig. 3.4.

Por lo tanto, el modelo de SCIB modificado consiste en remplazar el inverso de la función dieléctrica de volumen $1/\epsilon_l(k, \omega)$ en la Ec. (3.20) por una función dieléctrica inversa modificada

$$\frac{1}{\epsilon_l^{(M)}(\mathbf{k}, \omega)} = \frac{1}{\epsilon_2} \left[1 + fR(Q) \sum_s \frac{C_s(k)}{u - n_s(k)} \right]. \quad (3.39)$$

Ya que $R(Q)$ cae rápidamente conforme Q crece, la dispersión de los modos de interfaz para valores grandes de k jugarán un papel menor en el modelo de SCIB modificado que en el modelo de SCIB original. Por lo tanto, el modelo de SCIB modificado debe dar un espectro de pérdida de energía más angosto y más parecido al espectro del modelo local.

Resultados y discusión

Sustituyendo $1/\epsilon_l^{(M)}(\mathbf{k}, \omega)$ en la Ec. (3.20) para la impedancia superficial y usando la Ec. (3.4) se obtiene una expresión para la función de respuesta superficial $\text{Im } g^{(M)}(Q, \omega)$ correspondiente al modelo de SCIB modificado. En la Fig. 3.5 mostramos $\text{Im } g^{(M)}(Q, \omega)$ como función de Qa y $\hbar\omega$ para $f = 0.15$ y 0.5 . Obviamente, ya que el polo proveniente del plasmón de volumen se removió de la respuesta dieléctrica de

volumen $1/\epsilon_l$, no hay estructura en $\text{Im } g^{(M)}(Q, \omega)$ alrededor de $\hbar\omega \approx 15$ eV. Para $Qa = 0$ hay un pico aislado que también aparece en el modelo de SCIB original. Entonces para $Qa > 0$ aparece una estructura de muchos picos cuyo peso es considerablemente menor que la estructura correspondiente en el modelo de SCIB usual, mostrado en la Fig. 3.2. Además, conforme Qa crece se produce una caída extremadamente rápida de $\text{Im } g^{(M)}(Q, \omega)$. Por ejemplo, para ambas fracciones de llenado, $f = 0.15$ y 0.5 , y $Qa = 6$, $\text{Im } g^{(M)}(Q, \omega)$ casi ha desaparecido. Este comportamiento proviene de la rápida caída de $R(Q)$, como función de Qa , como se ve en la Fig. 3.4.

Calculemos ahora $\Xi(E)$ para el modelo de SCIB modificado sustituyendo $\text{Im } g^{(M)}(Q, \omega)$ en la Ec. (3.14). Los resultados se muestran en la Fig. 3.1, junto con los resultados de los otros dos modelos mencionados antes, para las mismas fracciones de llenado y parámetros de impacto, es decir, para $f = 0.15$ y 0.5 , y $z_0 = 0.1$ y 1 nm. Podemos ver que ahora $\Xi(E)$ depende muy débilmente de z_0 , que la estructura aislada por debajo de 16 eV ha desaparecido, y que hay una estructura de picos alrededor de 10 eV para $f = 0.15$, y 11 eV para $f = 0.5$. La estructura de picos es de menor tamaño y esta corrida a más altas energías para el modelo de SCIB modificado comparada con la estructura de picos del modelo de SCIB usual. Asimismo, este corrimiento a altas energías se incrementa conforme f se incrementa.

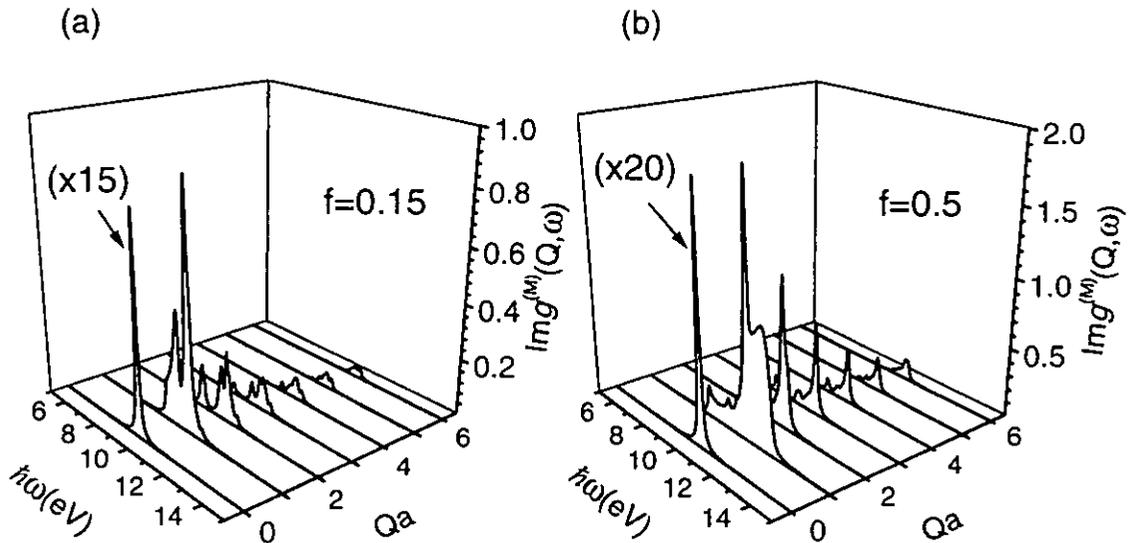


Fig. 3.5. (a) Función de pérdida superficial $\text{Im } g^{(M)}(Q, \omega)$, como función de Qa y $\hbar\omega$, para esferas de aluminio en vacío usando el modelo de SCIB modificado y una fracción de llenado $f = 0.15$. (b) Igual que en (a) pero para $f = 0.5$.

Finalmente, esperamos que los efectos de la no localidad disminuyan al disminuir el radio a de las esferas, ya que $\epsilon_l(k, \omega)$ depende de k a través de la combinación

$\rho = ka$. Por lo tanto, el espectro de pérdida de energía, para cualquiera de los modelos de SCIB, se debe aproximar al espectro de pérdida de energía local conforme $a \rightarrow 0$.

En conclusión, hemos mostrado que la región superficial del sistema tiene una fuerte influencia en el espectro de pérdida de energía. Con el fin de tomar en cuenta la región superficial, hemos construido un modelo de SCIB modificado que corrige algunos de los defectos del modelo de SCIB usual. Sin embargo, el nuevo modelo es aún una teoría aproximada ya que se basa en una aproximación de campo medio y no trata correctamente la correlación entre las posiciones de las esferas cerca de la superficie además de que se utilizó un procedimiento *ad hoc* para eliminar el término correspondiente al modo de volumen de las esferas.

3.4 Conclusiones

En este capítulo calculamos el espectro de pérdida de energía de un sistema desordenado semi-infinito partiendo de modelos sobre sistemas desordenados infinitos representados por una respuesta dieléctrica efectiva no local, $\epsilon_l(k, \omega)$. Se consideraron tres modelos distintos para calcular de forma aproximada la función de respuesta superficial del sistema $g(Q, \omega)$ en términos de la función dieléctrica de bulto $\epsilon_l(k, \omega)$.

En el primer modelo se utilizó el límite local ($k = 0$) para calcular la función dieléctrica de bulto. En este límite dicha función dieléctrica se reduce a la bien conocida función dieléctrica de Maxwell Garnett, y el cálculo de la función de respuesta superficial es muy simple. Determinamos el espectro de pérdida de energía para un sistema de esferas de aluminio distribuidas al azar en un semiespacio y sumergidas en el vacío. Encontramos un pico aislado de pérdida de energía del sistema asociado con las resonancias dipolares de las esferas. La posición del pico depende de la fracción de llenado de esferas pero es independiente de su radio.

El segundo modelo es el de barrera infinita semiclásica (SCIB), el cual había sido aplicado previamente para encontrar la función de respuesta superficial de medios homogéneos no locales. La inversa de la función dieléctrica no local del medio infinito tiene resonancias asociadas con los modos dipolares y de mayor orden inducidos en la superficie de las esferas y que tienen frecuencias menores a la frecuencia de plasma del material de las esferas. También tiene un modo de volumen a la frecuencia de plasma que se debe a los electrones que pasan a través de las esferas. Los picos de pérdida de energía asociados con estos modos también aparecen en el espectro de pérdida de energía del semiespacio, pero están recorridos a energías más bajas que en el caso del medio infinito.

El tercer modelo es un modelo de SCIB modificado en el que se introduce información acerca de la distribución espacial de las esferas cerca de la superficie. Se sabe que el modelo de SCIB usual no representa la región superficial de forma adecuada, así que la intención de este modelo es corregir parcialmente esta deficiencia. Primero eliminamos el modo de volumen, argumentando que los electrones no pasan

a través de las esferas. Luego modificamos los pesos de los modos de interfaz de tal manera que su peso total sea consistente con la distribución de esferas cerca de la superficie. Se propuso un modelo simple para la distribución de esferas cuyos centros se localizan al azar pero suponiendo que no pueden penetrar el plano que define a la superficie del semiespacio. El modelo de SCIB modificado da una estructura de picos de pérdida de origen interfacial los cuales tienen un menor tamaño y ancho, comparados con los del modelo de SCIB usual y se eliminó el pico de alta energía asociado al modo de volumen de las esferas.

Capítulo 4

SISTEMAS INHOMOGÉNEOS EN UNA PLACA: CASO ORDENADO

En el capítulo anterior se empleó el concepto de medio efectivo para calcular la función de pérdida de energía de un electrón que viaja paralelamente a la superficie de un sistema de esferas distribuidas al azar en un semiespacio. Para esto se construyeron tres modelos simples. Los primeros dos modelos correspondían a la versión local y no local de un volumen truncado. En el tercero se eliminaron *ad hoc* ciertas características sin realidad física que surgieron como producto del modelo no local y se incluyeron los efectos debidos a la distribución de las esferas cerca de la superficie del semiespacio. En este capítulo atacamos el problema más general de esferas distribuidas en una placa pero utilizando una solución formal exacta en lugar del modelo de medio efectivo. El caso del semiespacio se puede considerar como el límite de placas gruesas. El procedimiento seguido aquí consiste en escribir la función de respuesta superficial en forma de una representación espectral. Los polos y pesos en esta representación se determinan a través de los eigenvalores y eigenvectores de una matriz de interacción. Esta matriz toma en cuenta la interacción electromagnética, en el límite cuasiestático, entre las esferas polarizadas hasta un orden multipolar arbitrario. El espectro de pérdida de energía se puede calcular fácilmente en términos de esta función de respuesta superficial. Además de la distribución desordenada de esferas, este procedimiento nos permite considerar el caso de sistemas *ordenados* de esferas, el cual es un problema interesante en si mismo. Comenzaremos estudiando primero el caso ordenado y en el capítulo siguiente aplicaremos la teoría al caso desordenado.

4.1 Formalismo

Consideremos un arreglo de esferas idénticas de radio a y función dieléctrica local $\varepsilon_s(\omega)$ cuyos centros están localizados en una red cúbica y ocupan una región del espacio en forma de placa como se muestra en la Fig. 4.1. El sistema de coordenadas se escoge de tal manera que el eje z apunta en la dirección $[001]$ de la red cúbica y las esferas están en la región $z < 0$. El plano xy es tangente a la capa superior de esferas cuyos centros caen en el plano $z = -a$. Un electrón rápido viaja con una rapidez v_I en una trayectoria rectilínea sobre la placa y a lo largo del eje y . Sus coordenadas al tiempo t son $(x_0, v_I t, z_0)$, donde z_0 es el parámetro de impacto. Los ejes del sistema

de coordenadas fijos a la red, denotados por x' , y' , y z' , apuntan a lo largo de las direcciones cristalográficas $[100]$, $[010]$, y $[001]$, respectivamente. Los ejes primados y no primados tienen un origen común y el ángulo entre los ejes x y x' se denota por ϕ (ver Fig. 4.1). Por lo tanto, la celda unitaria bidimensional es un cuadrado rotado un ángulo ϕ respecto al eje x . El electrón al moverse polariza al sistema de esferas y el campo eléctrico producido por esta polarización actúa sobre el electrón. Nuestro objetivo es calcular la potencia que necesitaría una fuerza externa, trabajando en contra de las fuerzas de polarización, para mantener al electrón viajando con rapidez constante v_I . Ya que estamos considerando electrones muy rápidos, que se desvían muy poco de su trayectoria rectilínea y cuyo cambio en energía es muy pequeño comparado con su energía inicial, esta potencia se puede identificar con la potencia perdida por el electrón. En el cálculo se va a despreciar el campo magnético producido por el electrón incidente, de tal manera que el campo producido por el electrón será únicamente el campo coulombiano longitudinal cuasiestático. Esta aproximación cuasiestática es válida siempre que $(v_I/c)^2 \ll 1$, donde c es la velocidad de la luz.

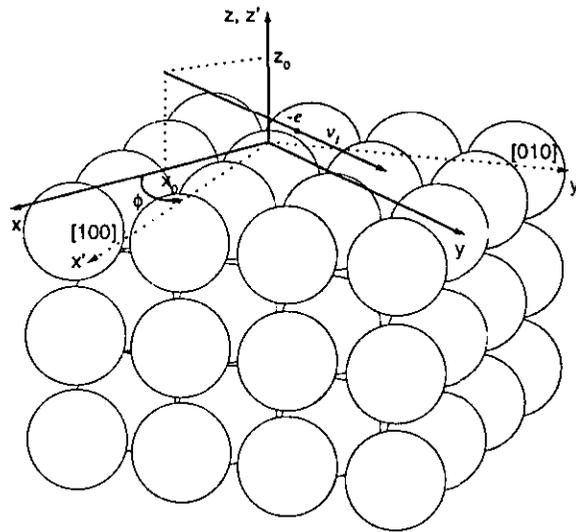


Fig. 4.1. Un electrón con carga $-e$ se mueve paralelamente a un arreglo ordenado de esferas, con una velocidad $\mathbf{v}_I = v_I \mathbf{e}_y$. La dirección $[100]$ de la red forma un ángulo ϕ con respecto al eje x .

Ahora consideraremos el cálculo de la pérdida de energía. Es conveniente trabajar con transformadas de Fourier con respecto al tiempo y las dos variables espaciales x y y ya que el sistema es infinito en dichas direcciones. Por ejemplo, en la región $z < z_0$, la transformada de Fourier temporal del potencial producido por las cargas externas localizadas en $z \geq z_0$, que llamaremos potencial externo, satisface la ecuación de Laplace y se puede escribir como [32]

$$\phi^{ext}(\rho, z; \omega) = \int \frac{d^2 Q}{(2\pi)^2} \phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega) e^{i\mathbf{Q}\cdot\rho + Qz}; \quad z < z_0, \quad (4.1)$$

donde $\rho = (x, y)$, y ω y $\mathbf{Q} = (Q_x, Q_y)$ son la frecuencia y el vector de onda bidimensional que son las variables de Fourier correspondientes a la transformación temporal y espacial, respectivamente. La magnitud de \mathbf{Q} se denota por $Q \equiv |\mathbf{Q}|$.

Similarmente, el potencial inducido ϕ^{ind} en la región $z > 0$ satisface la ecuación de Laplace y se puede escribir como

$$\phi^{ind}(\rho, z; \omega) = \int \frac{d^2 Q}{(2\pi)^2} \phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) e^{i\mathbf{Q}\cdot\rho - Qz}; \quad z > 0. \quad (4.2)$$

Dentro de la teoría de respuesta lineal suponemos que existe una relación lineal entre los potenciales externos e inducidos y que se puede escribir, en su forma más general, como

$$\phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = - \sum_{\mathbf{Q}'} g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega) \phi^{ext}(\mathbf{Q}', \omega), \quad (4.3)$$

donde la función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega)$ satisface

$$g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega) = g^*(-\mathbf{Q}, -\mathbf{Q}'; -\omega), \quad (4.4)$$

debido al requerimiento de que $\phi^{ind}(\rho, z; t)$ debe ser real si $\phi^{ext}(\rho, z; t)$ es real. Aquí * denota complejo conjugado y $g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega)$ juega el papel de una amplitud de reflexión longitudinal en analogía con la reflexión de las ondas transversales. En nuestro caso, la periodicidad de la red cuadrada en el plano paralelo a la interfaz nos permite escribir

$$\phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = - \sum_{\mathbf{G}} g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}; \omega) \phi^{ext}(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \omega), \quad (4.5)$$

donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca bidimensional correspondiente a la red cuadrada.

La energía perdida dW por el electrón al moverse una distancia dy está dada por

$$\frac{dW}{dy} = -e \left. \frac{\partial \phi^{ind}(x, y, z, t)}{\partial y} \right|_{x=z_0, y=v_f t, z=z_0}, \quad (4.6)$$

donde $-e$ es la carga del electrón, y $x = x_0$, $y = v_I t$, $z = z_0$ son las ecuaciones de su trayectoria. En nuestro caso, donde la carga externa es un electrón que se mueve con densidad de carga $\rho(x, y, z, t) = -e\delta(x - x_0)\delta(y - v_I t)\delta(z - z_0)$, el potencial externo $\phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega)$ está dado por

$$\phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega) = -\epsilon(2\pi)^2 \frac{e^{-Qz_0}}{Q} e^{-iQ_x x_0} \delta(\omega - Q_y v_I). \quad (4.7)$$

Calculando $\phi^{ind}(x, y, z, t)$ usando las Ecs. (4.2), (4.5) y (4.7) se puede obtener dW/dy al substituir en la Ec. (4.6)

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dy} = & -i \frac{e^2}{v_I} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dQ_x \sum_{G_x, G_y} g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}; \omega) e^{-Qz_0} \\ & \times \frac{e^{-|\mathbf{Q} + \mathbf{G}| z_0}}{|\mathbf{Q} + \mathbf{G}|} e^{-iG_x x_0} \left(\frac{\omega}{v_I} - G_y \right) e^{-iG_y v_I t}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

donde

$$\mathbf{Q} = \left(Q_x, \frac{\omega}{v_I} - G_y \right) \quad \text{y} \quad \mathbf{Q} + \mathbf{G} = \left(Q_x + G_x, \frac{\omega}{v_I} \right). \quad (4.9)$$

Se puede mostrar que la expresión anterior para dW/dy es una cantidad real usando la Ec. (4.4). Observamos que en esta expresión hay términos que oscilan en el tiempo, que corresponden a un intercambio de energía que oscila en el tiempo y que se deben a la periodicidad del arreglo de esferas. Como sólo nos interesa el promedio temporal de la pérdida de energía, esto implica que al promediar en el tiempo en la suma sobre G_y sólo el término con $G_y = 0$ sobrevive. Tomando esto en cuenta y transformando la integral sobre frecuencias, en el lado derecho de la Ec. (4.8), en una integral sobre frecuencias positivas y usando la propiedad de simetría (4.4), se puede escribir

$$\left\langle \frac{dW}{dy} \right\rangle_t = \frac{e^2}{\pi v_I^2} \int_0^\infty \omega d\omega \sum_{G_x} \int_{-\infty}^\infty dQ_x \operatorname{Im} \left[\frac{g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}; \omega)}{|\mathbf{Q} + \mathbf{G}|} e^{-iG_x x_0} \right] e^{-Qz_0} e^{-|\mathbf{Q} + \mathbf{G}| z_0}, \quad (4.10)$$

donde $\langle \dots \rangle_t$ significa promedio temporal, y

$$\mathbf{Q} = \left(Q_x, \frac{\omega}{v_I} \right) \quad \text{y} \quad \mathbf{Q} + \mathbf{G} = \left(Q_x + G_x, \frac{\omega}{v_I} \right). \quad (4.11)$$

Esta expresión para $\langle dW/dy \rangle_t$ da la pérdida de energía por unidad de longitud para un electrón que viaja en una trayectoria rectilínea a lo largo del eje y , a una distancia z_0 sobre la interfaz y a una distancia lateral x_0 del origen. Por simplicidad

suponemos que el haz de electrones tiene un parámetro de impacto fijo z_0 y describe un barrido lateral, lo cual corresponde a promediar las trayectorias del electrón sobre el parámetro x_0 . Esto significa que en la expresión para $\langle dW/dy \rangle_t$ dada por la Ec. (4.10), los términos con $G_x \neq 0$ se promedian a cero, dejando únicamente el término con $G_x = 0$. Por lo tanto, podemos escribir

$$\left\langle \frac{dW}{dy} \right\rangle_{t, x_0} = \frac{e^2}{\pi v_I^2} \int_0^\infty \omega d\omega \int_{-\infty}^\infty dQ_x \frac{e^{-2Qz_0}}{Q} \text{Im } g(\mathbf{Q}; \omega), \quad (4.12)$$

donde $\langle \dots \rangle_{t, x_0}$ significa promedio temporal y lateral y

$$g(\mathbf{Q}, \omega) \equiv g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}; \omega). \quad (4.13)$$

Ahora definimos $d^2P/dldE$ como la probabilidad por unidad de camino recorrido, por unidad de energía, de que un electrón sea dispersado con una pérdida de energía $E = \hbar\omega$, por lo tanto

$$\left\langle \frac{dW}{dy} \right\rangle_{t, x_0} = \int_0^\infty dE E \frac{d^2P}{dl dE}. \quad (4.14)$$

La cantidad adimensional

$$\Xi(E) \equiv a_0 \frac{m_0 v_I^2}{2} \frac{d^2P}{dl dE}, \quad (4.15)$$

es la función de probabilidad de pérdida de energía. Aquí a_0 es el radio de Bohr, m_0 es la masa en reposo del electrón y v_I es la velocidad del electrón incidente. Combinando las Ecs.(4.12), (4.14) y (4.15) se puede escribir finalmente

$$\Xi(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dQ_x \frac{e^{-2Qz_0}}{Q} \text{Im } g(\mathbf{Q}, \omega), \quad (4.16)$$

donde

$$\mathbf{Q} = \left(Q_x, \frac{\omega}{v_I} \right). \quad (4.17)$$

El siguiente paso consiste en calcular la función de respuesta $g(\mathbf{Q}, \omega)$. De acuerdo con la Ec. (4.3) esto implica que debemos encontrar el potencial inducido $\phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega)$ con la misma \mathbf{Q} que el potencial externo, es decir,

$$\phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = -g(\mathbf{Q}, \omega) \phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (4.18)$$

Esta función de respuesta contiene información acerca de la interacción entre las esferas. Siguiendo el procedimiento descrito en el Apéndice B [32], el cálculo de $g(\mathbf{Q}, \omega)$ se efectúa a todos los órdenes multipolares y se expresa como una representación espectral de la siguiente forma,

$$g(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{2} \sum_s \frac{D_s(\mathbf{Q})}{u(\omega) - n_s(\mathbf{Q})}, \quad (4.19)$$

donde

$$u(\omega) = -\frac{1}{\varepsilon_s(\omega) - 1} \quad (4.20)$$

es la variable espectral, que depende de las propiedades dieléctricas del material. El procedimiento para calcular $n_s(\mathbf{Q})$ y $D_s(\mathbf{Q})$ se resume en el Apéndice B. Resulta que $n_s(\mathbf{Q})$ corresponde a los eigenvalores de la matriz de interacción

$$H_{lmi}^{l'm'j}(\mathbf{Q}) = \frac{l}{2l+1} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ij} + \frac{1}{4\pi} \sqrt{ll'} a^{l+l'+1} B_{lmi}^{l'm'j} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\rho_j - \rho_i)} (1 - \delta_{ij}), \quad (4.21)$$

donde $B_{lmi}^{l'm'j}$ es una matriz que acopla los momentos multipolares q_{lmi} , inducidos en la esfera i , con los momentos multipolares q_{lmj} inducidos en la esfera j y está dada por la Ec. (2.21) [40], es decir,

$$B_{lmi}^{l'm'j} = (-1)^{l'+m'} \frac{Y_{l+l', m-m'}^*(\theta_{ij}, \varphi_{ij})}{R_{ij}} \quad (4.22)$$

$$\times \left[\frac{(4\pi)^3 (l+l'+m-m')!(l+l'-m+m')!}{(2l+1)(2l'+1)(2l+2l'+1)(l+m)!(l-m)!(l'+m')!(l'-m')!} \right]^{1/2}.$$

Aquí $R_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$ es la distancia entre la esfera j en \mathbf{R}_j y la esfera i en \mathbf{R}_i , Y_{lm} es el armónico esférico de orden lm [54], y θ_{ij} y φ_{ij} son los ángulos polar y azimutal del vector $\mathbf{R}_{ij} \equiv \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$. Nótese que la posición de las esferas es completamente arbitraria en las expresiones anteriores, así que se pueden usar para un sistema de esferas tanto ordenado como desordenado.

Ahora definimos la matriz $U_{lmi,s}$ como la matriz que diagonaliza a $H_{lmi}^{l'm'j}$, es decir,

$$\sum_{lmi, l'm'j} U_{s, lmi}^{-1} H_{lmi}^{l'm'j} U_{l'm'j, s'} = n_s \delta_{ss'}. \quad (4.23)$$

Entonces, se puede mostrar (ver Apéndice B) que las intensidades $D_s(\mathbf{Q})$ se pueden escribir como

$$D_s(\mathbf{Q}) = \sum_{lmi, l'm'j} A_{Q, lmi} U_{lmi, s} U_{s, l'm'j}^{-1} A_{l'm'j, Q}, \quad (4.24)$$

donde

$$A_{l'm'j, Q} = \frac{\sqrt{4\pi}}{L} (-i^{m'}) e^{-im'\eta} \sqrt{\frac{la^{2l+1}}{(2l'+1)(l'+m')!(l'-m')!}} Q^{l'-1/2} e^{Qz_i}, \quad (4.25)$$

$A_{Q, lmi} = (A_{lmi, Q})^*$, η es el ángulo entre \mathbf{Q} y el eje x , y L es el tamaño del sistema tanto en la dirección x como en la y . Estos resultados son exactos dentro de las suposiciones mencionadas anteriormente, es decir, si las esferas se modelan mediante una función dieléctrica local y se ignoran los efectos del retardo electromagnético. Las Ecs. (4.19)-(4.25) establecen un procedimiento bien definido para el cálculo de $g(\mathbf{Q}, \omega)$.

Ya que el tamaño de nuestro sistema es infinito ($L \rightarrow \infty$), la dimensión de la matriz de interacción sería, estrictamente hablando, infinita. Sin embargo la estructura periódica del sistema con respecto a los ejes x' y y' nos permite usar una celda unitaria pequeña que contiene un número finito de esferas y tomar en cuenta el resto de las esferas mediante sumas de red, lo cual conduce a una matriz de interacción modificada pero finita. Para la red cúbica, la celda unitaria es un paralelepípedo consistente de una pila de n_z cubos, donde n_z es igual al número de capas. En esta celda unitaria se inscribe una sola esfera por cada cubo y por lo tanto, la longitud L_c de los lados de los cubos está relacionada con el radio a de las esferas mediante $L_c/a = (4\pi/3f)^{1/3}$, donde f es la fracción de llenado de esferas. La contribución de las esferas que no están consideradas explícitamente en la celda unitaria se pueden incluir en la matriz de interacción $B_{lmi}^{l'm'j}$ mediante sumas de red. Este procedimiento se resume en el Apéndice D y se encuentra que la matriz de interacción $H_{lmi}^{l'm'j}$ se puede escribir como

$$H_{lmi}^{l'm'j}(\mathbf{Q}) = \frac{l}{2l+1} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ij} + \frac{1}{4\pi} \sqrt{l'l'} a^{l+l'+1} \tilde{B}_{lmi}^{l'm'j} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\rho_j - \rho_i)}, \quad (4.26)$$

en donde ahora los índices i y j denotan a las esferas que están *dentro* de la celda unitaria y

$$\begin{aligned} \tilde{B}_{lmi}^{l'm'} &= (-1)^{l'+m'} \sum_{\lambda_{x'}, \lambda_{y'}} \frac{Y_{l+l', m-m'}^*(\theta_{\mathbf{r}_\lambda + \mathbf{R}_{ij}}, \varphi_{\mathbf{r}_\lambda + \mathbf{R}_{ij}})}{r_\lambda + \mathbf{R}_{ij}^{l+l'+1}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\lambda} \\ &\times \left[\frac{(4\pi)^3 (l+l'+m-m')! (l+l'-m+m')!}{(2l+1)(2l'+1)(2l+2l'+1)(l+m)!(l-m)!(l'+m')!(l'-m')!} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Aquí, $\mathbf{r}_\lambda = L_c(\lambda_{x'}\mathbf{e}_{x'} + \lambda_{y'}\mathbf{e}_{y'})$ es un vector de red bidimensional de la red cuadrada, $\lambda_{x'}$ y $\lambda_{y'}$ son enteros, y $\mathbf{e}_{x'}$ y $\mathbf{e}_{y'}$ son vectores unitarios a lo largo de los ejes x' y y' , respectivamente. La celda unitaria central (CUC) se localiza en $(\lambda_{x'} = 0, \lambda_{y'} = 0)$. Las sumas en la Ec. (4.27) se efectúan usando el método descrito en el Apéndice E [55].

Debido a que estamos considerando una celda unitaria con n_z esferas y $-l \leq m \leq +l$, el orden de la matriz de interacción se reduce a $N = n_z L_{\max} (L_{\max} + 2)$, donde L_{\max} es el valor máximo del momento multipolar l considerado en el cálculo. Por ejemplo, para una placa hecha de seis capas, ($n_z = 6$), y $L_{\max} = 3$, el orden de la matriz de interacción es $N = 90$.

Posteriormente presentaremos resultados numéricos para $g(\mathbf{Q}, \omega)$ para un sistema de esferas de aluminio en vacío. La respuesta dieléctrica del aluminio se modela mediante una función dieléctrica de Drude

$$\varepsilon_s(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}, \quad (4.28)$$

en donde ω_p es la frecuencia de plasma y τ el tiempo de relajación. Pero antes de presentar los resultados de la teoría exacta, es ilustrativo mostrar las predicciones de la teoría de medio efectivo de Maxwell Garnett.

4.2 Teoría de Maxwell Garnett

En la teoría de medio efectivo de Maxwell Garnett la placa inhomogénea es remplazada por un medio efectivo homogéneo de espesor d con una respuesta dieléctrica efectiva $\varepsilon_{MG}(\omega)$, dada por [44],

$$\varepsilon_{MG}(\omega) = \frac{u(\omega) - (1 + 2f)/3}{u(\omega) - (1 - f)/3}. \quad (4.29)$$

Aquí $u(\omega)$ es la variable espectral definida antes [Ec. (4.20)]. Como dijimos en el Cap. 2, esta teoría corresponde a una aproximación dipolar de campo medio lo que significa que las esferas interactúan únicamente a través de su momento dipolar inducido promedio [56].

En el caso de esferas de aluminio en vacío la variable espectral es

$$u(\omega) = \frac{\omega(\omega + i/\tau)}{\omega_p^2}, \quad (4.30)$$

donde hemos usado la función dieléctrica de Drude dada por la Ec. (4.28). Por otro lado, la función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$ para una placa homogénea de espesor d con respuesta dieléctrica local $\epsilon(\omega)$ está dada por [12]

$$g(Q, \omega) = \frac{[\epsilon^2(\omega) - 1](e^{Qd} - e^{-Qd})}{F_-(Q, \omega)F_+(Q, \omega)}, \quad (4.31)$$

donde

$$F_{\pm}(Q, \omega) = \epsilon(\omega)(e^{Qd/2} \pm e^{-Qd/2}) + e^{Qd/2} \mp e^{-Qd/2}. \quad (4.32)$$

Se observa que $\text{Im } g(Q, \omega)$ tiene dos polos cuyas frecuencias $\omega_{\pm}(Q)$ están dadas por

$$\text{Re } F_{\pm}(Q, \omega) = 0, \quad (4.33)$$

que corresponden a las relaciones de dispersión de los dos modos normales del campo eléctrico en las superficies de la placa. La existencia de estos dos modos en una placa delgada resulta del acoplamiento del plasmón de superficie de una de las caras con el correspondiente (misma ω para una Q dada) a la otra cara y que da lugar a una separación. El modo de mayor energía es un modo antisimétrico, respecto al centro de la placa, en que cargas de signos opuestos yacen en ambas superficies de la placa dada la misma posición ρ . El de menor energía es un modo simétrico en el que las cargas del mismo signo ocupan posiciones con la misma ρ en ambas caras de la placa. Ahora sustituimos ϵ_{MG} dada por las Ecs. (4.29) y (4.30) en la Ec. (4.31) para obtener la función de respuesta superficial del sistema $g_{MG}(Q, \omega)$. En el caso $\tau \rightarrow \infty$, la relación de dispersión $\omega_{\pm}(Q)$ de los dos modos normales se puede expresar como

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_p^2}{3} \left[1 + \frac{2 - S_{\pm}}{1 + S_{\pm}} f \right], \quad (4.34)$$

donde

$$S_+ = \tanh[Qd/2] \quad \text{y} \quad S_- = \coth[Qd/2]. \quad (4.35)$$

En el límite diluido ($f \rightarrow 0$) se obtiene $\omega_{\pm} \rightarrow \omega_p/\sqrt{3}$, que corresponde a la resonancia dipolar de una esfera metálica aislada. Por el contrario, en el límite $f \rightarrow 1$ (metal

puro), se obtiene $\omega_{\pm} \rightarrow \omega_p [1 + S_{\pm}]^{-1/2}$, que corresponde a las resonancias de plasmones superficiales acoplados de una placa metálica [57]. En realidad, en una red cúbica de esferas el límite $f \rightarrow 1$ no se consigue físicamente porque para esta red el máximo empaquetamiento posible es $f = \pi/6 \approx 0.5236$. Sin embargo, es interesante que en la teoría de Maxwell Garnett el límite $f \rightarrow 1$ da el resultado correcto de un metal (local) puro. En el límite $d \rightarrow \infty$ (semiespacio) los dos modos se desacoplan y se obtiene $\omega_{\pm} \rightarrow \omega_p/\sqrt{2}$, que es la frecuencia correspondiente al plasmón de superficie del semiespacio metálico.

En la Fig. 4.2 usamos la Ec. (4.34) para graficar ω_{\pm} como función de Qd para tres diferentes fracciones de llenado de las esferas de aluminio, $f = 0.15, 0.5,$ y 1.0 , donde hemos tomado $\hbar\omega_p = 16$ eV. Los dos modos comienzan a frecuencias $\omega_+^0 = (\omega_p/\sqrt{3})\sqrt{1+2f}$ y $\omega_-^0 = (\omega_p/\sqrt{3})\sqrt{1-f}$ para $Qd = 0$, se aproximan entre sí conforme Qd crece, y se unen monótonicamente en $\omega_{\infty} = (\omega_p/\sqrt{3})\sqrt{1+f/2}$ para $Qd \rightarrow \infty$. Por ejemplo, para $f = 0.15$, estas frecuencias son $\hbar\omega_+^0 \approx 10.53$ eV, $\hbar\omega_-^0 \approx 8.52$ eV, y $\hbar\omega_{\infty} \approx 9.58$ eV, mientras que para $f = 1$, son $\hbar\omega_+^0 = 16$ eV, $\hbar\omega_-^0 = 0$ eV, y $\hbar\omega_{\infty} \approx 11.31$ eV. El comportamiento de estos dos modos se puede entender si notamos que conforme Qd aumenta, los campos se concentran cada vez más en las superficies. Por lo tanto, la separación de energías entre los modos decrece porque hay menos interacción entre las cargas de polarización de las dos superficies.

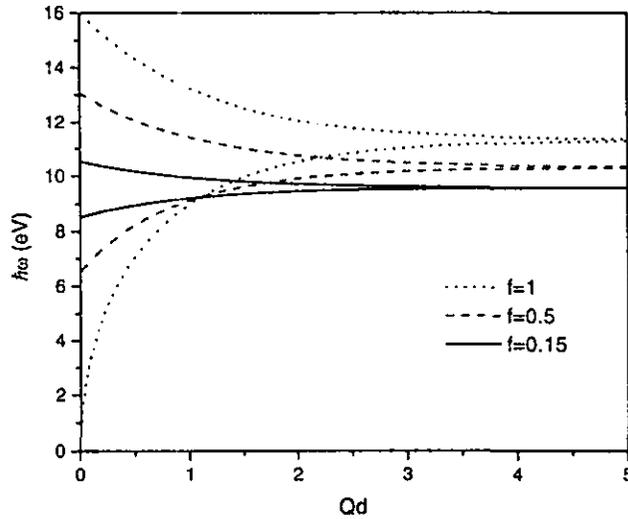


Fig. 4.2. Relaciones de dispersión, para tres fracciones de llenado diferentes, de los dos modos normales del campo eléctrico en el interior de la placa dados por la teoría de Maxwell Garnett [Ec. (4.34)].

Aunque la teoría de Maxwell Garnett (TMG) se basa en la aproximación dipolar y por lo tanto debe ser válida únicamente para fracciones de llenado pequeñas, aquí presentamos algunas de sus predicciones para fracciones de llenado de hasta $f = 0.5$. Hacemos esto porque la TMG se tomará como referencia para el análisis de

los resultados exactos, de esta forma será ilustrativo comparar la TMG con dichos resultados tomando $L_{\max} = 1$.

En la Fig. 4.3 mostramos $\text{Im } g_{MG}$ como función de $\hbar\omega$ para $f = 0.5$, y diferentes valores de Qd . Los parámetros de Drude usados son $\hbar\omega_p = 16 \text{ eV}$ y $\omega_p\tau = 100$. Las curvas tienen una estructura de dos picos cuya posición corresponde a las frecuencias de los modos normales ω_{\pm} mostradas en la Fig. 4.2, y sus alturas son proporcionales a la intensidad del acoplamiento de estos modos normales con el campo externo. Se observa un crecimiento inicial muy rápido de ambos picos conforme Qd comienza a incrementarse desde $Qd = 0$, y los picos se aproximan conforme Qd aumenta, mientras que su altura se incrementa más lentamente. Finalmente, para valores mayores de Qd ambos picos se unen en uno solo y su altura permanece constante. Para valores pequeños de f , el comportamiento de $\text{Im } g_{MG}$ es similar al mostrado aquí, aunque la separación máxima de los picos en $Qd = 0$ disminuye cuando f disminuye, como se puede anticipar de la Fig. 4.2.

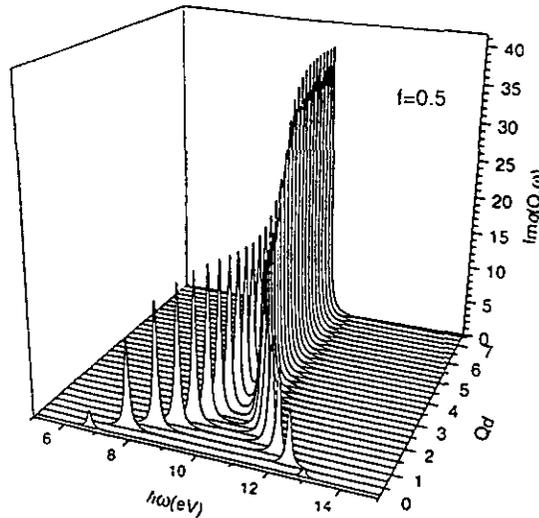


Fig. 4.3. Función de pérdida superficial $\text{Im } g(Q, \omega)$, como función de Qd y $\hbar\omega$, para esferas de aluminio en vacío usando la teoría de Maxwell Garnett y una fracción de llenado $f = 0.5$.

Ahora, usamos la Ec. (4.16) junto con $\text{Im } g_{MG}$ para calcular la función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$. En la Fig. 4.4a se muestran los resultados de este cálculo para $d = 5 \text{ nm}$, $z_0 = 1 \text{ nm}$, y $f = 0.15, 0.5$, y 1.0 . Se observa que $\Xi(E)$ tiene una estructura de tres picos y como estos picos se separan más uno de otro conforme f aumenta. Esta estructura se puede entender si nos damos cuenta que $\Xi(E)$ se obtiene de integrar $\text{Im } g_{MG}(Q, \omega)$ con respecto a $Q_x d$ de $\omega d/v_I$ a ∞ , multiplicada por una función de peso decreciente. De esta forma, los dos picos laterales provienen de los dos picos en $\text{Im } g_{MG}$, como función de ω , los cuales se han

ensanchado debido al corrimiento de estos picos cuando Qd varía, mientras que el pico central surge de la unión de los dos picos de $\text{Im } g_{MG}$ para valores grandes de Qd . Para $f = 0.15$ los dos picos laterales se aproximan tanto entre sí que se unen con el pico central, originando un pico ancho con algunas reminiscencias de la estructura de tres picos.

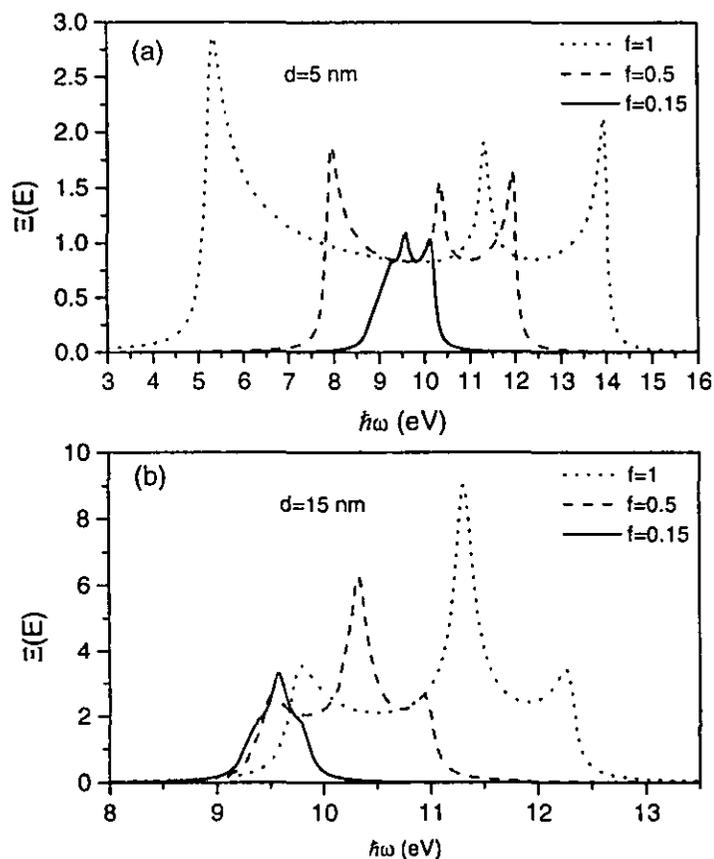


Fig. 4.4. (a) Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de la pérdida de energía $E = \hbar\omega$, para una placa de $d = 5$ nm de espesor como se obtiene de la teoría de Maxwell Garnett. La línea continua corresponde a una fracción de llenado $f = 0.15$, la línea de trazos a $f = 0.5$ y la línea punteada a $f = 1$. En todas las curvas se usó un parámetro de impacto $z_0 = 1$ nm. (b) Igual que en (a) pero para $d = 15$ nm.

En la Fig. 4.4b se muestran los resultados para $\Xi(E)$ usando los mismos parámetros que antes pero cambiando d a $d = 15$ nm. Un incremento en el espesor d de la placa causa que los dos picos laterales, en la estructura de tres picos de $\Xi(E)$, se acerquen entre sí, mientras que la altura del pico central es ahora mayor que la de los picos laterales. La estructura de tres picos se debe a las mismas razones discutidas en

el párrafo anterior, mientras que el decremento en la separación en los picos laterales al aumentar el espesor d corresponde al comportamiento de los dos modos de la placa, como se muestra en las Figs. 4.2 y 4.3.

Finalmente, notamos que los picos en la Fig. 4.4 se han ensanchado por el valor finito de τ . Conforme τ aumenta las colas a los lados de los picos laterales tienden a desaparecer, produciéndose curvas con bordes más agudos. Es importante notar que aun en el límite $\tau \rightarrow \infty$ los picos de $\Xi(E)$ tienen una estructura ancha. Es sólo en el límite del semiespacio ($d \rightarrow \infty$) que la estructura de $\Xi(E)$ se transforma en una función delta en ω_∞ correspondiente a la frecuencia del plasmón de superficie del sistema.

En la siguiente sección veremos como los resultados mostrados aquí se modifican por el tratamiento exacto de la estructura periódica de la red.

4.3 Resultados para una red ordenada de esferas

En esta sección presentamos soluciones numéricas de $\text{Im } g(\mathbf{Q}, \omega)$ y $\Xi(E)$ para la red ordenada de esferas descrita al inicio de este capítulo. Estos cálculos están basados en los procedimientos dados por las Ecs. (4.19)-(4.27) y (4.15)-(4.17). En todos los resultados que se presentan a continuación se han escogido un conjunto fijo de parámetros. Por ejemplo, los parámetros de Drude que se consideran para el aluminio son $\hbar\omega_p = 16$ eV y $\omega_p\tau = 100$. También, se fijó $E_I = 100$ keV, que corresponde a la energía típica para los electrones producidos en un microscopio electrónico de transmisión de barrido, y hemos elegido $a = 2.5$ nm y $z_0 = 1$ nm. Se mostraran resultados para sistemas con diferentes números de capas n_z , y para diferentes valores de los siguientes parámetros: la fracción de llenado de esferas f , el máximo orden multipolar L_{\max} y el ángulo ϕ que hace la trayectoria del electrón con la dirección [010] de la red cúbica.

4.3.1 Monocapa de esferas

A continuación presentamos los resultados para una monocapa de esferas en una red cuadrada considerando $L_{\max} = 1$, que corresponde a la aproximación dipolar. En la Fig. 4.5 graficamos la relación de dispersión $\hbar\omega_s(\mathbf{Q})$ de los tres ($s = 1, 2, 3$) modos normales del campo eléctrico en la capa. El ángulo α da la dirección de \mathbf{Q} con respecto a los ejes x' y y' , es decir, $Q_{x'} = Q \cos \alpha$ y $Q_{y'} = Q \sin \alpha$. Escogimos $f = 0.5$, y dos direcciones diferentes del vector \mathbf{Q} , correspondientes a $\alpha = 0$ y 30 grados. Los tres modos corresponden a los eigenvalores de la matriz $H_{1m}^{1m'}$, que es una matriz de 3×3 porque m (y m') = $-1, 0, +1$, y hay una sola esfera en la celda unitaria bidimensional. Comparando estas curvas con las de la Fig. 4.2, correspondientes a ω_\pm de la TMG, vemos que la periodicidad en el plano xy introduce una dependencia de las relaciones de dispersión $\hbar\omega_s(\mathbf{Q})$ en la dirección de \mathbf{Q} . Por ejemplo, cuando $\alpha = 0$ grados, $\hbar\omega_s(\mathbf{Q})$ es una función periódica de QL_c con periodo 2π , mientras que para $\alpha = 30$ grados no es periódica, en concordancia con la existencia de una red recíproca bidimensional cuadrada. Por simetría, las relaciones de dispersión coinciden para

$\alpha = 0$ y $\alpha = 90$ grados, así como para $\alpha = 30$ y $\alpha = 60$ grados. La naturaleza física de estos modos se determina por los tres ($s = 1, 2, 3$) eigenvectores $U_{1m,s}$ de $H_{1m}^{1m'}$. Por ejemplo, en la Fig. 4.5a ($f = 0.5$ y $\alpha = 0$ grados) el modo de menor energía, designado por Y, corresponde a un modo polarizado a lo largo de la dirección y' , lo que significa que en este modo todos los dipolos oscilantes apuntan a lo largo de la dirección y' , mientras que los otros dos modos, designados por X y Z, están polarizados a lo largo de las direcciones x' y z' , respectivamente. No hay interacción entre las diferentes direcciones de polarización, así que los modos preservan su carácter cuando se cruzan. En $QL_c = 0$, los modos con polarización X y Y se degeneran con una energía de 6.53 eV, y el modo con polarización Z tiene energía de 13.06 eV. Pero $\hbar\omega_-^0 = 6.53$ eV y $\hbar\omega_+^0 = 13.06$ eV corresponden a la energía de los dos modos en la relación de dispersión de la teoría de Maxwell Garnett para $Qd = 0$, como se muestra en la Fig. 4.2.

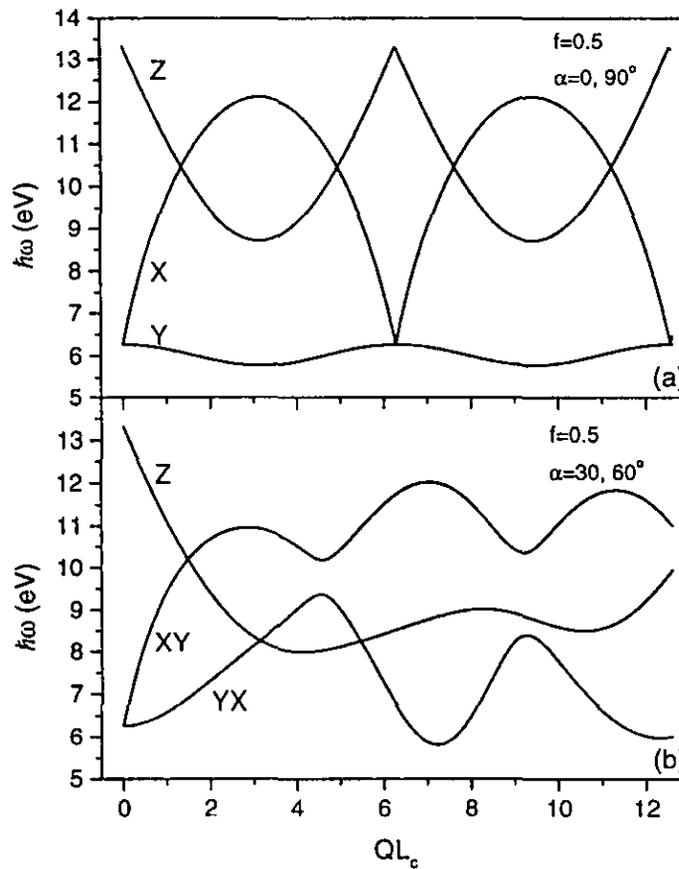


Fig. 4.5. (a) Relaciones de dispersión de los tres modos normales del campo eléctrico en una monocapa de esferas con $L_{\max} = 1$. La fracción de llenado es $f = 0.5$ y el vector \mathbf{Q} forma un ángulo $\alpha = 0$ grados (o equivalentemente $\alpha = 90$ grados) con respecto al eje [100] del arreglo de esferas. (b) Igual que en (a) pero para $\alpha = 30$ grados (o equivalentemente $\alpha = 60$ grados).

En la Fig. 4.5b, los parámetros son los mismos que en la Fig. 4.5a, excepto que $\alpha = 30$ grados. Un análisis de los eigenvectores $U_{1m,s}$, muestra que hay un modo de polarización a lo largo de la dirección z , al cual designamos como Z , y que esta dirección de polarización no está acoplada con la de los otros dos modos, designados por XY y YX . Estos dos modos están linealmente polarizados en el plano xy , con direcciones de polarización ortogonales entre sí. En $QL_c = 0$, el modo XY está polarizado a lo largo de \mathbf{Q} , es decir, 30 grados, y conforme QL_c crece el ángulo de polarización disminuye, tomando el valor de 19 grados para $QL_c \approx 2.0$, y -10 grados para $QL_c \approx 4.0$.

Para obtener la totalidad de la información contenida en las relaciones de dispersión para la estructura ordenada, se requeriría mostrar en forma completa las superficies $\hbar\omega_s(\mathbf{Q})$ en el espacio recíproco. Sin embargo, para simplificar la presentación con frecuencia se consideran cortes de estas superficies a lo largo de direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin. Esto se ilustra en la Fig. 4.6 en donde graficamos las relaciones de dispersión para la trayectoria mostrada en el recuadro de la misma figura y contenida en la primera zona de Brillouin de la red cuadrada.

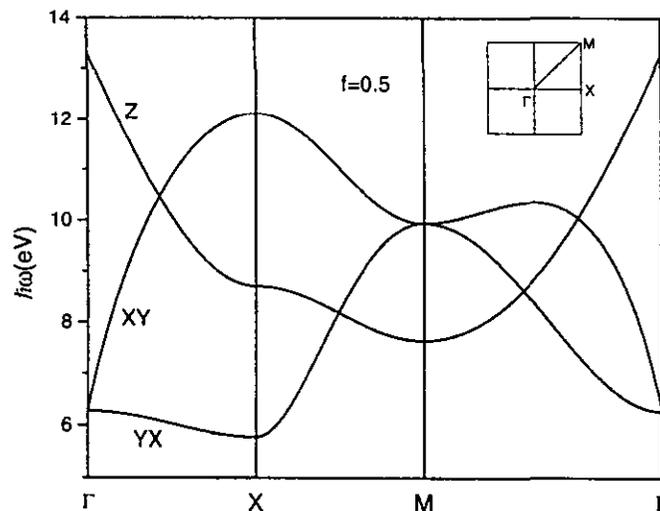


Fig. 4.6. Relaciones de dispersión de los tres modos normales del campo eléctrico en una monocapa de esferas con $L_{\max} = 1$. La fracción de llenado es $f = 0.5$ y el vector \mathbf{Q} sigue la trayectoria mostrada en el recuadro correspondiente a la primera zona de Brillouin.

En la Fig. 4.7 se muestra $\text{Im } g(\mathbf{Q}, \omega)$, para $f = 0.5$, como función de $\hbar\omega$ para diferentes valores de QL_c , y $\alpha = 0$ y 30 grados. En la Fig. 4.7a graficamos el caso $\alpha = 0$. Se ven únicamente dos picos en $\text{Im } g(\mathbf{Q}, \omega)$ para cada valor de QL_c , y la posición de estos picos concuerda con las energías de los modos correspondientes X y Z de la Fig. 4.5a. Las alturas de estos picos dan la intensidad del acoplamiento de estos modos con el campo externo. El modo de energía más baja en la Fig.

4.5a (designado por Y) no aparece en la gráfica de $\text{Im}g(\mathbf{Q}, \omega)$ porque un modo con polarización a lo largo de la dirección y' no se puede acoplar con un campo externo longitudinal confinado al plano $x'z$. Cuando $\alpha = 30$ grados, como en la Fig. 4.5b, ocurren dos cosas: (i) aparecen dos modos polarizados en el plano xy , así como un modo polarizado en la dirección z , y (ii) el campo eléctrico externo tiene componentes x' , y' , y z . Por lo tanto, uno espera que aparezcan tres picos en $\text{Im}g(\mathbf{Q}, \omega)$ para todos los valores de QL_c . En efecto, esto es lo que ocurre como se puede ver en la Fig. 4.5b, donde graficamos $\text{Im}g(\mathbf{Q}, \omega)$ para $f = 0.5$ y $\alpha = 30$ grados. Tanto para $\alpha = 0$ como para $\alpha = 30$ grados, los picos en $\text{Im}g(\mathbf{Q}, \omega)$ inicialmente crecen rápido al aumentar QL_c , alcanzan un máximo y disminuyen conforme QL_c se incrementa aún más, casi desapareciendo en $QL_c \approx 10$.

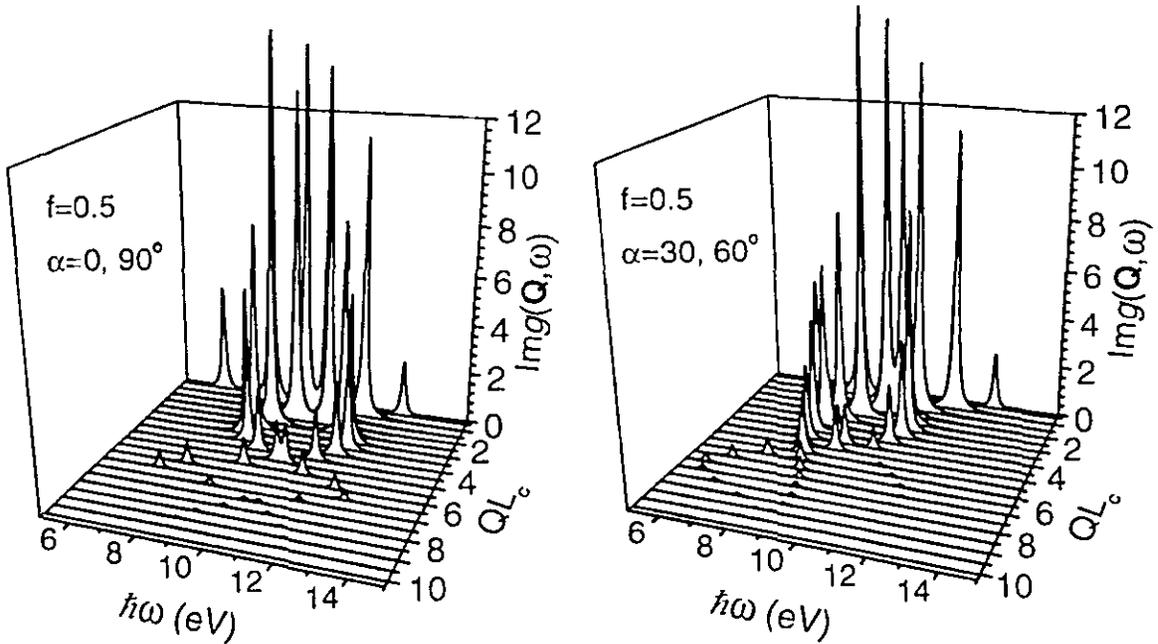


Fig. 4.7. (a) Función de pérdida superficial $\text{Im}g(\mathbf{Q}, \omega)$, como función de QL_c y $\hbar\omega$, para una monocapa de esferas de aluminio en vacío, tal y como se obtienen del cálculo numérico con $L_{\max} = 1$. La fracción de llenado es $f = 0.5$ y el vector \mathbf{Q} forma un ángulo $\alpha = 0$ grados (o equivalentemente $\alpha = 90$ grados) con respecto al eje $[100]$ del arreglo de esferas. (b) Igual que en (a) pero para $\alpha = 30$ grados (o equivalentemente $\alpha = 60$ grados).

La función de pérdida superficial $\text{Im}g(\mathbf{Q}, \omega)$, cuyo comportamiento hemos estado discutiendo, se utiliza ahora en la Ec. (4.16) para encontrar la función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$. Para realizar la integración sobre Q_x en la Ec. (4.16) se debe definir la orientación de la trayectoria del electrón con respecto a la red. El ángulo ϕ se ha definido como el ángulo entre esta trayectoria y la

dirección [010] de la red. Recordemos que el eje x es perpendicular a la trayectoria del electrón, la cual apunta en la dirección y y x' y y' apuntan a lo largo de las direcciones cristalográficas [100] y [010], respectivamente. Por lo tanto, la integración sobre Q_x , con un valor constante de la componente $Q_y = \omega/v_I$, corresponde a una trayectoria $Q_{x'} = Q_x \cos \phi - (\omega/v_I) \sin \phi$, $Q_{y'} = (\omega/v_I) \cos \phi + Q_x \sin \phi$ cuando se refieren a los ejes x' y y' . El ángulo α usado en las secciones anteriores, definido por $\alpha = Q_{y'}/Q_{x'}$, no se debe confundir con el ángulo de la trayectoria ϕ .

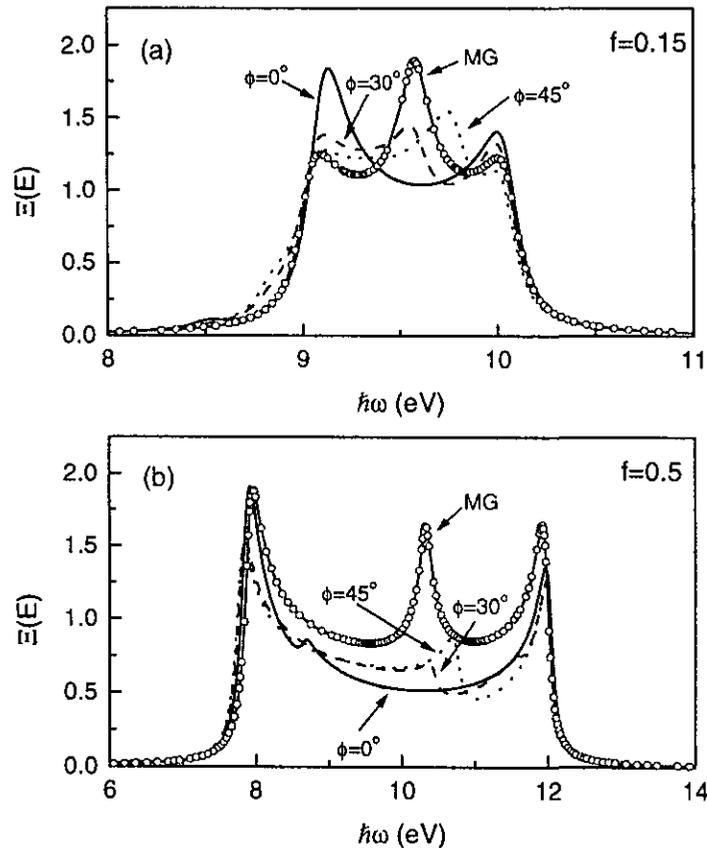


Fig. 4.8. (a) Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de la pérdida de energía $E = \hbar\omega$ para una monocapa de esferas con una fracción de llenado $f = 0.15$ y $L_{\max} = 1$. Se escogieron tres valores distintos: $\phi = 0$ grados (línea continua), 30 grados (línea de trazos) y 45 grados (línea punteada), para el ángulo que forma la trayectoria del electrón con respecto al eje [010] del arreglo de esferas. Los círculos representan el resultado que se obtiene usando la teoría de Maxwell Garnett con $d = 7.58$ nm. (b) Igual que en (a) pero para $f = 0.5$ y $d = 5.07$ nm.

En la Fig. 4.8 se grafica $\Xi(E)$ para $f = 0.15$ y 0.5 , $L_{\max} = 1$, y tres ángulos diferentes, $\phi = 0, 30$, y 45 grados. También se muestran las funciones $\Xi(E)$ correspondientes a la teoría de Maxwell Garnett, con $d = L_c$. En la TMG la placa no tiene

estructura en el plano xy , así que $g_{MG}(\mathbf{Q}, \omega)$ no depende de la dirección de \mathbf{Q} y $\Xi(E)$ es independiente del ángulo de la trayectoria ϕ . Todas las curvas para los diferentes valores de ϕ , así como las correspondientes a la teoría de Maxwell Garnett, tienen aproximadamente el mismo ancho. Este ancho está determinado por el ancho de la dispersión de los modos como función de QL_c , y resulta que el modo de energía más baja y el de energía más alta corresponden, aproximadamente, a las energías de los modos en $QL_c = 0$. Pero como estas dos energías son $\hbar\omega_-^0$ y $\hbar\omega_+^0$, respectivamente, el ancho del espectro será el mismo que el de la teoría de Maxwell Garnett para todos los valores de ϕ . Se observa, también, que un cambio en ϕ modifica un poco el perfil, el máximo y mínimo central cambian su posición, pero el tamaño de $\Xi(E)$ permanece más o menos igual.

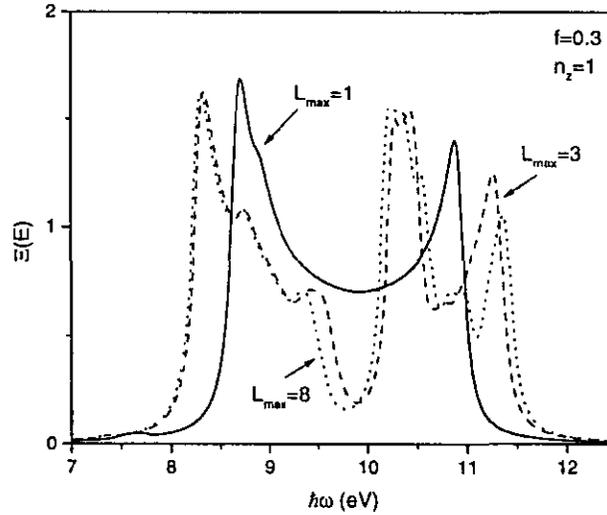


Fig. 4.9. Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de la pérdida de energía $E = \hbar\omega$ para placas formadas de $n_z = 1$ capas de esferas y con fracción de llenado $f = 0.3$. En todas las curvas el ángulo entre la trayectoria del electrón y el eje [010] del arreglo es $\phi = 0$ grados. La línea continua corresponde a $L_{\max} = 1$, la línea de trazos a $L_{\max} = 3$ y la línea punteada a $L_{\max} = 8$.

En conclusión, hemos llevado a cabo un análisis detallado del cálculo de $\Xi(E)$ para una monocapa de esferas en la aproximación dipolar y hemos mostrado las diferencias y similitudes de estos resultados exactos con los obtenidos con la teoría de Maxwell Garnett. La inclusión de ordenes multipolares mayores da lugar a una matriz de orden más alto y, por lo tanto, a un mayor número de modos. En este caso el análisis de la contribución de todos los modos distintos en $\Xi(E)$ se complica y no aclara la física del problema. Sin embargo, conforme el número de modos aumenta la banda de energía ocupada por los modos también aumenta. Así que uno espera que conforme el orden multipolar se incrementa, la banda de energía de los modos del sistema se ensanche hasta que se logra la convergencia, es decir, hasta que la

inclusión de ordenes multipolares adicionales en el cálculo no cambie el espectro de $\Xi(E)$. El orden multipolar requerido para lograr la convergencia es aproximadamente $L_{\max} \sim 1 + a/\Delta$, donde Δ es la distancia más pequeña entre las superficies de esferas adyacentes [58]. En la Fig. 4.9 graficamos la función de pérdida de energía $\Xi(E)$ para una monocapa de esferas con una fracción de llenado $f = 0.3$ y tres valores distintos de L_{\max} : 1, 3 y 8. Para $L_{\max} = 8$ ya se logró la convergencia multipolar.

4.3.2 Multicapa de esferas

Ahora consideremos un sistema compuesto de n_z capas de esferas con sus centros localizados, como se discutió anteriormente, en una red cúbica. En la Fig. 4.10 mostramos el espectro de $\Xi(E)$ para sistemas con varios valores de n_z , f y L_{\max} .

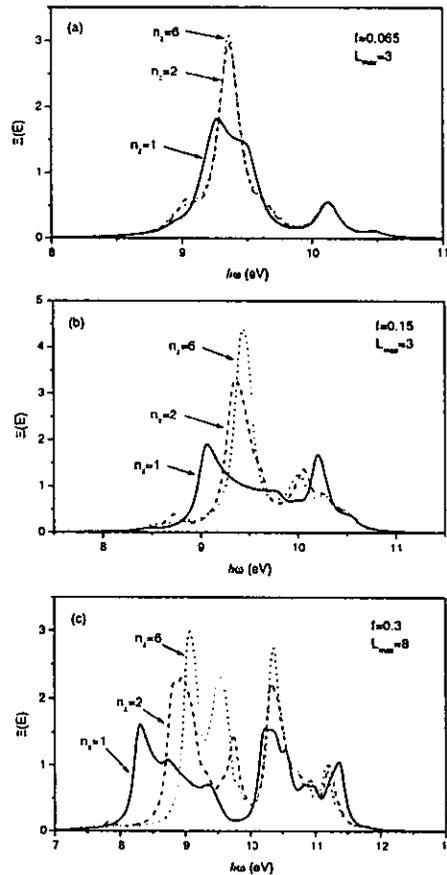


Fig. 4.10. (a) Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de la pérdida de energía $E = \hbar\omega$ para placas formadas de n_z capas de esferas y con fracción de llenado $f = 0.065$. El máximo orden multipolar, $L_{\max} = 3$, se eligió de tal manera que se lograra la convergencia multipolar. En todas las curvas el ángulo entre la trayectoria del electrón y el eje $[010]$ del arreglo es $\phi = 0$ grados. La línea continua corresponde a $n_z = 1$, la línea de trazos a $n_z = 2$ y la línea punteada a $n_z = 6$. (b) Igual que en (a) pero con $f = 0.15$ y $L_{\max} = 3$. (c) Igual que en (a) pero con $f = 0.3$ y $L_{\max} = 8$.

En la Fig. 4.10a graficamos $\Xi(E)$ para $n_z = 1, 2$ y 6 y una fracción de llenado $f = 0.065$. En todos los casos se alcanzó la convergencia multipolar con $L_{\max} = 3$. En las Figs. 4.9b y 4.9c mostramos el espectro de $\Xi(E)$ para diferentes valores de n_z y fracciones de llenado $f = 0.15$ y 0.30 . En todos estos espectros se alcanzó la convergencia multipolar, y el espectro con el mayor número de capas (n_z) corresponde a la respuesta del semiespacio. Para $f = 0.15$ la convergencia multipolar requiere $L_{\max} = 3$, mientras que para $f = 0.30$ se tienen que tomar hasta $L_{\max} = 8$.

El espectro de pérdida de energía de la Fig. 4.10 presenta características generales que se pueden explicar fácilmente. Para un número fijo de capas n_z , el espectro se ensancha conforme f aumenta. Esto ocurre porque las esferas están más cerca unas de otras al aumentar f . El efecto más importante es que la energía de interacción entre dipolos $\propto 1/r^3$ [59]-[61], donde r es la distancia entre los dipolos. Esto significa que tanto el modo de mayor energía como el de menor energía serán proporcionales a f y por lo tanto la separación entre ellos también lo será. Dado que la separación de los modos es una indicación del ensanchamiento del espectro, entonces su ancho, debido a la interacción dipolar, será proporcional a f . Además, conforme f se aproxima al límite de empaquetamiento compacto, muchos multipolos de orden más alto participan en la interacción, provocando un ensanchamiento adicional del espectro, como se discutió en la sección anterior.

Para una fracción de llenado f fija, el espectro se hace más estrecho al aumentar n_z . Esto ocurre porque, al aumentar el número de capas, la razón del número de esferas en el interior del sistema al número en las capas superficiales se incrementa. Una esfera en una de las capas interiores está rodeada efectivamente por una red cúbica de esferas, y muchas de las interacciones multipolares entre la esfera y sus vecinas tienden a cancelarse. Esta cancelación no ocurre para una esfera cerca de la superficie. En otras palabras, una esfera cerca de la superficie interactúa más fuertemente con las esferas que la rodean a través de multipolos de todos los ordenes, tendiendo a ensanchar el espectro de modos. Por lo tanto, conforme el número de capas se incrementa hay menos esferas en la superficie que en el interior, y el espectro se estrecha.

Podemos comparar nuestros resultados con los de Pendry y Martín-Moreno (PMM) [28], quienes también calcularon el espectro de pérdida de energía para electrones que se mueven paralelamente a la superficie de una red cúbica de esferas. Ellos usaron un parámetro de impacto $z_0 = 1$ nm, esferas de aluminio de radio $a = 1.25$ nm, fracción de llenado $f = 0.065$, velocidad del electrón $v_I = 0.4c$, correspondiente a $E_I = 46$ keV, energía de plasma de 15 eV, y factor de amortiguamiento $\omega_p \tau = 15$. No supusieron un promedio lateral sobre trayectorias, como hicimos nosotros, sino que tomaron una trayectoria definida a lo largo del eje [100], presumiblemente sobre una hilera de esferas. Ellos calcularon espectros de pérdida de energía para seis capas como se muestra en la Fig. 4.11. La principal diferencia entre su teoría y la nuestra es que ellos incluyeron los efectos del retardo en la propagación del campo electromagnético. Su espectro muestra un gran pico cerca de 6.0 eV y un pico más pequeño

en 3.7 eV superpuestos a un fondo ancho que se extiende de 1 a 15 eV. También mostramos, en la Fig. 4.11a, el resultado de nuestra teoría usando exactamente los mismos parámetros que PMM. Debido a que sus resultados están en unidades arbitrarias, normalizamos su curva de tal manera que el área bajo ambas curvas sea la misma. Su pico más grande está a una energía de alrededor de 2.8 eV por debajo de nuestro pico en 8.8 eV, y no encontramos un pico que corresponda a su pico más pequeño.

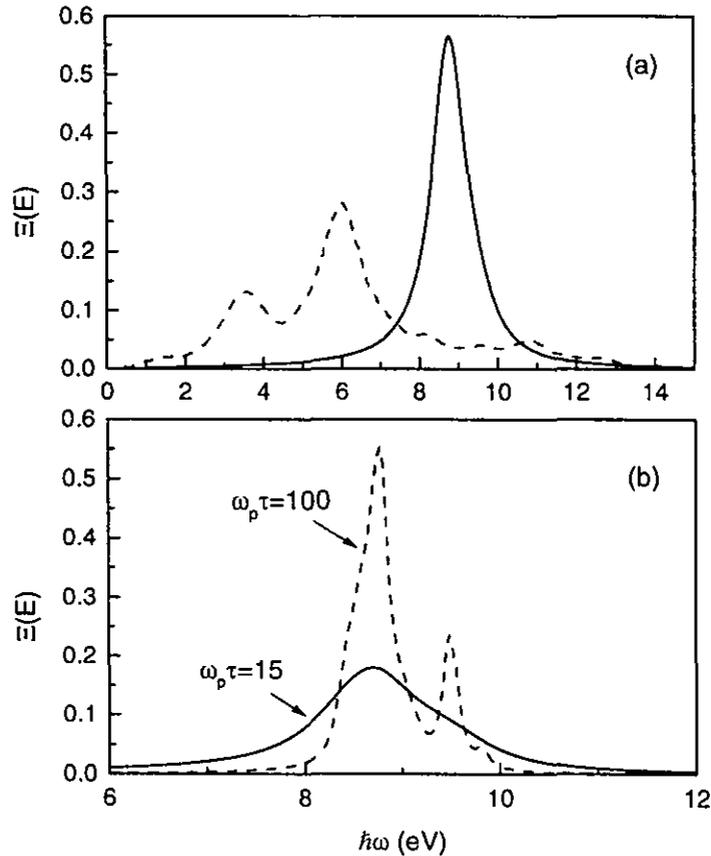


Fig. 4.11. (a) Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de la pérdida de energía $E = \hbar\omega$ para placas formadas de $n_z = 6$ capas de esferas utilizando los parámetros de PMM. El máximo orden multipolar, $L_{\max} = 3$, se eligió de tal manera que se lograra la convergencia multipolar. En todas las curvas el ángulo entre la trayectoria del electrón y el eje [010] del arreglo es $\phi = 0$ grados. La línea continua corresponde a nuestro cálculo numérico y la línea de trazos a los resultados de PMM. (b) Cálculo de $\Xi(E)$ utilizando los parámetros de PMM excepto que $E_I = 3$ keV.

¿Cuál es el origen de las diferencias entre los resultados que se presentaron en este capítulo y los de PMM? No esperamos una gran diferencia en los espectros de

pérdida de energía para una trayectoria del electrón promediada lateralmente y una trayectoria única, ya que el intervalo efectivo de interacción entre el electrón rápido y las esferas para una pérdida de energía de $\hbar\omega \lesssim 10$ eV es $v_I/\omega \gtrsim 8$ nm, que es una distancia mayor al radio de las esferas y la distancia entre esferas $L_c = 5$ nm.

Esto deja a la inclusión, en sus cálculos, del retardo en los campos electromagnéticos como una posible explicación de las diferencias. Como se discute a continuación, no entendemos como el retardo puede causar un corrimiento hacia abajo tan grande en la posición de los picos.

Un análisis detallado de los efectos del retardo incluye pérdidas debidas a las radiaciones Cherenkov y Smith-Purcell (SP), las cuales son producidas por las cargas inducidas, así como también a cambios en las relaciones de dispersión de los modos de interfaz y al acoplamiento de estos modos debido a la inclusión del campo magnético. A continuación, representamos al arreglo de esferas como un semiespacio homogéneo descrito por la respuesta dieléctrica efectiva de Maxwell Garnett (MG) [Ec.(4.29)]. Ya que la teoría de MG ignora los efectos de retardo en la respuesta de las esferas individualmente, dichos efectos se examinarán aquí. Cuando se incluye el retardo, todos los modos multipolares de interfaz de una esfera se vuelven radiativos, lo que provoca un ensanchamiento y un desplazamiento hacia energías más bajas. Estos efectos son más pronunciados para el modo dipolar que para los modos de ordenes multipolares mayores y se vuelven importantes cuando $W = \omega_p a/c \sim 1$ [62]. Para una esfera de radio $a = 1.25$ nm encontramos que $W = 0.09$, un valor muy pequeño por lo que el retardo no es importante. Bohren y Huffman han confirmado esto [63] mediante cálculos de la sección transversal de extinción para esferas de Al de distintos radios. Ensanchamientos significativos debidos a la radiación y corrimientos del orden de 1 eV ocurren únicamente para radios de esferas mucho mayores, por ejemplo, $a \sim 20$ nm o $W \sim 1.5$. Si $a < 5$ nm estos efectos son menores a 0.1 eV. Por lo tanto, esperamos que las correcciones debidas a la radiación, en la teoría de MG, sean pequeñas.

La explicación original de la radiación SP se refiere a electrones que pasan sobre una rejilla de difracción metálica, en donde la radiación es producida por el movimiento periódico de las cargas inducidas [64]. La radiación SP se produce en intervalos de longitud de onda $\lambda = L_c (\beta^{-1} \pm 1) / n$ donde $n = 1, 2, \dots$ y $\beta = v_I/c$. Para $\beta = 0.4$, $L_c = 5.0$ nm y $n = 1$, estas longitudes de onda son 17.5 nm y 7.5 nm y el correspondiente intervalo de energías del electrón está entre 71 eV y 165 eV. Para $n > 1$, se producen fotones con energías aún mayores. Por lo tanto, el espectro de pérdida de energía para energías $\lesssim 20$ eV no será afectado por la radiación SP.

La energía de la radiación Cherenkov se puede estimar usando la respuesta dieléctrica efectiva de MG para el arreglo de esferas. La radiación se produce en una ventana de frecuencias tal que $\beta^{-2} < \epsilon_{MG}(\omega) < \infty$. Para $\beta = 0.4$ y $f = 0.065$ la ventana correspondiente de energía está entre 8.2 eV y 8.4 eV. Ya que este intervalo de energías se localiza en la cola de baja energía del pico que calculamos y la razón de la pérdida de energía radiada total a la pérdida de energía longitudinal es $\sim \beta^2 =$

0.16 [59], concluimos que la radiación Cherenkov no modificará substancialmente el espectro de pérdida de energía calculado.

Si aproximamos, nuevamente, al sistema de esferas por un semiespacio descrito por la función dieléctrica de MG, la inclusión del retardo conduce a un modo de superficie dispersivo con una frecuencia ω_s dada por $Q^2 c^2 / \omega_s^2 = \epsilon_{MG}(\omega_s) / [\epsilon_{MG}(\omega_s) + 1]$. Si ponemos $Q = \omega_s / v_I$, su valor mínimo, y resolvemos para ω_s , encontramos una energía de 8.76 eV. Esta energía en la que se incluyó el retardo es sólo 0.04 eV menor que la energía del modo de superficie no retardado, que es de 8.80 eV, la que se define mediante la condición $\epsilon_{MG}(\omega_s) = -1$. PMM dan una expresión analítica para el espectro de pérdida de energía de un semiespacio homogéneo incluyendo retardo la cuál conduce a un pico en una frecuencia tal que $\epsilon(\omega_s) \approx -(1 + \beta^2)$. Haciendo $\epsilon = \epsilon_{MG}$ encontramos el pico de pérdida de energía en 8.77 eV, esencialmente el mismo resultado que el encontrado anteriormente.

Otros estudios sobre los efectos del retardo llegan a las mismas conclusiones [13], [65]-[66]. Por lo tanto, el gran corrimiento hacia abajo del pico más grande de cerca de 2.8 eV para la red de esferas es sorprendente. También, su pico más pequeño en 3.7 eV es completamente inexplicable. Pensamos que este asunto se puede resolver si PMM realizaran sus cálculos para una energía muy baja del electrón incidente, digamos de 3 keV, correspondiente a $\beta = 0.11$. En este caso, los efectos del retardo serían despreciables y su espectro resultante se podría comparar directamente con el correspondiente obtenido con nuestra teoría. También sugerimos que PMM usen un valor de $\omega_p \tau$ más grande en la función dieléctrica de Drude de las esferas de Al, digamos $\omega_p \tau = 100$, de tal manera que las diferencias en los perfiles del espectro sean más evidentes. En la Fig. 4.11b mostramos los resultados de estos cálculos usando nuestra teoría para un electrón incidente con una energía de 3 keV y $\omega_p \tau = 15$ y 100. Estos resultados se podrían comparar con los cálculos sugeridos a PMM*.

4.4 Conclusiones

En este capítulo se desarrolló una teoría para el cálculo de la función de probabilidad de pérdida de energía para electrones rápidos que viajan paralelamente a la interfaz de un arreglo ordenado de esferas polarizables. La interacción entre las esferas se puede calcular a todos los ordenes multipolares, y la principal suposición de la teoría es que la interacción entre el electrón y el sistema es únicamente a través de campos

*En la Ref. [28], Pendry y Martín-Moreno comparan los espectros calculados usando su modelo, en que los electrones viajan por encima de la muestra, con los obtenidos mediante experimentos de *transmisión* de electrones. Por esta razón su calculo no puede explicar la aparición del modo de volumen de las esferas (ver Caps. 2 y 3). Además, como veremos en el siguiente capítulo, un sistema ordenado de esferas como el de su teoría debe producir espectros muy diferentes a los obtenidos en un sistema desordenado como el experimental. Finalmente, en los cálculos de PMM las esferas se encuentran inmersas en vacío. En los experimentos existe una matriz semiinfinita de AlF₃ que sirve de soporte a las esferas de Al. Esta matriz origina un desplazamiento de los modos respecto a su posición en vacío. Todas estas consideraciones muestran que la comparación de sus espectros con los experimentales (Fig. 9 de la Ref. [28]) es cuestionable.

eléctricos longitudinales, es decir, se despreciaron efectos de retardo.

Primero, construimos una teoría para la función de respuesta $g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega)$ para esferas en posiciones arbitrarias en un semiespacio, donde \mathbf{Q} y \mathbf{Q}' son los vectores de onda bidimensionales del potencial externo e inducido, respectivamente. Esta función de respuesta se expresa como una representación espectral, donde la posición y la intensidad de los modos están relacionados con los eigenvalores y eigenvectores de una matriz que describe la interacción entre las esferas a todos los ordenes multipolares. Aplicando esta teoría a un arreglo ordenado de esferas, la función de respuesta toma la forma $g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}; \omega)$ donde \mathbf{G} es un vector bidimensional de la red recíproca del arreglo.

Enseguida mostramos como esta función de respuesta se puede usar para encontrar la función de probabilidad de pérdida de energía para un electrón que viaja en una trayectoria definida por el exterior del arreglo, paralelamente a su superficie, a un ángulo arbitrario con respecto a las direcciones de simetría del arreglo. Tomando un promedio sobre posiciones laterales de la trayectoria y sobre el tiempo, encontramos que sólo el término $\mathbf{G} = 0$ sobrevive, de tal manera que la pérdida de energía depende de la distancia de la trayectoria a la superficie y del ángulo de la trayectoria, y se puede usar una función de respuesta superficial más simple $g(\mathbf{Q}, \omega)$ en el cálculo de la pérdida de energía.

Aplicamos la teoría a un arreglo de esferas en forma de placa, donde los centros de las esferas están colocados en una red cúbica, y presentamos resultados para placas consistentes de 1 a 6 capas de esferas de aluminio en vacío. Para una monocapa, mostramos la posición de los modos en la aproximación dipolar para varios caminos en el plano \mathbf{Q} , y mostramos gráficas de la función de respuesta superficial $\text{Im } g(\mathbf{Q}, \omega)$, la cual provee información tanto de la posición de los modos como de sus intensidades. Presentamos cálculos del espectro de pérdida de energía para varias fracciones de llenado de esferas y varios ángulos de la trayectoria. También mostramos una teoría simplificada en la cual la placa de esferas se remplaza por una placa formada por un medio homogéneo con una respuesta dieléctrica efectiva dada por la teoría de Maxwell Garnett. Los resultados de esta teoría dan espectros de pérdida de energía que concuerdan cualitativamente con los encontrados usando la teoría exacta en la aproximación dipolar.

El capítulo termina con cálculos del espectro de pérdida de energía para distintos números de capas de esferas, con varias elecciones de la fracción de llenado y considerando ordenes multipolares lo suficientemente altos como para asegurar convergencia en el cálculo. Comparamos nuestros resultados con los de Pendry y Martín-Moreno, que hicieron cálculos similares para arreglos de esferas, pero incluyendo retardo; sin embargo las diferencias son tan grandes que no las podemos explicar.

Capítulo 5

SISTEMAS INHOMOGENEOS EN UNA PLACA: CASO DESORDENADO

En el capítulo anterior encontramos una solución formal exacta para la función de respuesta superficial de un sistema de esferas distribuidas en una región del espacio en forma de placa. Aplicamos esta teoría al caso de un sistema ordenado de esferas. Para poder efectuar el cálculo numérico aprovechamos el hecho de que el sistema es intrínsecamente periódico en las direcciones paralelas a la superficie de la placa. Ahora vamos a aplicar la teoría a un sistema *desordenado* de esferas, también en una región del espacio en forma de placa. Al tratarse de un caso desordenado, el sistema no es periódico en las direcciones paralelas a la superficie de la placa. Sin embargo, si consideramos un número grande de esferas en una celda unitaria podemos imponer condiciones periódicas de frontera y calcular la matriz de interacción $H_{lmi}^{l'm'j}$ de una manera análoga a como se hizo en el sistema ordenado. Ya que el número de esferas que se tienen que considerar en el cálculo es mayor que en el caso ordenado, en donde sólo se requería de una esfera por cada capa, la dimensión N de la matriz $H_{lmi}^{l'm'j}$ se incrementa considerablemente y tratar de diagonalizarla en forma directa sería impráctico ya que sería muy costoso desde el punto de vista de tiempo de cálculo y de uso de memoria en una computadora. En vez de eso, hemos recurrido a un método alternativo para obtener la función de respuesta superficial en términos de la matriz $H_{lmi}^{l'm'j}$ sin necesidad de encontrar sus eigenvalores y eigenvectores. Este método se conoce como método recursivo y tiene la ventaja de que el número de operaciones que se necesitan efectuar para obtener la función $g(Q, \omega)$ crece como N^2 y no como N^3 como sería en caso de utilizar el método de diagonalización. Para una placa gruesa, es decir, con un número grande de capas, la respuesta que se obtiene es la correspondiente a un sistema de esferas en un semiespacio y en este caso comparamos los resultados para un sistema de esferas de Al sumergidas en vacío, con los que se obtuvieron usando la teoría de medio efectivo desarrollada en el Cap. 3. Además aplicamos la teoría a un sistema de esferas de Al sumergidas en una matriz homogénea de AlF_3 y comparamos los resultados con experimentos realizados en un sistema semejante.

5.1 Formalismo

Consideremos un sistema de esferas localizadas al azar en una región del espacio con forma de placa en la región $z < 0$. Supongamos que a una escala macroscópica, el sistema es homogéneo e isotrópico en la dirección paralela a la superficie de la placa y entonces, de acuerdo a lo visto en el Cap. 3, la función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ se puede calcular a partir de la Ec. (3.14):

$$\Xi(E) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-2Qz_0}}{Q} \text{Im} g(Q, \omega) dQ_x, \quad (5.1)$$

donde la función de respuesta superficial $g(Q, \omega)$ se expresa nuevamente en forma espectral

$$g(Q, \omega) = -\frac{1}{2} \sum_s \frac{D_s(Q)}{u(\omega) - n_s(Q)}, \quad (5.2)$$

y los polos, localizados en $n_s(Q)$ corresponden a los eigenvalores de la matriz

$$H_{lmi}^{l'm'j}(Q) = \frac{l}{2l+1} \delta_{l'l'} \delta_{mm'} \delta_{ij} + \frac{1}{4\pi} \sqrt{l'l'} a^{l+l'+1} B_{lmi}^{l'm'j} e^{iQ(x_j - x_i)} (1 - \delta_{ij}). \quad (5.3)$$

Esta matriz de interacción es una versión simplificada de la Ec. (4.21) ya que al ser isotrópico el sistema, ésta no depende de la dirección de \mathbf{Q} y se eligió tomar $\mathbf{Q} = Q\mathbf{i}$. Así mismo, los pesos de la representación espectral se pueden obtener mediante las mismas expresiones obtenidas en el Cap. 4, es decir,

$$D_s(Q) = \sum_{lmi, l'm'j} A_{Q, lmi} U_{lmi, s} U_{s, l'm'j}^{-1} A_{l'm'j, Q}, \quad (5.4)$$

donde

$$A_{l'm'j, Q} = \frac{\sqrt{4\pi}}{L} (-i^{m'}) \sqrt{\frac{l' a^{2l'+1}}{(2l'+1)(l'+m')!(l'-m')!}} Q^{l'-1/2} e^{Qz_j}, \quad (5.5)$$

$A_{Q, lmi} = (A_{lmi, Q})^*$, y L es el tamaño del sistema en las direcciones x y y .

Ya que la matriz $H_{lmi}^{l'm'j}$ es de tamaño infinito y sólo podemos tomar un número finito de esferas en una celda unitaria, debemos entonces considerar la contribución de las demás esferas mediante sumas de red. Así mismo, tenemos que considerar un valor máximo de l , L_{\max} , arbitrario. Para esto suponemos condiciones de frontera periódicas. Esto quiere decir que dada una configuración aleatoria de esferas en la

celda unitaria, trasladamos rígidamente esta configuración en las direcciones x y y hasta formar la superficie infinita tal y como se muestra en la analogía bidimensional de la Fig. 5.1. El resultado es, nuevamente, una configuración periódica de esferas descrita por una matriz $H_{lmi}^{l'm'j}$ modificada de la forma

$$H_{lmi}^{l'm'j}(Q) = \frac{l}{2l+1} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ij} + \frac{1}{4\pi} \sqrt{ll'} a^{l+l'+1} \tilde{B}_{lmi}^{l'm'j} e^{iQ(x_j-x_i)}, \quad (5.6)$$

donde ahora los índices i y j denotan a las esferas que están *dentro* de la celda unitaria y la contribución del resto de las esferas se incluyen mediante sumas de red en la matriz $\tilde{B}_{lmi}^{l'm'j}$ dada por la Ec. (4.27).

Con estos ingredientes más un algoritmo para generar las configuraciones con las posiciones aleatorias de las esferas, es posible realizar el cálculo numérico para el sistema desordenado.

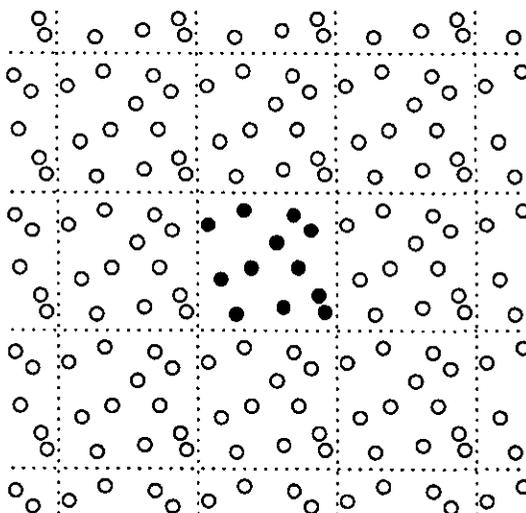


Fig. 5.1. Condiciones de frontera periódicas en dos dimensiones. La celda unitaria central (CUC) es la que se muestra con círculos negros y las otras son réplicas de ella.

5.2 Algoritmo de desorden

Para generar la distribución espacial de esferas se utilizó el siguiente algoritmo: (i) Se parte de una red cúbica con $n_x = n_y$ esferas en las direcciones x y y y n_z esferas en la dirección z . El número total de esferas en la celda es por lo tanto $n_s = n_x \times n_x \times n_z$, y la longitud $L_x = n_x L_c$ de los lados de la celda tanto en la dirección x como en la dirección y está relacionada con el radio a de las esferas mediante $L_c/a = (4\pi/3f)^{1/3}$, donde f es la fracción de llenado de esferas del arreglo cúbico. La longitud L_z del lado de la celda en la dirección z es simplemente $L_z = n_z L_c$. (ii) Se mueven las esferas

una pequeña distancia d en direcciones al azar cuidando de que no se traslapen y que no corten o sobrepasen el plano $z = 0$. (iii) Se repite el paso (ii) varias veces hasta llegar a una configuración final desordenada. De esta manera obtenemos una distribución de esferas cuya fracción de llenado $f(z)$, definida en el Cap. 3, depende únicamente de la coordenada z debido a la homogeneidad en las direcciones x y y y a la condición de que no crucen el plano $z = 0$. La densidad de centros de esferas para este tipo de desorden es constante en la región $-(L_z + a) < z < -a$ como puede verse en la Fig. 5.2. En esta figura mostramos la fracción de llenado $f(z)$ que se obtiene usando este algoritmo de desorden partiendo de configuraciones ordenadas con fracciones de llenado $f = 0.065, 0.15$ y 0.3 . El número de esferas que se consideró en cada configuración fue de $n_x = 9$ esferas en las direcciones x y y , y $n_z = 6$ esferas en la dirección z y se tomaron 200 configuraciones distintas en cada caso. En la misma figura comparamos estos resultados con el resultado analítico que se obtiene de suponer una distribución de centros de esferas constante en la región $-(L_z + a) < z < -a$ y que está dado por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} f(z) &= \frac{3}{4} \left[\left(\frac{z}{a} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{z}{a} \right)^3 \right] f, & -2a < z < 0; \\ &= f, & -L_z < z < -2a; \\ &= \frac{3}{4} \left[\left(\frac{-L_z - 2a - z}{a} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{-L_z - 2a - z}{a} \right)^3 \right] f, & -(L_z + 2a) < z < -L_z. \end{aligned} \quad (5.7)$$

que es la generalización de la Ec. (3.33) para el caso de una placa. Observamos que la fracción de llenado vale cero justo en la superficie de la lámina y comienza a incrementar su valor hasta alcanzar el valor máximo f , el cual permanece constante en la región central de la lámina y decrece hasta tomar nuevamente el valor cero en la otra superficie. Los resultados numéricos coinciden bastante bien con el resultado analítico demostrando que este tipo de desorden corresponde a una distribución constante de centros de esferas en la región $-(L_z + a) < z < -a$.

5.3 Cálculo numérico

Desde el punto de vista formal bastaría con diagonalizar la matriz de interacción $H_{lmi}^{l'm'j}$ para encontrar sus eigenvalores y eigenvectores y así obtener la función de respuesta superficial $g(Q, \omega)$. Sin embargo, ya que el número de esferas que se necesitan considerar explícitamente en la celda unitaria para un sistema desordenado debe ser grande, no es práctico diagonalizar la matriz $H_{lmi}^{l'm'j}$ ya que su dimensionalidad es muy alta. Por ejemplo, si consideramos una celda unitaria de $n_s = n_x \times n_x \times n_z = 10 \times 10 \times 6 = 600$ esferas y tomamos como el mayor orden multipolar a $L_{\max} = 6$, entonces la matriz tiene una dimensión de $N \times N$, donde $N = n_s \times L_{\max} \times (L_{\max} + 2) = 28,800$. Es decir, el número de elementos de la matriz es 829,440,000. Claramente, este es un número muy grande de elementos como para

usar un método de diagonalización de la matriz en el cual el tiempo de cálculo crece como $t_{diag} \propto N^3$. Debido a esto se propuso utilizar un método alternativo en el cual no se requiere diagonalizar la matriz para encontrar un resultado aproximado para la función de respuesta superficial. Este método se conoce como método recursivo y tiene la ventaja de que el tiempo de cálculo crece como $t_{rec} \propto n_{rec}N^2$ donde n_{rec} es el número de pasos recursivos, típicamente del orden de 50, el cual puede ser mucho menor que t_{diag} . A continuación hacemos una breve descripción del método.

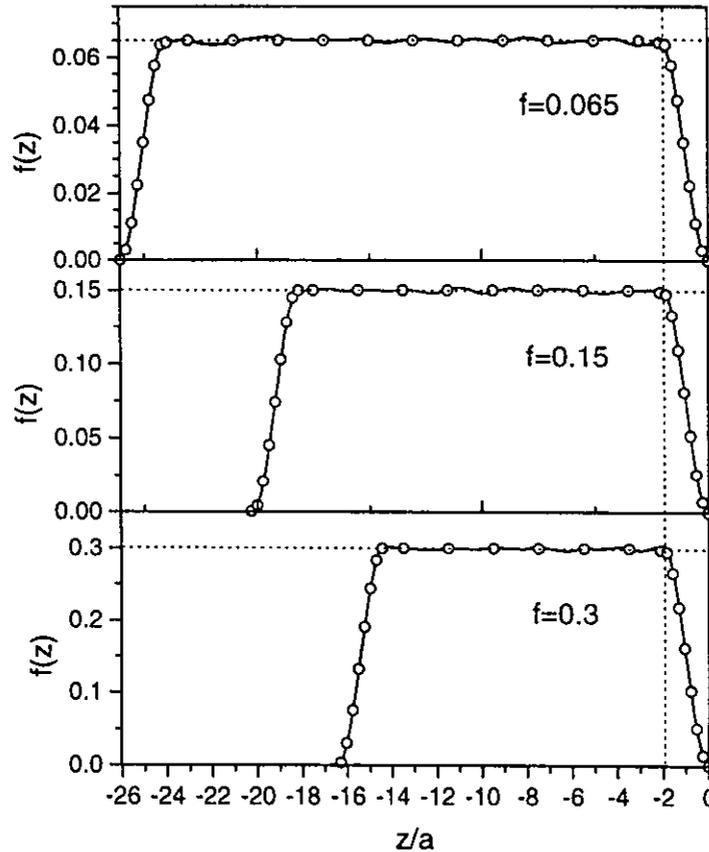


Fig. 5.2. Fracción de llenado dependiente de z , $f(z)$, como función de z/a , para tres fracciones de llenado distintas: $f = 0.065$, 0.15 y 0.3 . Las líneas continuas corresponden al algoritmo de desorden descrito en el texto y los círculos corresponden a la Ec.(5.7).

5.3.1 Método recursivo

El método recursivo se desarrolló originalmente para el cálculo de la estructura electrónica de sólidos [29] y puede servir para calcular cantidades que se puedan expresar como un elemento diagonal de una función de Green [30], [31], donde la función de Green correspondiente al operador diferencial \mathbf{H} y a la variable u es la matriz definida por

$$\mathbf{G}(\nu) = (\mathbf{u}\mathbf{1} - \mathbf{H})^{-1}. \quad (5.8)$$

Entonces, la representación de la función de Green en el espacio \mathbf{Q} se puede expresar como

$$G(\mathbf{Q}, u) = \mathbf{u}_0^T (\mathbf{u}\mathbf{1} - \mathbf{H})^{-1} \mathbf{u}_0, \quad (5.9)$$

donde \mathbf{u}_0 es una eigenfunción de \mathbf{H} proyectada en el espacio \mathbf{Q} y \mathbf{u}_0^T es su adjunto. Para simplificar la notación, llamemos ν al conjunto de índices (lmi) y ν' a $(l'm'j)$. Entonces, la Ec. (4.23) se puede escribir como

$$\sum_{\nu\nu'} U_{s\nu}^{-1} H_{\nu\nu'} U_{\nu's'} = n_s \delta_{ss'}. \quad (5.10)$$

Si reemplazamos \mathbf{H} por $1/(\mathbf{u}\mathbf{1} - \mathbf{H})$, donde u es la variable espectral, entonces n_s se puede reemplazar por la correspondiente función $1/(u - n_s)$, obteniéndose

$$\sum_{\nu\nu'} U_{s\nu}^{-1} \left(\frac{1}{\mathbf{u}\mathbf{1} - \mathbf{H}} \right)_{\nu\nu'} U_{\nu's'} = \frac{1}{u - n_s} \delta_{ss'}, \quad (5.11)$$

o alternativamente,

$$\left(\frac{1}{\mathbf{u}\mathbf{1} - \mathbf{H}} \right)_{\nu\nu'} = \sum_s U_{\nu s} \frac{1}{u - n_s} U_{s\nu'}^{-1}. \quad (5.12)$$

Se puede construir una cantidad $G(\mathbf{Q}, u)$, relacionada con $g(\mathbf{Q}, \omega)$ multiplicando por la derecha la Ec. (5.12) por $A_{\nu'} \equiv A_{l'm'j, \mathbf{Q}}$ (definida en la Ec. (5.5)), por la izquierda por $A_{\nu}^* \equiv A_{Q, lmi}$ y sumando sobre ν y ν' . Comparando el resultado con la Ec. (5.2) se obtiene que

$$g(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{2} G(\mathbf{Q}, u), \quad (5.13)$$

donde

$$G(\mathbf{Q}, u) = \sum_s \frac{D_s(\mathbf{Q})}{u(\omega) - n_s(\mathbf{Q})}, \quad (5.14)$$

con

$$D_s = \sum_{\nu\nu'} A_{\nu}^* U_{\nu s} U_{s\nu'}^{-1} A_{\nu'}. \quad (5.15)$$

El método recursivo evita la diagonalización de la matriz necesaria en la representación espectral, Ec. (5.14). En vez de eso usa un desarrollo en forma de *fracción continuada*:

$$G(u) = \frac{b_0^2}{u - a_0 - \frac{b_1^2}{u - a_1 - \frac{b_2^2}{\ddots \frac{b_{n-2}^2}{u - a_{n-2} - b_{n-1}^2 t(u)}}}}, \quad (5.16)$$

donde $t(u)$ es una función terminadora y los coeficientes $b_0^2, a_0, b_1^2, a_1, b_2^2, a_2, \dots$ se pueden encontrar recursivamente por un procedimiento que usa una serie de vectores ortonormales de longitud N construidos recursivamente $\mathbf{u}_0, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots$, mediante la relación de recurrencia

$$b_{n+1} \mathbf{u}_{n+1} = \mathbf{H} \mathbf{u}_n - a_n \mathbf{u}_n - b_n \mathbf{u}_{n-1}, \quad (5.17)$$

a partir del estado inicial \mathbf{u}_0 . Los elementos del vector inicial \mathbf{u}_0 son los coeficientes $A_{\nu'}$, con $\nu' = 1, 2, \dots, N$. También aparecen una serie de vectores $\mathbf{u}_0^T, \mathbf{u}_1^T, \mathbf{u}_2^T, \dots$, donde cada elemento de \mathbf{u}_i^T es el complejo conjugado del correspondiente elemento de \mathbf{u}_i .

Comenzando con

$$b_0^2 = \mathbf{u}_0^T \mathbf{u}_0 \equiv \sum_{\nu} A_{\nu}^* A_{\nu}, \quad (5.18)$$

uno calcula recursivamente,

$$a_i = \frac{\mathbf{u}_i^T \mathbf{H} \mathbf{u}_i}{\mathbf{u}_i^T \mathbf{u}_i}, \quad (5.19)$$

$$\mathbf{u}_{i+1} = (\mathbf{H} - a_i) \mathbf{u}_i - b_i^2 \mathbf{u}_{i-1}, \quad (5.20)$$

$$b_{i+1}^2 = \frac{\mathbf{u}_{i+1}^T \mathbf{u}_{i+1}}{\mathbf{u}_i^T \mathbf{u}_i}, \quad (5.21)$$

para $i = 1, 2, \dots$, donde $\mathbf{u}_{-1} = 0$ en la Ec. (5.20).

El desarrollo en forma de fracción continuada de la Ec. (5.16) da una aproximación para $G(\mathbf{Q}, u)$ progresivamente más exacta conforme el número de fracciones

se incrementa. Existe una relación entre los coeficientes de la fracción continuada y los momentos de la función espectral de $G(u)$. Por ejemplo, el k -ésimo momento de la función espectral es

$$\begin{aligned}\mu_k &\equiv \sum_s D_s n_s^k \\ &= \sum_{\nu\nu'} A_\nu^* \sum_s U_{\nu s} n_s^k U_{s\nu'}^{-1} A_{\nu'} \\ &= \sum_{\nu\nu'} A_\nu^* (\mathbf{H}^k)_{\nu\nu'} A_{\nu'}.\end{aligned}\tag{5.22}$$

Las Ecs. (5.18) y (5.19) muestran que los primeros dos coeficientes de la fracción continuada tienen los valores $b_0^2 = \mu_0$ y $a_0 = \mu_1/\mu_0$. Por lo tanto, la primera fracción $b_0^2/(u - a_0)$, que es una aproximación de un solo modo para $G(u)$, contiene los dos primeros momentos μ_0 y μ_1 ; cada vez que se aumenta una fracción se aumenta un modo que contiene información acerca de los dos siguientes momentos.

Ya que cada paso recursivo contiene la operación $\mathbf{u}_i^T \mathbf{H} \mathbf{u}_i$, para la cual el tiempo es proporcional a N^2 , n_{rec} pasos recursivos requieren un tiempo de cálculo $t_{rec} \propto n_{rec} N^2$.

Como se dijo en el Cap. 3, para un sistema con un gran número de modos tales que forman una distribución esencialmente continua, es conveniente remplazar la Ec. (5.14) por

$$G(u) = \int_0^1 \frac{D(n')}{u - n'} dn',\tag{5.23}$$

donde $D(n)$ es una densidad espectral continua. $D(n)$ se puede calcular a partir de $G(u)$ haciendo $u = n + i\gamma$, donde γ es un número pequeño que se puede usar como parámetro: $D(n) \approx -\pi^{-1} \text{Im } G(u)|_{u=n+i\gamma}$. Si el valor de γ disminuye, $D(n)$ se puede calcular con mayor precisión y aparece estructura más detallada en $D(n)$.

En principio, el desarrollo de $G(u)$ en una fracción continuada es infinita en longitud, pero en la práctica se trunca hasta un cierto valor máximo de recursiones n_{rec} . Esto introduce inexactitudes en el cálculo de $G(u)$. Se puede mejorar ligeramente la exactitud agregando un terminador. Se remplaza el último denominador $u - a_n$ por $u - a_n - b^2 t(u)$, donde $b^2 t(u)$ representa una fracción continuada infinita con coeficientes constantes a y b^2 . Por lo tanto, $b^2 t(u) = b^2/[u - a - b^2 t(u)]$, que tiene como solución $b^2 t(u) = \frac{1}{2} \left[u - a \pm \sqrt{(u - a)^2 - 4b^2} \right]$. Para u en el eje real en el intervalo $a - 2b < u < a + 2b$, $\text{Im } t(u) \neq 0$. Ya que el espectro de modos no tiene límites superior e inferior abruptos, y todos los modos deben caer en el intervalo $0 \leq n_s \leq 1$, podemos tomar $a = 1/2$ y $b = 1/4$. El signo de la raíz cuadrada se escoge

de tal manera que $\text{Im } G(u) < 0$. Este terminador da una pequeña contribución a la densidad espectral continua $D(n)$ en todo el intervalo $0 < n < 1$, y reduce el número de pasos recursivos que se requieren para alcanzar convergencia.

Además del hecho de que el procedimiento recursivo es más rápido que el de diagonalización tiene otra ventaja al aplicarse a este tipo de sistemas: Si consideramos cualquier par de esferas en la celda unitaria, su interacción se calcula en principio hasta el máximo orden multipolar deseado, L_{max} . Sin embargo, si las esferas están muy lejanas entre sí el máximo orden multipolar que se tiene que considerar al calcular su interacción puede ser menor que L_{max} . Esto se debe a que el potencial producido por los momentos multipolares de orden superior decrecen más rápidamente con la distancia y pueden llegar a ser muy pequeños. Por lo tanto, la matriz de interacción $H_{lmi}^{l'm'j}$ contiene términos que son muy pequeños y se pueden eliminar del cálculo. Entonces, al aplicar el método recursivo únicamente a los elementos que son significativamente distintos de cero, el tiempo de cómputo se reduce aún más.

5.4 Resultados

5.4.1 Esferas de aluminio en vacío

A continuación aplicamos la teoría a un sistema desordenado de esferas de aluminio en vacío. Para el aluminio usamos, nuevamente, la función dieléctrica de Drude Ec. (4.28) con los mismos parámetros que en los capítulos anteriores, es decir, $\hbar\omega_p = 16$ eV, $\omega_p\tau = 100$, y $a = 2.5$ nm. Los cálculos se realizaron con $n_s = n_x \times n_x \times n_z$ del orden de 500 esferas y se realizó un promedio sobre 200 configuraciones*.

En la Fig. 5.3 mostramos el comportamiento de la función de respuesta superficial $\text{Im } g(Q, \omega)$ para una placa con $n_z = 1$ capas, como función de $\hbar\omega$ para $f = 0.15$ y 0.3 , y diferentes valores de Qa . Como era de esperarse, la estructura de bandas que se observaba en el caso de un sistema ordenado desaparece. Las alturas de los picos, que dan la intensidad del acoplamiento de los modos con el campo externo, valen cero para $Qa = 0$, crecen conforme Qa aumenta y luego disminuyen rápidamente al seguir aumentando el valor de Qa .

Ahora, calculamos la función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ usando la Ec. (5.1). En todas las gráficas se emplearon los parámetros $E_I = 100$ keV y $z_0 = 1$ nm.

*El programa con que se obtuvieron los resultados numéricos de este capítulo consistió de aproximadamente 2500 líneas de código Fortran 77 [67] y se utilizaron algunas de las rutinas de la Ref. [68].

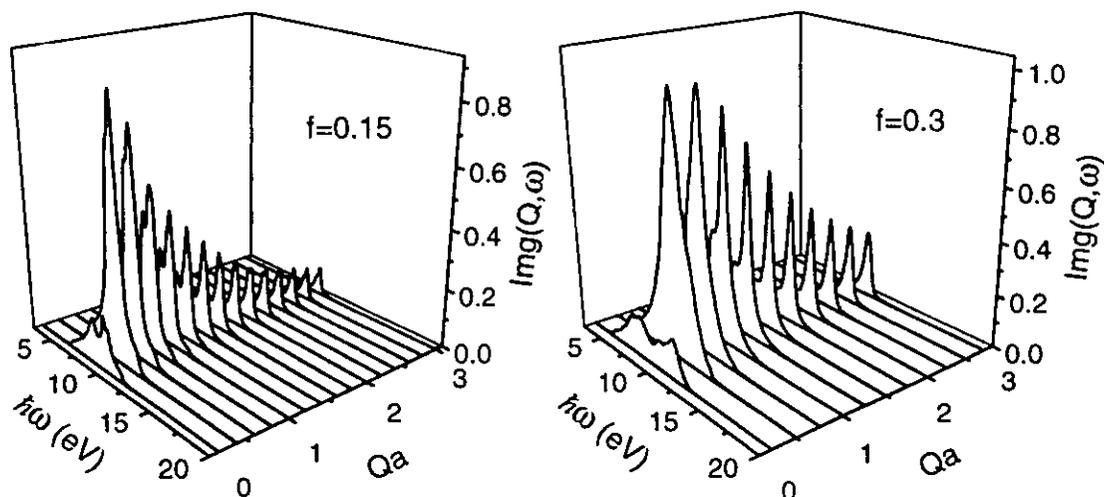


Fig. 5.3. Función de respuesta superficial $\text{Im } g(Q, \omega)$ correspondiente a una capa de esferas de Al en vacío, desordenadas usando el algoritmo descrito en el texto. Las fracciones de llenado correspondientes al sistema ordenado inicial, a partir del cual se empiezan a desordenar las esferas son $f = 0.15$ y 0.3 .

En la Fig. 5.4 comparamos los espectros de $\Xi(E)$ obtenidos para el sistema ordenado, con los correspondientes al sistema desordenado, es decir, en ambos casos se consideran los mismos parámetros y la fracción de llenado f del caso ordenado se usa como el valor de la fracción de llenado, en la región central de la placa, para el sistema desordenado. En ambos casos se trata de placas gruesas por lo que se puede considerar que el espectro obtenido es el que corresponde a la respuesta del semiespacio. El valor $n_z = 6$ es el número de capas de esferas de la red cúbica ordenada, a partir de la cual se genera la configuración desordenada usando el algoritmo descrito anteriormente. En todas las curvas se utilizó un parámetro de impacto $z_0 = 1$ nm y el radio de las esferas es $a = 2.5$ nm. Para calcular el espectro correspondiente al sistema desordenado se utilizaron 486 esferas y se promedió sobre 200 configuraciones. El panel (a) corresponde al caso $f = 0.065$, el (b) a $f = 0.15$ y el (c) a $f = 0.3$. Podemos observar que en todos los casos, el espectro correspondiente al sistema desordenado es más ancho y de menor altura que los correspondientes al sistema ordenado. Esto se debe en parte a que el desorden produce un ensanchamiento en la banda donde se excitan los modos produciendo una correspondiente disminución en la altura. Por otra parte, la fracción de llenado dependiente de z , $f(z)$, correspondiente al caso desordenado disminuye con rapidez cerca de la superficie del sistema con lo que también contribuye a una disminución en la altura del espectro.

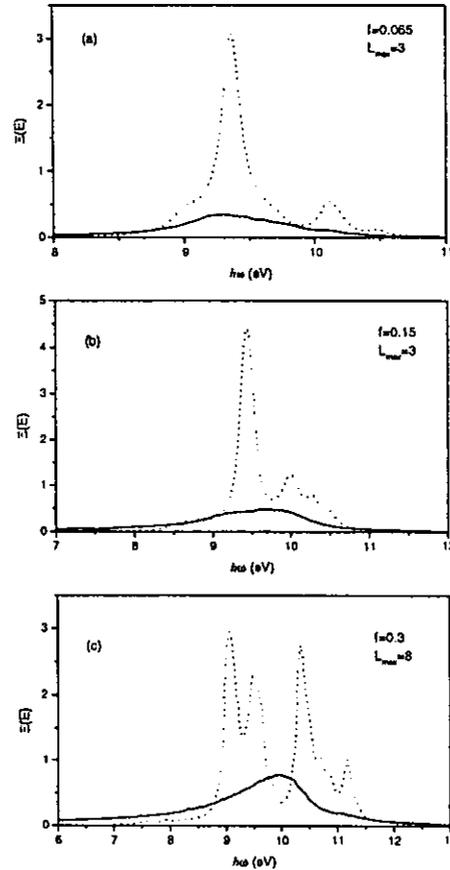


Fig. 5.4. Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de la pérdida de energía $E = \hbar\omega$, para un sistema desordenado de esferas (línea continua) y uno ordenado con $\phi = 0$ grados (línea de puntos) contenidas en una placa con $n_z = 6$ capas de esferas. El panel (a) corresponde a $f = 0.065$, el (b) a $f = 0.15$ y el (c) a $f = 0.3$.

En la Fig. 5.5 los espectros de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ que se obtienen utilizando la teoría de medio efectivo (SCIB modificado) desarrollada en el Cap. 3 para un medio semi-infinito, se comparan con los obtenidos usando el procedimiento numérico descrito en este capítulo en el caso de placas gruesas. En esta figura graficamos $\Xi(E)$ como función de $\hbar\omega$ para el sistema desordenado de esferas en el límite del semiespacio. Los parámetros son los mismos que en las figuras anteriores pero con $f = 0.15$. Nuevamente, el espectro obtenido con el cálculo numérico es más ancho y de menor altura que el obtenido con el modelo de SCIB modificado. Además, este modelo produce espectros ligeramente corridos hacia regiones de mayor energía.

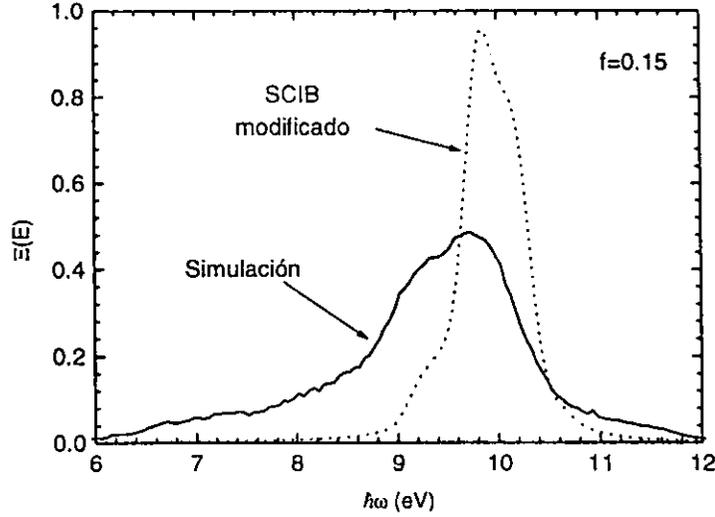


Fig. 5.5. Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de la pérdida de energía $E = \hbar\omega$, para un sistema desordenado de esferas de Al en vacío.

La línea continua corresponde a la simulación numérica y la línea punteada al modelo de SCIB modificado que se desarrolló en el Cap. 3. La fracción de llenado es $f = 0.15$, el parámetro de impacto es $z_0 = 1$ nm y el radio de las esferas es $a = 2.5$ nm.

5.4.2 Esferas de aluminio en AlF_3

En la teoría que hemos presentado, las partículas esféricas están situadas en el vacío. Aunque mostramos resultados de cálculos usando esta geometría, es poco probable que un experimento de EELS se pudiera hacer con esferas rodeadas de vacío. En vez de eso, estarían sumergidas en una matriz con función dieléctrica $\epsilon_b(\omega)$. En el Apéndice F discutimos cómo se puede incluir esta matriz en la teoría. A continuación presentamos un resumen del procedimiento. Suponemos que la matriz llena en su totalidad el semiespacio $z < 0$, y que hay vacío en la región $z > 0$, como antes. Desde luego que una matriz real no sería infinitamente gruesa, pero si tiene forma de placa, debe ser lo suficientemente gruesa para que cualquier efecto debido a su espesor finito sea despreciable. Primero, en el cálculo de $g(\mathbf{Q}, \omega)$ usando las Ecs. (4.19) y (4.20), $\epsilon_s(\omega)$ se debe reemplazar por $\epsilon_s(\omega)/\epsilon_b(\omega)$ en la Ec. (4.20), obteniéndose una función de respuesta superficial modificada $g_m(\mathbf{Q}, \omega)$ en lugar de $g(\mathbf{Q}, \omega)$. Segundo, si el arreglo de esferas se traslada “rígidamente” una distancia b en la dirección $-z$, de tal manera que los centros de la capa superior de esferas caen sobre el plano $z = -(a + b)$, entonces encontramos $g_b(\mathbf{Q}, \omega) = e^{-2Qb} g_m(\mathbf{Q}, \omega)$. Finalmente, en el cálculo de $\Xi(E)$ usando la Ec. (4.16), la cantidad $g(\mathbf{Q}, \omega)$ se debe reemplazar por una función de respuesta modificada

$$g_v(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{g_b(\mathbf{Q}, \omega) [\varepsilon_b(\omega) + 1] + \varepsilon_b(\omega) - 1}{g_b(\mathbf{Q}, \omega) [\varepsilon_b(\omega) - 1] + \varepsilon_b(\omega) + 1}. \quad (5.24)$$

Si la matriz no es gruesa, la teoría se complica y ese caso no se discutirá aquí.

A continuación mostramos resultados para un sistema desordenado de esferas de aluminio sumergidas en AlF_3 . Como mencionamos en el Cap. 3, Howie y Walsh [7], [20] encontraron que al hacer incidir un rayo de electrones sobre una muestra de AlF_3 se forman pequeñas partículas de Al en la región cercana al rayo. Si el tiempo de exposición al rayo aumenta, se produce un agujero por el cual pasan los electrones. Entonces, si el radio b del agujero es grande (~ 10 nm) y los electrones incidentes pasan a una distancia c del centro del agujero, con $c \lesssim b$, se tiene una configuración que se puede aproximar bastante bien por una en la que el electrón pasa sobre un semiespacio [69] y [70]. Los experimentos se realizaron utilizando placas de $l_0 = 80$ nm de espesor, la resolución del colector de electrones fué de $\Delta E = 0.2$ eV y el número estimado de electrones en el haz fué de aproximadamente 10^6 . Esto significa que para transformar los espectros experimentales de la Ref. [7], dados en número de electrones colectados con una pérdida de energía E , a unidades de $\Xi(E)$, entonces la función de pérdida de energía experimental $\Xi_{\text{exp}}(E)$ se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$\Xi_{\text{exp}}(E) = \frac{a_0 m_0 v_I^2 \text{ número de electrones}}{2l_0 \Delta E 10^6}, \quad (5.25)$$

donde a_0 es el radio de Bohr, m_0 es la masa en reposo del electrón y v_I es la velocidad de los electrones incidentes.

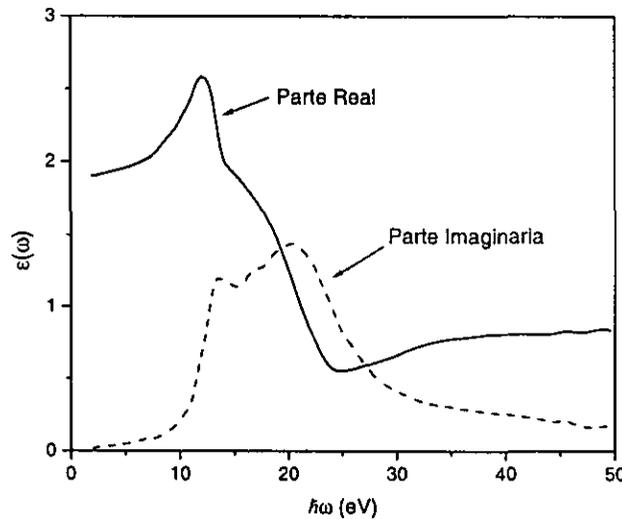


Fig. 5.6. Parte real (línea continua) e imaginaria (línea punteada) de la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ del AlF_3 .

Para calcular el espectro de pérdida de energía requerimos la función dieléctrica del AlF_3 . En la Fig. 5.6 se grafican los valores experimentales para dicha función dieléctrica [7].

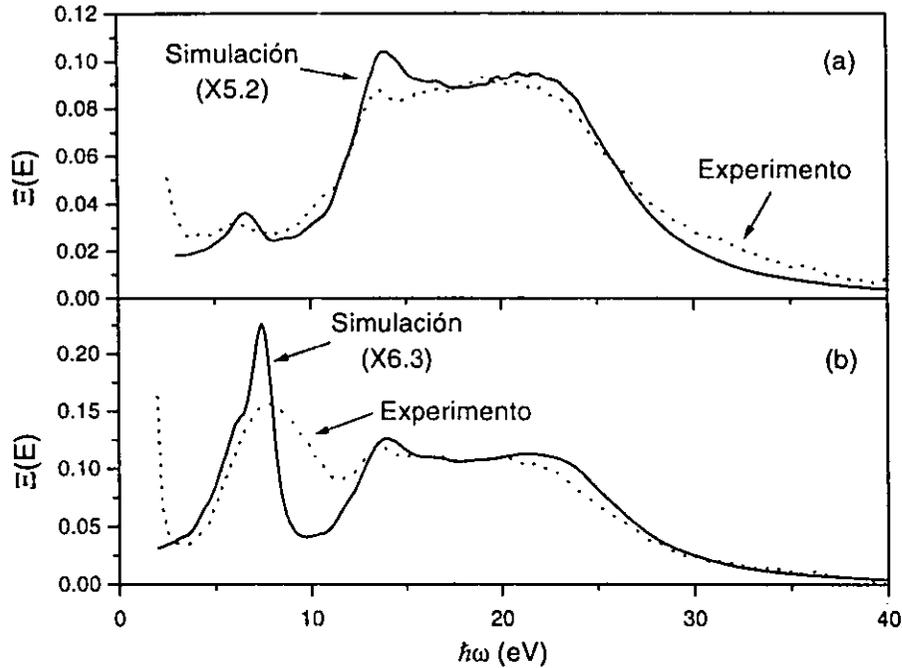


Fig. 5.7. Función de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de la pérdida de energía $E = \hbar\omega$, para un sistema desordenado de esferas de Al inmersas en una matriz de AlF_3 . Los espectros experimentales corresponden a un haz de electrones que pasa por un orificio de $b = 7$ nm de radio, producido en una placa de AlF_3 de $l_0 = 80$ nm de espesor. En el panel (a) graficamos con línea punteada el espectro experimental que se obtiene antes de dañar deliberadamente la muestra de AlF_3 y con línea continua el cálculo numérico con: $z_0 = 5$ nm, $f = 0.003$, $a = 1$ nm y $\omega_p\tau = 8$. (b) Con línea punteada graficamos el espectro experimental obtenido después de dañar deliberadamente la muestra de AlF_3 . La línea continua corresponde al cálculo teórico con: $z_0 = 5$ nm, $f = 0.3$, $a = 20$ nm y $\omega_p\tau = 22$. La leyenda ($\times N$) significa que el espectro teórico se multiplicó por N , para tener la misma área bajo la curva que en el correspondiente espectro experimental.

En la Fig. 5.7a se muestra la función de pérdida de energía $\Xi(E)$ como función de $\hbar\omega$ para esferas de Al en AlF_3 . La línea punteada corresponde al resultado experimental que se obtiene instantes después de perforar el orificio en la muestra de AlF_3 y la línea continua a un ajuste numérico. Para el aluminio se utilizaron los parámetros: $\hbar\omega_p = 15$ y $\omega_p\tau = 8$ que es el valor experimental para esferas de radio $a = 1$ nm, el parámetro de impacto fué de $z_0 = 5$ nm y la fracción de llenado que se utilizó en el cálculo fue $f = 0.003$. En la Fig. 5.7b la línea punteada corresponde al

espectro que se obtiene experimentalmente después de dañar deliberadamente, con el haz de electrones, a la placa de AlF_3 cerca de la región del orificio. La línea continua corresponde al cálculo teórico. Los parámetros que dieron el mejor ajuste fueron: $z_0 = 5$ nm, $f = 0.3$ y para el aluminio $\hbar\omega_p = 15$ y $\omega_p\tau = 22$, este último valor es el adecuado para esferas de $a = 20$ nm. Podemos observar en estas figuras las excitaciones correspondientes al acoplamiento del campo del electrón con los plasmones de interfaz inducidos en la superficie de las esferas y que aparecen alrededor de $E = 8$ eV. También se observa una región de excitaciones de plasma correspondientes a la matriz de AlF_3 y que se encuentra en el intervalo $10 \lesssim E \lesssim 30$ eV. Aunque la forma general del espectro y la posición de los picos se encuentra bien descrita por la teoría, el pico correspondiente a las excitaciones de interfaz en las esferas presenta un mayor ancho en el experimento que el calculado. Esto podría deberse a las fluctuaciones en el tamaño de las esferas así como al hecho de que las partículas no son exactamente esféricas. Además, en el caso de esferas de $a = 20$ nm los efectos de retardo también contribuyen al ensanchamiento del pico tal y como se discutió en el capítulo anterior. El criterio que se usó para ajustar las curvas fué que la forma entre el espectro teórico y el experimental fuera lo más parecida posible. Sin embargo, al usar este criterio, la magnitud de los espectros teóricos se tuvieron que multiplicar por los valores mostrados en la figura hasta conseguir que el espectro teórico tuviera la misma área bajo la curva que el experimental. La razón de la discrepancia entre las magnitudes del espectro teórico y el experimental se debe, en parte, a que se ignoraron los efectos del retardo en los campos electromagnéticos. La magnitud de los picos de pérdida de energía calculados utilizando diferentes teorías de medio efectivo [69], [7] resulta ser mayor cuando se considera el retardo electromagnético que en el caso en que no se considera. Además este efecto es más evidente al aumentar el valor del parámetro de impacto. Sin embargo, aún si se consideran las correcciones debidas al retardo, estos cálculos teóricos subestiman la intensidad del espectro [69], [7]. Otra razón de que la magnitud del espectro teórico sea menor que la del experimental es que la trayectoria de los electrones pasa cerca del centro del agujero ($c = b - z_0 = 7$ nm $- 5$ nm = 2 nm) y la aproximación de interfaz plana no es muy exacta. De hecho la pérdida de energía de un electrón que pasa por el centro de un agujero cilíndrico resulta ser mayor que en el caso de la interfaz plana [7].

5.5 Conclusiones

En este capítulo se aplicó la teoría general, desarrollada en el capítulo anterior, a sistemas de esferas distribuidas al azar y contenidas en una región del espacio en forma de placa. Para esto y debido a que los cálculos se realizaron con un número grande de esferas y varios ordenes multipolares, se tuvo que implementar un algoritmo recursivo para calcular la función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$, sin necesidad de diagonalizar la matriz de interacción $H_{lmi}^{l'm'j}$. La ventaja de este método sobre el de diagonalización consiste en que el tiempo de cálculo crece como $n_{rec} \times N^2$, el cual

puede ser mucho menor al tiempo empleado por una rutina de diagonalización el cual crece como N^3 , sobre todo para matrices con un número grande de elementos. Además, ya que muchos de los elementos de la matriz $H_{lmi}^{l'm'j}$ son muy pequeños o valen cero, se pueden eliminar del cálculo y emplear el procedimiento recursivo utilizando únicamente aquellos elementos significativamente distintos de cero, reduciendo aún más el tiempo de cálculo. Debemos recalcar que el método recursivo se trata de un procedimiento aproximado y no se obtienen los factores de depolarización n_s de manera exacta, a diferencia del método de diagonalización. Sin embargo la aproximación lograda con el método recursivo es excelente si la parte imaginaria de u , o en otras palabras, el valor de $\omega_p\tau$ no es demasiado grande. Para los valores típicos de $\omega_p\tau$ el método se puede emplear sin problemas.

Se presentaron resultados para la función de respuesta superficial $g(Q, \omega)$ y para la función de pérdida de energía $\Xi(E)$ considerando un algoritmo específico de desorden para producir las configuraciones de esferas. En el caso de esferas de aluminio en vacío se compararon los resultados con los obtenidos usando la teoría de medio efectivo desarrollada en el Cap. 3 y en el caso de esferas de aluminio en AlF_3 se comparó con los resultados experimentales de Walsh [7].

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se construyeron distintos formalismos para realizar cálculos que ayuden a interpretar experimentos de EELS, en la región de pérdidas de baja energía, en medios compuestos con inclusiones esféricas polarizables. La configuración experimental que se consideró fue aquella en la que el haz de electrones pasa sobre la superficie del medio compuesto, el cual ocupa una región del espacio en forma de placa y que en el caso de placas muy gruesas se puede considerar como un medio semi-infinito.

El espectro de EELS se calculó en términos de la función de pérdida de energía $\Xi(E)$ la cual se expresó, para la configuración experimental discutida, en términos de la parte imaginaria de una función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$. Esta función de respuesta superficial se interpreta como el coeficiente de reflexión para ondas longitudinales y se calculó utilizando dos métodos distintos que se discuten a continuación.

En el primer método se recurrió a un procedimiento para tratar de determinar de forma aproximada la función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$ en términos de la función dieléctrica efectiva no local del medio infinito $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$. Dentro de este marco se propusieron tres modelos para describir al sistema. El modelo más simple que se discutió fue el de un volumen truncado con una función dieléctrica efectiva local $\varepsilon(\omega)$. Para esto se usó la teoría de Maxwell Garnett (TMG) que es una aproximación de campo medio en donde se consideran únicamente excitaciones dipolares. Se aplicó la teoría a esferas de aluminio en vacío y el espectro resultante mostró la presencia de un pico de pérdida de energía aislado, correspondiente a los modos dipolares de las esferas (ver Fig. 3.1).

Recientemente se mostró [11] que los efectos de no localidad espacial en la respuesta dieléctrica de los medios inhomogéneos son importantes en el cálculo de espectros de EELS para sistemas infinitos. De hecho, la TMG no ha dado resultados adecuados cuando se trata de experimentos de transmisión de electrones ya que no puede explicar la aparición de un pico, en el espectro de pérdida de energía, correspondiente a la excitación del plasmón de volumen de las esferas y que está presente en este tipo de experimentos. Por esta razón, se propuso un segundo modelo que tomara en cuenta las contribuciones producidas por la dispersión espacial. El modelo consistió de un volumen truncado pero en términos de la función dieléctrica efectiva no local $\varepsilon(k, \omega)$ del medio infinito. Esta función dieléctrica, calculada recientemente [11] (ver Capítulo 2), considera los efectos de los multipolos inducidos en las esferas a un orden arbitrario dentro de la aproximación de campo medio y se puede considerar como una extensión de la teoría de Maxwell Garnett al caso $k \neq 0$. La presencia de la superficie se tomó en cuenta usando un modelo de reflexión especular (SCIB), que en el caso de un gas de electrones se puede interpretar como si la superficie actuara como una barrera de potencial infinita que da lugar a una reflexión especular de los electrones del gas. El espectro de pérdida de energía obtenido con este modelo mostró una estructura de picos correspondiente a las diferentes excitaciones multipolares en

las esferas pero además mostró un pico de pérdida de energía que se asoció con el plasmón de volumen de las esferas (ver Fig. 3.1). Mediante argumentos físicos se mostró que este pico no puede estar presente si el electrón viaja por el exterior del material y es un producto artificial del modelo de SCIB.

El tercer modelo, al que se denominó modelo de SCIB modificado, corrige esta falla además de que se introduce información acerca de la distribución de esferas cerca de la superficie del material [Ec.(3.33)]. En este modelo, la función de pérdida de energía muestra una estructura de picos correspondientes a plasmones superficiales inducidos en la superficie de las esferas pero que tienen una altura menor que los correspondientes al modelo de SCIB usual (ver Fig. 3.1).

En vista de estos resultados, podemos decir que utilizar la función dieléctrica efectiva $\varepsilon(k, \omega)$ del medio infinito, para calcular el espectro de EELS en este tipo de experimentos en los cuales el electrón pasa por el exterior del material, aunque ha dado buenos resultados en el caso de medios homogéneos, p. ej. en metales, resulta difícil de emplear con éxito en el caso de medios compuestos granulados. Esto se debe principalmente a la presencia del plasmón de volumen de las inclusiones en la función dieléctrica efectiva. Dado que la trayectoria del electrón incidente es externa al material y por lo tanto, no atraviesa las esferas, sabemos que el pico de pérdida de energía correspondiente a la excitación de este plasmón no debe aparecer en el experimento, por lo tanto, se debe de modificar artificialmente esta función dieléctrica para obtener resultados con algún sentido físico.

Los puntos más destacables de esta parte del trabajo son los siguientes:

1.- Se superó el modelo local usado hasta ahora para calcular la pérdida de energía de electrones en la configuración experimental discutida ya que se incluyen excitaciones multipolares no consideradas con anterioridad al emplear, por primera vez, la función dieléctrica no local $\varepsilon(k, \omega)$ del medio efectivo.

2.- Se mostró que el modelo de SCIB, usado con éxito al describir superficies de medios homogéneos como metales, no es completamente satisfactorio en el caso de medios granulados. Esto se debe principalmente a la presencia, en la función de pérdida de energía $\Xi(E)$, del modo de volumen de las inclusiones, el cual no debe aparecer en esta configuración experimental y

3.- Se introdujo un modelo que corrige la principal deficiencia del modelo de SCIB y que por primera vez incluye información acerca de la distribución de esferas cerca de la superficie de la muestra.

El segundo tipo de cálculo que se propuso fue una solución formal exacta para la función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$, que toma en cuenta la interacción entre las esferas a un orden multipolar arbitrario. La diferencia entre este cálculo y el anterior es que no se considera ningún tipo de respuesta dieléctrica efectiva. En lugar de esto, se resuelve el sistema de ecuaciones para encontrar los momentos multipolares inducidos en las esferas y a partir de allí se obtiene una solución para $g(\mathbf{Q}, \omega)$ en forma de representación espectral [Ec. (4.19)]. Los polos y pesos de esta representación espectral se determinan a través de los eigenvalores y eigenfunciones de

una matriz de interacción $H''_{lmi}{}^{m'j}$ [Ec. (4.21)]. Esta solución formal es muy general y se puede aplicar a sistemas de esferas tanto ordenados como desordenados en una región del espacio en forma de placa y no solamente al sistema desordenado semi-infinito.

Se calculó numéricamente la solución formal exacta de $g(\mathbf{Q}, \omega)$ y por lo tanto la $\Xi(E)$ para distintas configuraciones de esferas.

En el caso ordenado, se utilizó un arreglo cúbico en una placa consistente de n_z capas de esferas. Se mostró que los resultados obtenidos al restringirnos a la aproximación dipolar, es decir, con el máximo orden multipolar $L_{\max} = 1$, son similares a los que se obtienen utilizando la TMG para una placa (ver Fig. 4.8), sin embargo, muestran una clara dependencia en el ángulo ϕ que forman la trayectoria del electrón con la dirección [010] del arreglo. Desde luego, en el caso de la TMG se considera una placa efectiva homogénea e isotrópica y por lo tanto los resultados no dependen del ángulo ϕ .

Se vió también, que el aumentar el máximo orden multipolar considerado en el cálculo conduce a la aparición, en el espectro de pérdida de energía, de nuevos modos que ocupan una región más ancha en la banda de energía hasta alcanzar un límite, que no varía al aumentar aún más L_{\max} (ver Fig. 4.9). Además, al incrementar la fracción de llenado f de las esferas, es mayor el número de multipolos que se deben considerar para alcanzar convergencia. La banda de energía donde aparecen los modos se ensancha aún más al aumentar la fracción de llenado f pero se adelgaza al considerar un mayor número de capas hasta que, nuevamente, llega a un límite que no varía al aumentar más el número de capas de esferas (ver Fig. 4.10). Por lo tanto, este límite corresponde a la respuesta de un semiespacio. El número máximo de capas que se necesitan considerar en el cálculo para obtener el límite del semiespacio se incrementa al aumentar la fracción de llenado f , pero para fracciones de llenado $f \lesssim 0.3$ no se requieren más allá de $n_z = 6$ capas. Esto significa que la configuración experimental estudiada es sensible a la región superficial de la muestra y por lo tanto puede resultar una buena técnica para analizar dicha región aunque difícilmente se podría utilizar para analizar regiones profundas dentro del material.

Al comparar nuestra teoría con otra desarrollada previamente [28] para este mismo sistema, se encuentran discrepancias que no se pueden explicar por las diferencias en las aproximaciones usadas en ambas teorías. Sin embargo, se muestran argumentos que validan nuestra teoría y se propone un cálculo para poder aclarar esta discrepancia.

Cuando se considera una distribución desordenada de esferas, ocurren varias cosas. En primer lugar, la función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$ no depende de la dirección del vector \mathbf{Q} ya que al desordenarlo, el sistema se vuelve isotrópico. La estructura discreta de picos en $\text{Im}g(\mathbf{Q}, \omega)$ que aparece en el caso ordenado es sustituida por una distribución continua de modos. Como consecuencia, el espectro de pérdida de energía es de menor altura que su equivalente en el caso ordenado (ver Fig. 5.4). La disminución en la altura del espectro se acentúa debido a que la fracción de llenado de esferas $f(z)$ cerca de la superficie es menor en el caso desordenado que

en el ordenado. Por otro lado, al comparar los resultados del presente cálculo con los obtenidos usando la teoría de medio efectivo del Capítulo 3, encontramos que la posición de los modos en el espectro de pérdida de energía es consistente. Sin embargo, la forma del espectro es más extendida y de menor altura para el presente cálculo que el correspondiente al modelo de SCIB modificado (ver Fig. 5.5). Esto se debe en parte a que en el modelo de SCIB modificado se utiliza una función dieléctrica no local, dentro de la aproximación de campo medio. Es decir, se ignoran las fluctuaciones en los momentos multipolares de las esferas que originarían un ensanchamiento del espectro y su correspondiente disminución en altura.

En cuanto a la metodología empleada en el caso del sistema desordenado, se utilizó un procedimiento recursivo para encontrar la función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \omega)$. El método resultó muy adecuado ya que permitió trabajar con matrices de dimensionalidad mayor a las que se tendrían en caso de utilizar el procedimiento usual de diagonalización. Como consecuencia de esto, se pudieron analizar sistemas con mayor número de esferas y mayores órdenes multipolares.

Al aplicar la teoría al caso de esferas de aluminio sumergidas en AlF_3 , se obtuvo un ajuste congruente con los resultados experimentales de Walsh [7] para electrones que pasan por un orificio hecho en una muestra de AlF_3 y que ha sido dañada previamente mediante un barrido del haz de electrones sobre la muestra. Dado que la geometría del experimento no es la misma que la considerada en la teoría, se pueden esperar algunas discrepancias entre los espectros experimentales y teóricos. Estas discrepancias se manifestaron en el valor absoluto del espectro y no en su forma general. Existen además otros factores como el hecho de que las partículas de Al producidas en el experimento no son exactamente esféricas ni tienen todas el mismo tamaño, lo cual no se considera en el cálculo teórico. Los efectos del retardo, que se ignoraron al calcular los campos electromagnéticos inducidos, son importantes en el caso de electrones de muy alta energía y también contribuyen a las discrepancias entre ambos espectros. Por último, la presencia de la matriz semi-infinita de AlF_3 se incluyó en el cálculo usando una fórmula aproximada [Ec. (5.24)] que no considera en su totalidad la interacción de las esferas con sus imágenes. Sin embargo, la concordancia en la forma del espectro con los resultados experimentales muestra que hemos considerado los elementos más importantes para describir correctamente este tipo de experimentos y esta descripción debe ser más precisa en el caso en que los electrones incidentes no tengan una energía tan alta como para poder ignorar los efectos del retardo electromagnético. Por esta razón sugerimos hacer experimentos con electrones incidentes con energías más bajas ($\lesssim 10$ keV).

Resumiendo, las contribuciones más relevantes de esta parte del trabajo son:

- 1.- Se encontró una representación espectral de $g(\mathbf{Q}, \omega)$ para el sistema semi-infinito de esferas que considera interacciones multipolares a todos los órdenes y cuyos pesos y modos son independientes de las respuestas dieléctricas (locales) de los componentes.
- 2.- Se mostró que en el caso de un arreglo ordenado de esferas, el espectro de

pérdida de energía depende del ángulo que forman la trayectoria del electrón con la dirección $[010]$ del arreglo.

3.- Se vió que la configuración experimental estudiada es sensible a la región superficial de la muestra por lo que puede ser muy útil para la caracterización de superficies.

4.- Se empleó con éxito un procedimiento recursivo, desarrollado para otro tipo de sistemas [29] y [30], que nos permitió hacer simulaciones para sistemas desordenados con mayor número de esferas y órdenes multipolares que las conseguidas con los métodos tradicionales de diagonalización.

5.-Se propuso una manera aproximada de introducir en el cálculo los efectos de una matriz semi-infinita.

6.-Se mostró que la respuesta de un sistema desordenado de esferas, puede ser muy diferente a la de uno ordenado, por lo que el empleo de modelos de sistemas ordenados (p. ej. el de la Ref. [28]) para describir resultados experimentales en sistemas desordenados resultan cuestionables y

7.- La comparación con resultados experimentales en sistemas similares [7] sugieren que se han tomado en cuenta los elementos más importantes para describirlos, sin embargo, para hacer una descripción cuantitativa de los mismos se requiere considerar otros efectos como el retardo electromagnético.

Como posibles extensiones al trabajo se pueden mencionar las siguientes: Estudio de la sensibilidad del cálculo numérico a distintos tipos de desorden. Esto permitiría hacer un análisis estructural más detallado de la muestra. La inclusión de efectos como la distribución de tamaños de las esferas. La aplicación de la metodología para tratar sistemas con otras geometrías como por ejemplo inclusiones cilíndricas, las cuales han tomado importancia en los últimos años por su posible aplicación a compuestos de nanotubos. Se podrían implementar métodos de orden N desarrollados recientemente para multiplicar matrices con vectores que permitirían aumentar tanto el número de esferas como el máximo orden multipolar considerados en el cálculo y poder estudiar configuraciones con fracciones de llenado más altas.

También sería interesante poder incluir los efectos del retardo en los campos electromagnéticos inducidos que pueden ser importantes para el caso de electrones muy energéticos y finalmente analizar otro tipo de experimentos como por ejemplo de reflexión de electrones incidentes sobre la superficie de la muestra.

En el caso de las teorías de medio efectivo, se podría mejorar el cálculo de la función dieléctrica efectiva removiendo la aproximación de campo medio para tomar en cuenta las fluctuaciones en los momentos multipolares inducidos en las esferas.

Todas estas consideraciones son importantes si deseamos hacer un análisis cuantitativo más preciso respecto a la microestructura de la muestra. Como vemos, el cálculo de la interacción de electrones con medios inhomogéneos es un problema difícil en el cual hay mucho por hacer.

Finalmente, esperamos que este trabajo estimule aún más la realización de experimentos en este campo.

APÉNDICE A: Localización e intensidad del modo efectivo

En este apéndice usamos las reglas de suma descritas por las Ecs. (2.39) y (2.40):

$$C_b + \sum_s C_s = 1, \quad (\text{A1})$$

y

$$\sum_s C_s n_s = \sum_{l'} 3\sqrt{l'(2l+1)(2l'+1)}\rho^{-2} j_l(\rho) j_{l'}(\rho) H_{ll'}, \quad (\text{A2})$$

para determinar la posición y la intensidad del modo efectivo usado en el cálculo del Cap. 3. Si en la primera regla de suma reemplazamos los modos con $s > 6$ por un solo modo “efectivo”, la intensidad de este modo C_{eff} debe ser

$$C_{eff} = 1 - C_b - \sum_{s=1}^6 C_s, \quad (\text{A3})$$

con lo que se satisface la regla de suma. La posición de los n_s modos con $s > 6$ caen entre $n_6^0 = 6/13 \approx 0.46$ y $n_\infty^0 = 0.5$ y muestran muy poca dispersión; es decir, su posición es casi independiente de ka . Por lo tanto escogemos, por simplicidad, la posición n_{eff} del modo efectivo como una constante justo a la mitad del intervalo entre n_6^0 y n_∞^0 , esto es, $n_{eff} = 0.48$. Para mostrar que esta elección es adecuada, la segunda regla de suma se tiene que satisfacer. Por lo tanto, los valores de C_{eff} y n_{eff} deben satisfacer la ecuación

$$C_{eff} n_{eff} + \sum_{s=1}^6 C_s n_s - \sum_{l'} 3\sqrt{l'(2l+1)(2l'+1)}\rho^{-2} j_l(\rho) j_{l'}(\rho) H_{ll'} = 0. \quad (\text{A4})$$

Se verificó que para $f = 0.5$, el lado izquierdo de la Ec. (A4) es menor que 2×10^{-3} . Lo mismo ocurre para $f = 0.15$, excepto en el intervalo $0 \leq ka \leq 2$, donde el lado izquierdo de la Ec. (A4) toma el valor máximo 1.75×10^{-2} .

APÉNDICE B: Función de respuesta superficial

En este apéndice mostramos la forma de obtener las Ecs. (4.19)-(4.25). Primero encontramos la función de respuesta $g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega)$ definida por la Ec. (4.3) para un sistema de esferas de radios a_i y función dieléctrica $\varepsilon_s(\omega)$ en posiciones arbitrarias \mathbf{r}_i en el semiespacio $z < 0$.

Consideremos un potencial externo

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}, t) = \phi^{ext}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (\text{B1})$$

oscilando a una frecuencia ω , cuya parte espacial $\phi^{ext}(\mathbf{r})$ tiene una sola componente \mathbf{Q}' del vector de onda y satisface la ecuación de Laplace en todas las regiones del espacio, es decir,

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}) = \phi_0 e^{i\mathbf{Q}' \cdot \rho + Q' z}. \quad (\text{B2})$$

Enseguida realizamos un desarrollo multipolar de $\phi^{ext}(\mathbf{r})$ alrededor de \mathbf{r}_i , el centro de la i -ésima esfera,

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \phi_{lmi}^{ext}(r')^l Y_{lm}(\theta', \varphi'), \quad (\text{B3})$$

donde $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_i$. Desarrollando la exponencial $e^{i\mathbf{Q}' \cdot \rho' + Q' z'}$, en la Ec. (B2), en serie de potencias e identificando términos con la Ec. (B3) obtenemos que

$$\phi_{lmi}^{ext} = \phi_0 \sqrt{4\pi/(2l+1)} \beta_{lm} (-i)^m e^{-im\eta'} Q'^l e^{i\mathbf{Q}' \cdot \rho_i} e^{Q' z_i}, \quad (\text{B4})$$

donde $\beta_{lm} = 1/\sqrt{(l+m)!(l-m)!}$ y η' es el ángulo que define la dirección de \mathbf{Q}' : $Q'_{x'} = Q' \cos \eta'$, $Q'_{y'} = Q' \sin \eta'$.

El potencial inducido que actúa *sobre* la esfera i , que se origina en los momentos multipolares $q_{l'm'j}$ de todas las otras esferas j , también se puede escribir en serie de armónicos esféricos alrededor de la esfera i

$$\phi_i^{ind}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \phi_{lmi}^1(r')^l Y_{lm}(\theta', \varphi'), \quad (\text{B5})$$

donde los coeficientes ϕ_{lmi}^1 están dados por

$$\phi_{lmi}^1 = \sum_{l'm'j} B_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j} (1 - \delta_{ij}), \quad (\text{B6})$$

y $B_{lmi}^{l'm'j}$ está dada por la Ec. (4.22). El momento multipolar q_{lmi} es proporcional al coeficiente multipolar lm -ésimo del potencial total que actúa sobre la esfera i , es decir,

$$q_{lmi} = -\frac{2l+1}{4\pi} \alpha_{li} (\phi_{lmi}^{ext} + \phi_{lmi}^1), \quad (B7)$$

con

$$\alpha_{li} = a_i^{2l+1} \frac{l/(2l+1)}{[\epsilon_s(\omega) - 1]^{-1} + l/(2l+1)}, \quad (B8)$$

la l -polarizabilidad de la esfera i . Las Ecs. (B6) y (B7) se pueden resolver para q_{lmi} . Sustituyendo la Ec. (B6) en la Ec. (B7) obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{l'm'j} \sqrt{l' a_j^{2l'+1}} y_{l'm'j} \delta_{ij} \delta_{ll'} \delta_{mm'} &= -\frac{2l+1}{4\pi} \alpha_{li} \phi_{lmi}^{ext} \\ &- \frac{2l+1}{4\pi} \alpha_{li} \sum_{l'm'j} B_{lmi}^{l'm'j} \sqrt{l' a_j^{2l'+1}} y_{l'm'j} (1 - \delta_{ij}), \end{aligned} \quad (B9)$$

con y_{lmi} definida como

$$q_{lmi} = \sqrt{l a_i^{2l+1}} y_{lmi}. \quad (B10)$$

Multiplicando la Ec. (B9) por $\sqrt{l a_i^{2l+1}} / [(2l+1) \alpha_{li}]$ y acomodando términos obtenemos

$$\sum_{l'm'j} \left[u(\omega) \delta_{ij} \delta_{ll'} \delta_{mm'} - \mathcal{H}_{lmi}^{l'm'j} \right] y_{l'm'j} = -\frac{1}{4\pi} \sqrt{l a_i^{2l+1}} \phi_{lmi}^{ext}, \quad (B11)$$

donde $u(\omega)$ es la variable espectral definida por la Ec. (4.20) y

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{lmi}^{l'm'j} &= \frac{l}{2l+1} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ij} \\ &+ \frac{1}{4\pi} \sqrt{ll' a_i^{2l+1} a_j^{2l'+1}} B_{lmi}^{l'm'j} (1 - \delta_{ij}). \end{aligned} \quad (B12)$$

La Ec. (B11) se puede resolver para y_{lmi} haciendo un desarrollo en eigenfunciones de la función de Green, que aparece en forma de representación espectral [71], [72]:

$$y_{lmi} = \sum_{l'm'j} G_{lmi}^{l'm'j} \frac{1}{4\pi} \sqrt{l'a_j^{2l'+1}} \phi_{l'm'j}^{ext}. \quad (\text{B13})$$

En esta ecuación

$$G_{lmi}^{l'm'j} = \sum_s \frac{\mathcal{U}_{lmi,s} \mathcal{U}_{s,l'm'j}^{-1}}{u(\omega) - n_s}, \quad (\text{B14})$$

donde n_s son los eigenvalores de la matriz hermitiana $\mathcal{H}_{lmi}^{l'm'j}$ y las matrices \mathcal{U} definidas análogamente a la Ec. (4.23) diagonalizan a $\mathcal{H}_{lmi}^{l'm'j}$.

Habiendo resuelto para los momentos multipolares en todas las esferas, encontramos el potencial inducido $\phi^{ind}(\mathbf{r})$, el cual se puede escribir como

$$\phi^{ind}(\mathbf{r}) = - \sum_Q \sum_{lmi} F_{lmi,Q} t_{lmi} e^{-Qz} e^{i\mathbf{Q}\cdot\rho}, \quad (\text{B15})$$

donde t_{lmi} se define como

$$t_{lmi} = \sqrt{l'a_i^{2l+1}} y_{lmi} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\rho_i}. \quad (\text{B16})$$

Utilizando las Ecs. (B13) y (B16) en la Ec. (B15) obtenemos

$$\phi^{ind}(\mathbf{r}) = - \sum_Q \frac{1}{4\pi} \sum_{lmi,l'm'j} F_{lmi,Q} \sqrt{l'l'a_i^{2l+1} a_j^{2l'+1}} G_{lmi}^{l'm'j} \phi_{l'm'j}^{ext} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\rho_i} e^{-Qz} e^{i\mathbf{Q}\cdot\rho}. \quad (\text{B17})$$

Definimos ahora una nueva variable $L_{l'm'j,Q'}$ mediante la ecuación

$$\phi_{l'm'j}^{ext} = L_{l'm'j,Q'} e^{i\mathbf{Q}'\cdot\rho_j} \phi_0, \quad (\text{B18})$$

que junto con la Ec. (B17) nos permite escribir

$$\phi^{ind}(\mathbf{r}) = \sum_Q \left(-\frac{1}{4\pi} \sum_{lmi,l'm'j} F_{lmi,Q} \sqrt{l'l'a_i^{2l+1} a_j^{2l'+1}} G_{lmi}^{l'm'j} L_{l'm'j,Q'} e^{i\mathbf{Q}'\cdot\rho_j} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\rho_i} \phi_0 \right) \times e^{-Qz} e^{i\mathbf{Q}\cdot\rho}. \quad (\text{B19})$$

El término entre paréntesis es $\phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega)$, por lo tanto,

$$\phi^{in,i}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{lmi, l'm'j} F_{lmi, Q} \sqrt{ll' a_i^{2l+1} a_j^{2l'+1}} G_{lmi}^{l'm'j} L_{l'm'j, Q'} e^{i\mathbf{Q}' \cdot \rho_j} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \rho_i} \phi_0. \quad (\text{B20})$$

Por otro lado, al sustituir el potencial externo dado por las Ecs.(B1) y (B2) en la Ec. (4.3) obtenemos

$$\phi^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = -g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega) \phi_0. \quad (\text{B21})$$

Identificando términos entre las Ecs.(B20) y (B21) encontramos que

$$g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega) = \frac{1}{4\pi} \sum_{lmi, l'm'j} F_{lmi, Q} \sqrt{ll' a_i^{2l+1} a_j^{2l'+1}} G_{lmi}^{l'm'j} L_{l'm'j, Q'} e^{i\mathbf{Q}' \cdot \rho_j} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \rho_i}, \quad (\text{B22})$$

además, de las Ecs. (B4) y (B18) obtenemos la siguiente expresión para $L_{l'm'j, Q'}$

$$L_{l'm'j, Q'} = (-i)^{m'} \sqrt{\frac{4\pi}{(2l'+1)(l'+m')!(l'-m')!}} Q'^{l'} e^{-im'\eta'} e^{Q'z_j}. \quad (\text{B23})$$

Por otra parte, el potencial inducido producido por el multipolo lm -ésimo de la esfera i es

$$\phi_{lmi}^{ind}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{2l+1} q_{lmi} (r')^{-l-1} Y_{lm}(\theta', \varphi'), \quad (\text{B24})$$

cuya transformada de Fourier bidimensional definida como

$$\phi_{lmi}^{ind}(\mathbf{Q}, z) = \frac{1}{L^2} \int \phi_{lmi}^{ind}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \rho} d^2\rho, \quad (\text{B25})$$

resulta ser

$$\phi_{lmi}^{ind}(\mathbf{Q}, z) = \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)(l+m)!(l-m)!}} t_{lmi} e^{im\eta} (i)^m 2\pi Q^{l-1} e^{-Qz'}. \quad (\text{B26})$$

para lo cual hemos supuesto una longitud L del sistema en las direcciones paralelas a la interfaz y usamos la identidad

$$\int \frac{Y_{lm}(\theta, \varphi)}{r^{l+1}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \rho} d^2\rho = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \beta_{lm} i^m e^{im\eta} (Q)^l S, \quad (\text{B27})$$

donde $S = (2\pi/Q)e^{-Q|z|}$ y el ángulo η define la dirección de \mathbf{Q} .

El potencial inducido, producido por todos los multipolos de todas las esferas, es entonces

$$\phi^{ind}(\mathbf{r}) = \sum_Q \sum_{lmi} \phi_{lmi}^{ind}(\mathbf{Q}, z) e^{i\mathbf{Q}\cdot\boldsymbol{\rho}}. \quad (\text{B28})$$

De las Ecs. (B15), (B26) y (B28) obtenemos

$$F_{lmi,Q} = -\frac{2\pi}{L^2} \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)(l+m)!(l-m)!}} (i)^m e^{im\eta} Q^{l-1} e^{Qz_i}. \quad (\text{B29})$$

Finalmente, sustituyendo las Ecs. (B14), (B23) y (B29) en la Ec. (B22) obtenemos una expresión para la función de respuesta $g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega)$ en forma de representación espectral

$$g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega) = -\frac{1}{2} \sum_s \frac{D_s(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}')}{u(\omega) - n_s} \quad (\text{B30})$$

La posición de los modos n_s son los eigenvalores de la matriz hermitiana $\mathcal{H}_{lmi}^{l'm'j}$, Ec. (B12), y las intensidades de los modos son

$$D_s(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}') = Q' \sum_{lmi, l'm'j} \mathcal{A}_{\mathbf{Q}, lmi} \mathcal{U}_{lmi, s} \mathcal{U}_{s, l'm'j}^{-1} \mathcal{A}_{l'm'j, \mathbf{Q}'}. \quad (\text{B31})$$

Aquí,

$$\mathcal{A}_{l'm'j, \mathbf{Q}'} = \sqrt{\frac{4\pi}{L^2}} (-i)^{m'} e^{-im'\eta'} W_{l'm'}(Q')^{l'-1} a_j^{l'+1/2} e^{i\mathbf{Q}'\cdot\boldsymbol{\rho}_j} e^{Q'z_j}, \quad (\text{B32})$$

con $W_{l'm'} = \sqrt{l'/(2l'+1)(l'+m')!(l'-m')!}$ y $\mathcal{A}_{\mathbf{Q}, lmi} = (\mathcal{A}_{lmi, \mathbf{Q}})^*$. Finalmente, las Ecs. (4.19) - (4.25), que se utilizan para calcular $\langle dW/dy \rangle_{t, x_0}$ para una trayectoria del electrón promediada lateralmente, se obtienen remplaceando el radio de las esferas a_i por el radio único a , haciendo $\mathbf{Q}' = \mathbf{Q}$ y transfiriendo el factor $e^{i\mathbf{Q}\cdot(\boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_i)}$ de $\mathcal{A}_{\mathbf{Q}, lmi}$ y $\mathcal{A}_{l'm'j, \mathbf{Q}'}$, a la matriz $H_{lmi}^{l'm'j}(\mathbf{Q}) = e^{i\mathbf{Q}\cdot(\boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_i)} \mathcal{H}_{lmi}^{l'm'j}$, Ec.(4.21).

APÉNDICE C: Regla de suma para la densidad espectral

Se puede deducir una regla de suma para las intensidades de los modos $D_s(Q)$, que aparecen en la Ec. (3.25) de la siguiente manera:

Tomemos un potencial externo producido por una carga externa infinitamente distante de la superficie del sistema en la región $z > 0$, con un solo vector de onda $\mathbf{Q} = Q\mathbf{i}$. El potencial externo satisface la ecuación de Laplace y es de la forma

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}) = \phi_0 e^{Qz} e^{iQx}. \quad (C1)$$

Este potencial externo induce cargas en el sistema que originan un potencial inducido. Utilizando la Ec. (3.1) encontramos que el potencial inducido se puede escribir como

$$\phi^{ind}(\mathbf{r}) = -g(Q, \omega) \phi_0 e^{-Qz} e^{iQx}, \quad z > 0. \quad (C2)$$

Consideremos el límite de alta frecuencia, donde $\varepsilon_1(\omega) - 1 \sim O(\omega^{-2})$ y $u(\omega) \rightarrow \infty$. En este límite, la polarización se debe a los electrones del material, que se pueden considerar libres y la interacción coulombiana entre ellos se puede ignorar. Cada electrón (designado con el índice i) se mueve independientemente en respuesta al potencial externo y produce un momento dipolar inducido que origina un potencial inducido $\phi_i^{ind}(\mathbf{r})$. La Q -ésima componente de Fourier de este potencial se encuentra tomando su transformada de Fourier bidimensional

$$\phi_i^{ind}(\mathbf{Q}, z) = \frac{1}{L^2} \int \phi_i^{ind}(\mathbf{r}) e^{-iQx} dx dy, \quad (C3)$$

obteniéndose

$$\phi_i^{ind}(\mathbf{Q}, z) = -\frac{1}{L^2} \phi_0 \alpha 4\pi Q e^{-Qz} e^{2Qz_i}, \quad (C4)$$

donde $\alpha = -e^2/m\omega^2$ es la polarizabilidad asociada a cada electrón. El potencial total inducido $\phi^{ind}(\mathbf{Q}, z)$ producido por todos los electrones se puede encontrar si intercambiamos la suma sobre i a una integral sobre volumen, usando la expresión $dN = f(z)n_0 dv$ para el número promedio de electrones dN en un elemento de volumen $dv = dx dy dz$, donde n_0 es la densidad de electrones en el material. Ya que $\phi^{ind}(\mathbf{r}) = \phi^{ind}(\mathbf{Q}, z) e^{iQx}$, comparando con las Ecs. (C2) y (3.25) se obtiene la regla de suma deseada

$$\sum_s D_s(Q) = \frac{2Q}{f} \int_{-\infty}^0 e^{2Qz} f(z) dz. \quad (C5)$$

En el caso de una distribución continua de modos este resultado se expresa como

$$\mu_0(Q) \equiv \int_0^1 D(Q, n) dn = \frac{2Q}{f} \int_{-\infty}^0 e^{2Qz} f(z) dz, \quad (\text{C6})$$

que es la regla de suma para el momento de orden cero, $\mu_0(Q)$, de la densidad espectral definida en la Ec. (3.26).

APÉNDICE D: Sumas de red

En este apéndice describimos el procedimiento para derivar las Ecs.(4.26) y (4.27) de las Ecs. (4.21) y (4.22). Primero tomamos un número finito de esferas en el interior de una celda unitaria central ($\lambda_{x'} = 0, \lambda_{y'} = 0$), y repetimos esta celda periódicamente para generar el sistema infinito. Entonces, separamos la contribución a los coeficientes del potencial inducido en la esfera i , dada por la Ec. (B6), en una parte proveniente de las esferas localizadas en la misma celda que la esfera i (la celda unitaria central), mas una parte proveniente de las esferas localizadas en el resto de las celdas:

$$\phi_{lmi}^1 = \sum_{l'm'j(\neq i)} B_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j} + \sum_{\lambda \notin CUC} \sum_{l'm'j_\lambda} B_{lmi}^{l'm'j_\lambda} q_{l'm'j_\lambda}, \quad (D1)$$

donde la primer suma es sobre las esferas $j \neq i$ en la celda unitaria central (CUC) y la segunda es una suma sobre las réplicas j_λ de todas las esferas en la celda λ . Por réplicas queremos decir las esferas que se generan a partir de una esfera en la CUC mediante una translación por $\mathbf{r}_\lambda = L_c(\lambda_{x'}, \lambda_{y'})$. Cuando consideramos las réplicas en las celdas λ , la interacción de la esfera i con sus réplicas se debe tomar en cuenta. Debido a la periodicidad en el plano xy el momento multipolar inducido en la esfera j_λ está relacionado con el momento multipolar inducido en la esfera j por $q_{lmj_\lambda} = q_{lmj} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\lambda}$. Entonces, la Ec. (D1) se puede escribir como

$$\begin{aligned} \phi_{lmi}^1 &= \sum_{l'm'j} \left(\sum_{\lambda} B_{lmi}^{l'm'j_\lambda} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\lambda} \right) q_{l'm'j} \\ &= \sum_{l'm'j} \tilde{B}_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j}, \end{aligned} \quad (D2)$$

donde definimos

$$\tilde{B}_{lmi}^{l'm'j} \equiv \sum_{\lambda} B_{lmi}^{l'm'j_\lambda} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\lambda}, \quad (D3)$$

y la suma corre sobre todas las celdas excepto en el caso $j = i$, para el cual se excluye la CUC. Finalmente, substituyendo la expresión para $B_{lmi}^{l'm'j}$ dada por la Ec. (4.22) se obtiene la Ec. (4.27). Ahora se continúa con el procedimiento descrito en el Apéndice B, con $\tilde{B}_{lmi}^{l'm'j}$ en lugar de $B_{lmi}^{l'm'j}$, para obtener la Ec. (4.26).

APÉNDICE E: Método de Ewald para calcular sumas de red

Las sumas de red que aparecen en la Ec.(4.27) tienen la forma general

$$S_{lm}(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) = \sum_{\lambda} \frac{Y_{l,m}^*(\theta_{\mathbf{r}_{\lambda}-\mathbf{R}}, \varphi_{\mathbf{r}_{\lambda}-\mathbf{R}})}{|\mathbf{r}_{\lambda}-\mathbf{R}|^{l+1}} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\lambda}}, \quad (\text{E1})$$

donde \mathbf{R} es el punto donde se va a calcular el potencial, \mathbf{Q} es un vector en el espacio recíproco y \mathbf{r}_{λ} es un vector bidimensional que denota la posición de la λ -ésima celda. Desafortunadamente este tipo de sumas converge muy lentamente, sobre todo para l pequeñas, ya que corresponde a potenciales coulombianos de largo alcance y por lo tanto su utilidad en cálculos numéricos es limitada. Es por esto que se han desarrollado varios métodos para transformar las sumas de red a una forma que converja más rápidamente [73]-[74]. Nijboer y De Wette [55] desarrollaron un método que se puede aplicar a las sumas (E1) y cuyo principio explicamos a continuación para el caso de una serie unidimensional.

Supongamos que tenemos una función suave $f(x)$ que tiende a cero lentamente para $x \rightarrow \infty$; $f(0)$ puede ser finita o infinita. Entonces la suma

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \quad (\text{E2})$$

si existe, converge lentamente.

El método consiste en introducir una función auxiliar $F(x)$ para la cual $F(0)$ es finita y tiende a cero rápidamente cuando $x \rightarrow \infty$. Se puede escribir

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} f(n)F(n) + \sum_{n=1}^{\infty} f(n)[1 - F(n)]. \quad (\text{E3})$$

La primera serie en la Ec. (E3) converge rápidamente mientras que la segunda tiene la misma rapidez de convergencia que la serie original Ec. (E2). Debido a que la transformada de Fourier de una función suave es una función que tiende a cero rápidamente al aumentar el argumento, podemos esperar que entre más suave sea la función $\sum_{n=1}^{\infty} f(n)[1 - F(n)]$, mejor será la convergencia de su transformada de Fourier. Una condición extra que debe cumplir $F(x)$ es que $f(n)[1 - F(n)]$ sea suave en la vecindad de $x = 0$. Desde luego, la elección de $F(x)$ no está determinada unívocamente por las condiciones anteriores. Comúnmente se eligen funciones que conduzcan a sumas que se puedan calcular con facilidad.

A continuación aplicamos el método descrito a las sumas (E1). Consideremos en primer lugar el caso en que $\mathbf{Q} \neq 0$ y $\mathbf{R} = (Rx, Ry, 0)$, es decir, el punto en el que

se evalúa la suma cae en el plano de la red bidimensional. Elegimos el sistema de coordenadas de tal manera que $\mathbf{r}_\lambda = \lambda_1 L_c \mathbf{i} + \lambda_2 L_c \mathbf{j}$, donde L_c es el lado de la celda, y tomamos

$$F(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + l\right)}, \quad (\text{E4})$$

donde $\Gamma(n, x)$ es la función Gamma incompleta. Entonces

$$1 - F(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{\gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + l\right)}, \quad (\text{E5})$$

donde $\gamma(n, x) \equiv \Gamma(n) - \Gamma(n, x)$ y la suma (E1) se puede escribir como

$$\begin{aligned} S_{lm}(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) &= \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + l\right)} \sum_{\lambda} \frac{Y_{l,m}^*(\theta_{\mathbf{r}_\lambda - \mathbf{R}}, \varphi_{\mathbf{r}_\lambda - \mathbf{R}})}{|\mathbf{r}_\lambda - \mathbf{R}|^{l+1}} \Gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi |\mathbf{r}_\lambda - \mathbf{R}|^2\right) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\lambda} \\ &+ \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + l\right)} \sum_{\lambda} \frac{Y_{l,m}^*(\theta_{\mathbf{r}_\lambda - \mathbf{R}}, \varphi_{\mathbf{r}_\lambda - \mathbf{R}})}{|\mathbf{r}_\lambda - \mathbf{R}|^{l+1}} \gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi |\mathbf{r}_\lambda - \mathbf{R}|^2\right) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\lambda}. \end{aligned} \quad (\text{E6})$$

La primer suma en esta expresión converge rápidamente. Sin embargo, la segunda suma llamada, de ahora en adelante, S_2 , tiene la misma rapidez de convergencia que la suma original y por lo tanto es necesario sacar su transformada de Fourier. El primer paso consiste en expresar S_2 en la Ec. (E6) como una integral. Esto se logra introduciendo la función

$$\omega(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) = \sum_{\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\lambda) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{E7})$$

con lo cual podemos escribir

$$S_2 = \int \omega(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) \frac{Y_{l,m}^*(\theta_{\mathbf{r} - \mathbf{R}}, \varphi_{\mathbf{r} - \mathbf{R}})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{l+1}} \gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2\right) d^2 r. \quad (\text{E8})$$

El siguiente paso consiste en aplicar la fórmula de Parseval [75] a esta integral. Esta fórmula establece que si $F(\mathbf{h})$ y $G(\mathbf{h})$ son las transformadas de Fourier de $f(\mathbf{r})$ y $g(\mathbf{r})$ respectivamente, es decir,

$$F(\mathbf{h}) = FT_2 \{f(\mathbf{r})\} = \int f(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d^2 r,$$

entonces

$$\int F(\mathbf{h})G^*(\mathbf{h})d\mathbf{h} = \int f(\mathbf{r})g^*(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (\text{E9})$$

Pero

$$FT_2\{\omega(\mathbf{R}, \mathbf{Q})\} = \frac{1}{v_a} \sum_{\lambda} \delta[\mathbf{h} - (\mathbf{h}_{\lambda} - \mathbf{k})], \quad (\text{E10})$$

donde $v_a = L_c^2$, $\mathbf{k} = \mathbf{Q}/2\pi$ y $\mathbf{h}_{\lambda} = \lambda_1/L_c \mathbf{i} + \lambda_2/L_c \mathbf{j}$. Además

$$\begin{aligned} FT_2\{\dots\} &= FT_2\left\{ \frac{Y_{l,m}(\pi/2, \varphi_{\mathbf{r}-\mathbf{R}})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} \gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2\right) \right\} \\ &= \int \frac{Y_{l,m}(\pi/2, \varphi_{\mathbf{r}-\mathbf{R}})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} \gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2\right) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d^2 r, \end{aligned} \quad (\text{E11})$$

se puede evaluar haciendo el cambio de variable $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ para transformar la integral a la siguiente forma

$$FT_2\{\dots\} = e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi r'^2\right)}{r'^l} dr' \left[\int_0^{2\pi} Y_{l,m}(\pi/2, \varphi') e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}'} d\varphi' \right], \quad (\text{E12})$$

donde hemos usado el hecho de que \mathbf{r} y \mathbf{R} se encuentran en el mismo plano al poner $\theta_{\mathbf{r}-\mathbf{R}} = \pi/2$. La integral angular $I_{\varphi'}$ en esta última ecuación se puede evaluar para obtener

$$I_{\varphi'} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(0) 2\pi i^m J_m(2\pi h r') e^{im\varphi_h}, \quad (\text{E13})$$

donde se usó el resultado [75]

$$\int_0^{2\pi} e^{\pm im\phi + ib \cos(\Phi - \phi)} d\phi = 2\pi i^m J_m(b) e^{\pm im\Phi}. \quad (\text{E14})$$

Entonces

$$FT_2\{\dots\} = e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(0) 2\pi i^m e^{im\varphi_h} \int_0^{\infty} \frac{\gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi r'^2\right)}{r'^l} J_m(2\pi h r') dr'. \quad (\text{E15})$$

En esta última expresión $P_l^m(x)$ es un polinomio asociado de Legendre y $J_m(x)$ la función de Bessel de orden m . La integral radial $I_{r'}$ que aparece en la Ec. (E15) se puede evaluar si sustituimos la función $\gamma(n, x)$ por su representación integral:

$$\gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi r'^2\right) = \int_0^{\pi r'^2} e^{-t} t^{l-\frac{1}{2}} dt, \quad (\text{E16})$$

entonces podemos escribir

$$I_{r'} = \int_0^\infty dt \int_{(t/\pi)^{1/2}}^\infty \frac{J_m(2\pi h r')}{r'^l} dr' e^{-t} t^{l-\frac{1}{2}}, \quad (\text{E17})$$

que se puede evaluar utilizando el programa *Mathematica* [76] obteniéndose:

$$\begin{aligned} I_{r'} = & \frac{h^{l-1} \pi^{l-1} \Gamma(l+1/2) (m-l) \Gamma(1/2(-l+m+3))}{(-l+m+1)^2 \Gamma(1/2(l+m+1))} \\ & - \frac{h^{l-1} \pi^{l-1} \Gamma(l+1/2) 1/2(l-m-1) \Gamma(1/2(-l+m+1))}{(-l-m+1)^2 \Gamma(1/2(l+m+1))} \\ & - \frac{h^m \pi^{1/2(l+m-1)} \Gamma(1/2(l+m+2))}{(-l+m+1) \Gamma(m+1)} \times \\ & {}_2F_2\left(-\frac{l}{2} + \frac{m}{2} + \frac{1}{2}, \frac{l}{2} + \frac{m}{2} + 1; -\frac{l}{2} + \frac{m}{2} + \frac{3}{2}, m+1; -h^2\pi\right), \end{aligned} \quad (\text{E18})$$

donde ${}_2F_2(m_1, m_2; n_1, n_2; x)$ es la función hipergeométrica generalizada definida por

$${}_2F_2(m_1, m_2; n_1, n_2; x) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(m_1)_i (m_2)_i x^i}{(n_1)_i (n_2)_i i!}, \quad (\text{E19})$$

con $(m)_i = m \times (m+1) \times (m+2) \times \dots \times (m+i-1)$ y $(m)_0 = 1$. Finalmente, substituyendo este resultado en la Ec. (E15) y usando las Ecs.(E8), (E9), y (E10) obtenemos una expresión final para S_2 que se puede calcular eficientemente. Los resultados anteriores se pueden usar cuando $m \geq 0$ y los casos con $m < 0$ se calculan aplicando la relación

$$S_{l,-m}(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) = (-1)^m S_{lm}^*(\mathbf{R}, -\mathbf{Q}). \quad (\text{E20})$$

Cuando $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, se excluye el término con $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 0$ de la suma dada por la Ec. (E1). Llamando al resultado $S'_{lm}(\mathbf{R} = \mathbf{0}, \mathbf{Q})$ y siguiendo un procedimiento análogo al del caso con $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$, obtenemos

$$S'_{lm}(\mathbf{R} = \mathbf{0}, \mathbf{Q}) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + l\right)} \sum_{\lambda} \frac{Y_{l,m}^*(\theta_{\mathbf{r}_{\lambda}}, \varphi_{\mathbf{r}_{\lambda}})}{|\mathbf{r}_{\lambda}|^{l+1}} \Gamma\left(\frac{1}{2} + l, \pi |\mathbf{r}_{\lambda}|^2\right) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\lambda}} \quad (\text{E21})$$

$$+ \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + l\right)} \frac{1}{v_a} 2\pi (-i)^m \sum_{\lambda} Y_{l,m}^*(\pi/2, \varphi_{\mathbf{h}_{\lambda}-\mathbf{k}}) I_{r'}|_{\mathbf{h}=\mathbf{h}_{\lambda}-\mathbf{k}},$$

donde \sum' significa que se excluye de la suma el término con $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 0$ y $I_{r'}|_{\mathbf{h}=\mathbf{h}_{\lambda}-\mathbf{k}}$ significa que la función $I_{r'}$ dada por la Ec.(E18) se evalúa en $\mathbf{h} = \mathbf{h}_{\lambda} - \mathbf{k}$.

Las fórmulas anteriores son correctas en el caso en que $R_z = 0$. Sin embargo, al tratar la situación en que $R_z \neq 0$ no nos fue posible encontrar una función auxiliar $F(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ que permitiera evaluar analíticamente las integrales que se obtienen al sacar las transformadas de Fourier necesarias para la aplicación del método de Ewald. Debido a esto se decidió seguir un procedimiento alternativo [77] consistente en obtener directamente la transformada de Fourier de la suma original. En otras palabras, tomamos como función auxiliar $F(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = 1$. Conviene escribir la suma (E1) en la siguiente forma:

$$S_{lm}(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) = \sum_{\lambda} \frac{Y_{l,m}^*(\theta_{\mathbf{r}_{\lambda}-\mathbf{R}}, \varphi_{\mathbf{r}_{\lambda}-\mathbf{R}})}{|\mathbf{r}_{\lambda} - \boldsymbol{\rho} - R_z \hat{\mathbf{k}}|^{l+1}} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\lambda}}, \quad (\text{E22})$$

donde $\boldsymbol{\rho} = R_x \mathbf{i} + R_y \mathbf{j}$ y $\hat{\mathbf{k}}$ es un vector unitario en la dirección z (no confundirlo con el vector de onda \mathbf{k}). El siguiente paso consiste en expresar $S_{lm}(\mathbf{R}, \mathbf{Q})$ como una integral. Esto se logra introduciendo la función

$$\omega(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{Q}) = \sum_{\lambda} \delta(\boldsymbol{\sigma} - \mathbf{r}_{\lambda}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\boldsymbol{\sigma}}, \quad (\text{E23})$$

donde $\boldsymbol{\sigma}$ es un vector que cae en el plano xy , con lo que la suma (E22) toma la forma

$$S_{lm}(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) = \int \omega(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{Q}) \frac{Y_{l,m}^*(\theta_{\boldsymbol{\sigma}-\mathbf{R}}, \varphi_{\boldsymbol{\sigma}-\mathbf{R}})}{|\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\rho} - R_z \hat{\mathbf{k}}|^{l+1}} d^2\boldsymbol{\sigma}. \quad (\text{E24})$$

Ahora, para utilizar la identidad de Parseval Ec. (E9) es necesario conocer las transformadas de Fourier de $\omega(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{Q})$ y de $Y_{l,m}^*(\theta_{\boldsymbol{\sigma}-\mathbf{R}}, \varphi_{\boldsymbol{\sigma}-\mathbf{R}})/|\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\rho} - R_z \hat{\mathbf{k}}|^{l+1}$. En el primer caso tenemos

$$FT_2\{\omega(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{Q})\} = \frac{1}{v_a} \sum_{\lambda} \delta[\mathbf{h} - (\mathbf{h}_{\lambda} - \mathbf{k})], \quad (\text{E25})$$

mientras que

$$FT_2 \{ \dots \} = FT_2 \left\{ \frac{Y_{l,m}(\theta_{\sigma-\mathbf{R}}, \varphi_{\sigma-\mathbf{R}})}{|\sigma - \rho - R_z \hat{\mathbf{k}}|^{l+1}} \right\} = \int \frac{Y_{l,m}(\theta_{\sigma-\mathbf{R}}, \varphi_{\sigma-\mathbf{R}})}{(|\sigma - \rho|^2 + R_z^2)^{(l+1)/2}} e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \sigma} d^2 \sigma. \quad (\text{E26})$$

Esta integral se puede evaluar haciendo el cambio de variable $\sigma' = \sigma - \rho$ para transformarla en

$$FT_2 \{ \dots \} = e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \rho} \int_0^\infty \frac{\sigma'}{((\sigma')^2 + R_z^2)^{(l+1)/2}} d\sigma' \int_0^{2\pi} Y_{l,m}(\theta_{\sigma'-R_z \hat{\mathbf{k}}}, \varphi_{\sigma'}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \sigma'} d\varphi_{\sigma'}. \quad (\text{E27})$$

La parte angular de esta integral, $I_{\varphi'}$, se puede escribir como

$$I_{\varphi'} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta_{\sigma'-R_z \hat{\mathbf{k}}})) e^{im\varphi_h} \int_0^{2\pi} e^{im\omega} e^{2\pi i \mathbf{h} \sigma' \cos \omega} d\omega, \quad (\text{E28})$$

y utilizando la Ec. (E14) obtenemos

$$I_{\varphi'} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta_{\sigma'-R_z \hat{\mathbf{k}}})) 2\pi i^m J_m(2\pi h \sigma') e^{im\varphi_h}. \quad (\text{E29})$$

Finalmente, sustituyendo la Ec. (E29) en la Ec.(E27) obtenemos

$$FT_2 \{ \dots \} = e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \rho} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} 2\pi i^m e^{im\varphi_h} \int_0^\infty \frac{\sigma' P_l^m(\cos(\theta_{\sigma'-R_z \hat{\mathbf{k}}}))}{((\sigma')^2 + R_z^2)^{(l+1)/2}} J_m(2\pi h \sigma') d\sigma'. \quad (\text{E30})$$

La integral en σ' se puede resolver utilizando la Ec.(7.188) de la Ref. [78]:

$$\int_0^\infty x (a^2 + x^2)^{-\frac{1}{2}\mu} P_{\mu-1}^{-\nu} \left[\frac{a}{\sqrt{a^2 + x^2}} \right] J_\nu(xy) dx = \frac{y^{\mu-2} e^{-ay}}{\Gamma(\mu + \nu)}, \quad (\text{E31})$$

donde $\text{Re } a > 0$, $y > 0$, $\text{Re } \nu > -1$, $\text{Re } \mu > 1/2$, obteniéndose

$$FT_2 \{ \dots \} = e^{2\pi i h \cdot \rho} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} 2\pi i^m e^{im\varphi_h} (-1)^{\{l\}_m} \frac{(l+m)! (2\pi h)^{l-1} e^{-2\pi h |R_z|}}{(l-m)! \Gamma(l+m+1)}, \quad (\text{E32})$$

donde $(-1)^{\{l\}_m}$ significa que se usa $(-1)^l$ si $R_z > 0$ y $(-1)^m$ si $R_z < 0$. Esta expresión es correcta si $m > -1$.

Con los resultados dados por las Ecs. (E25) y (E32) podemos aplicar la identidad de Parseval obteniéndose finalmente

$$S_{lm}(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) = \frac{(-1)^{\{l\}_m} (2\pi)^l (-i)^m}{v_a \Gamma(l+m+1)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)! (l+m)!}{(l+m)! (l-m)!}} \quad (\text{E33})$$

$$\sum_{\lambda} |\mathbf{h}_{\lambda} - \mathbf{k}|^{l-1} e^{-im\varphi_{\mathbf{h}_{\lambda}-\mathbf{k}}} e^{-2\pi i(\mathbf{h}_{\lambda}-\mathbf{k}) \cdot \rho} e^{-2\pi |\mathbf{h}_{\lambda}-\mathbf{k}| |R_z|}.$$

Para valores con $m \leq -1$ podemos utilizar la Ec. (E20). De esta manera hemos transformado la suma dada por la Ec. (E22) a una forma cuya rapidez de convergencia depende, entre otras cosas, del término $e^{-2\pi |\mathbf{h}_{\lambda}-\mathbf{k}| |R_z|}$. Para valores grandes del exponente, la convergencia es muy rápida, sin embargo, existe un rango de valores para los cuales no converge rápidamente. En este caso lo que se hace es evaluar tanto la suma original, Ec. (E22), como la forma transformada, Ec. (E33), con tantos términos como sea necesario hasta que alguna de las dos alcance la convergencia.

APÉNDICE F: Esferas inmersas en una matriz dieléctrica

En este apéndice discutimos la deducción de la Ec. (5.24). El primer paso consiste en tomar el sistema de esferas localizado en el semiespacio $z < 0$ y remplazar el vacío en todos lados por la función dieléctrica de la matriz $\epsilon_b(\omega)$. Ya que la función de respuesta superficial depende del cociente de las funciones dieléctricas de las dos componentes, la cantidad $\epsilon_s(\omega)$ en la variable espectral u , definida por la Ec.(4.20), se debe remplazar por $\epsilon_s(\omega)/\epsilon_b(\omega)$. Esto cambia la función de respuesta superficial $g(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega)$ en la Ec. (B30) por una "función de respuesta superficial modificada" $g_m(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'; \omega)$. En las ecuaciones que siguen omitiremos el índice ω .

Enseguida, si las esferas se mueven una distancia b en la dirección $-z$, la posición de los centros de las esferas z_i se deben remplazar por $z_i - b$. Entonces, de las Ecs. (B30)-(B32) se puede ver que $g_m(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}')$ es sustituida por $g_b(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}') = e^{-(\mathbf{Q}+\mathbf{Q}')b} g_m(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}')$.

Finalmente, debemos remplazar la matriz dieléctrica en el semiespacio $z > 0$ por vacío y encontrar la función de respuesta superficial $g_v(\mathbf{Q})$ del sistema tal y como se observa desde el vacío. Si tomamos una sola componente de Fourier \mathbf{Q} para el potencial externo en el vacío y suponemos que el sistema es periódico, de tal manera que los vectores de onda \mathbf{Q} y \mathbf{Q}' difieren por un vector de la red recíproca \mathbf{G} , encontramos las siguientes expresiones para el potencial en el vacío y justo en el interior de la matriz, respectivamente,

$$V^{(1)} = e^{i\mathbf{Q}\cdot\rho} e^{Qz} - \sum_{\mathbf{G}} g_v(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q}) e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\cdot\rho} e^{-|\mathbf{Q}+\mathbf{G}|z}; \quad z > 0, \quad (\text{F1})$$

$$V^{(2)} = \sum_{\mathbf{G}} [a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}} e^{|\mathbf{Q}+\mathbf{G}|z} + b_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}} e^{-|\mathbf{Q}+\mathbf{G}|z}] e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\cdot\rho}; \quad 0 > z > -b. \quad (\text{F2})$$

Los coeficientes indeterminados $b_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}}$ se pueden expresar en términos de $a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}}$, que también se desconocen:

$$b_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}} = - \sum_{\mathbf{G}'} g_b(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}') a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}'}. \quad (\text{F3})$$

De la continuidad del potencial y de la componente normal del desplazamiento en la interfaz $z = 0$, encontramos dos conjuntos de ecuaciones,

$$\delta_{\mathbf{G},0} - g_v(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q}) = a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}} - \sum_{\mathbf{G}'} g_b(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}') a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}'}, \quad (\text{F4})$$

$$\delta_{\mathbf{G},0} + g_v(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q}) = \epsilon_b \left[a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} g_b(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}') a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}'} \right]. \quad (\text{F5})$$

Combinando las Ecs. (F4) y (F5) con $\mathbf{G} \neq 0$, obtenemos

$$[(\epsilon_b + 1)/(\epsilon_b - 1)] a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} g_b(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}') a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}'} = 0; \quad \mathbf{G} \neq 0. \quad (\text{F6})$$

Si el término $\mathbf{G}' = 0$ se saca de la suma en la Ec. (F6) y se mueve al lado derecho de la ecuación, los coeficientes $a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}}$ se pueden encontrar en términos de $a_{\mathbf{Q}}$. Definiendo la matriz

$$T_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = [(\epsilon_b + 1)/(\epsilon_b - 1)] \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + g_b(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}'); \quad \mathbf{G}, \mathbf{G}' \neq 0, \quad (\text{F7})$$

la solución se puede escribir usando el inverso de T :

$$a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}'} = - \sum_{\mathbf{G} \neq 0} [T^{-1}]_{\mathbf{G}'\mathbf{G}} g_b(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q}) a_{\mathbf{Q}}; \quad \mathbf{G}' \neq 0. \quad (\text{F8})$$

Si usamos la Ec. (F8) para los coeficientes $a_{\mathbf{Q}+\mathbf{G}'}$ en las Ecs. (F4) y (F5) con $\mathbf{G} = 0$ el resultado es

$$1 - g_v(\mathbf{Q}) = a_{\mathbf{Q}} [1 - g_b(\mathbf{Q}) + W(\mathbf{Q})], \quad (\text{F9})$$

$$1 + g_v(\mathbf{Q}) = \epsilon_b a_{\mathbf{Q}} [1 + g_b(\mathbf{Q}) - W(\mathbf{Q})], \quad (\text{F10})$$

donde $g_v(\mathbf{Q}) \equiv g_v(\mathbf{Q}, \mathbf{Q})$, $g_b(\mathbf{Q}) \equiv g_b(\mathbf{Q}, \mathbf{Q})$ y

$$W(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}' \neq 0} g_b(\mathbf{Q}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}') [T^{-1}]_{\mathbf{G}'\mathbf{G}} g_b(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q}). \quad (\text{F11})$$

Finalmente, resolviendo las Ecs. (F9) y (F10) para $g_v(\mathbf{Q})$ y despreciando $W(\mathbf{Q})$, obtenemos la Ec. (5.24).

Se puede mostrar que $W(\mathbf{Q})$ es despreciable bajo las siguientes condiciones: (a) $v_I/\omega \gtrsim 2L_c$; (b) $z_0 \gtrsim L_c/5$; (c) $b \gtrsim L_c/4$, con L_c definida en el Cap. 4. La condición (a) establece que el rango efectivo de interacción del electrón incidente debe ser apreciablemente mayor que la distancia entre las esferas; las condiciones

(b) y (c) establecen que ni la trayectoria del electrón incidente ni la posición de las esferas deben estar demasiado cerca de la interfaz vacío-matriz. Las condiciones (a) y (b) implican que en la Ec. (4.12) la trayectoria de integración está cerca del origen $\mathbf{Q} = 0$ y que el integrando $Q^{-1} \exp(-2Qz_0)$ cae rápidamente al crecer $|Q_x|$, de tal manera que menos de 1/20 de la contribución a la integral proviene de $Q > G_0/2$, donde $G_0 \equiv 2\pi/L_c$. Por lo tanto tenemos $|\mathbf{Q} + \mathbf{G}| \sim G$ y $|\mathbf{Q} + \mathbf{G}'| \sim G'$, así, de las Ecs. (B30) - (B32) se deduce que $|g_b(\mathbf{Q}, \mathbf{Q} + \mathbf{G}') g_b(\mathbf{Q} + \mathbf{G}, \mathbf{Q})| \lesssim \exp(-2bG_0) g_b(\mathbf{Q})$. Entonces, de la Ec. (F11) obtenemos $|W(Q)| \lesssim \exp(-2bG_0) |g_b(\mathbf{Q})|$, donde hemos usado el hecho de que los términos en la Ec. (F11) tienen muchas fases distintas en el plano complejo y suponemos que $|g_b(\mathbf{Q})| \sim 1$. La condición (c) implica que $|W(Q)| \lesssim 0.04 |g_b(\mathbf{Q})|$. También se puede mostrar que si $\varepsilon_b \sim -1$, los términos diagonales en $T_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ son pequeños y la condición (c) se debe remplazar por $b \gtrsim L_c/2$. Además, la suposición $|g_b(\mathbf{Q})| \sim 1$ no será válida cerca de las resonancias de $g_b(\mathbf{Q})$, de tal manera que no esperamos que la Ec. (5.24) reproduzca correctamente todos los detalles finos de los picos de pérdida de energía que pudieran aparecer cuando el factor de amortiguamiento sea pequeño.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press (1986).
2. Ray Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy*, Physics World, April 1997, pp 47-51.
3. P. E. Batson, Phys. Rev. Lett. **49**, 936 (1982).
4. C. Colliex, Adv. Opt. Electron. Microsc. **9**, 65 (1984).
5. R. H. Ritchie y A. Howie, Philos. Mag. A **58**, 753 (1988).
6. A. Howie y C. A. Walsh, Radiat. Eff. Defects Solids **117**, 169 (1991).
7. C. A. Walsh, Philos. Mag. A **59**, 227 (1989).
8. M. E. Mochel, C. J. Humphreys, J. A. Eades, J. M. Mochel y A. K. Petford, Appl. Phys. Letters **42**, 392 (1983).
9. A. Muray, J. Isaacson y I. Adesida, Appl. Phys. Letters **45**, 589 (1984).
10. S. D. Berger, I. G. Salisbury, R. H. Milne, D. Imelson y C. J. Humphreys, Phil. Mag. B **55**, 341 (1987).
11. R. G. Barrera y R. Fuchs, Phys. Rev. B **52**, 3256 (1995).
12. P. M. Echenique y J. B. Pendry, J. Phys. C **8**, 2936 (1975).
13. A. Garcia Molina, A. Gras Marti, A. Howie y R. H. Ritchie, J. Phys. C **18**, 5335 (1985).
14. T. L. Ferrel y P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett. **55**, 1526 (1985).
15. N. Zabala y A. Rivacoba, Ultramicroscopy **35**, 145 (1991).
16. P. M. Echenique, A. Howie, y D. J. Wheatley, Philos. Mag. B **36**, 335 (1987); R. Rojas, F. Claro, y R. Fuchs, Phys. Rev. B **37**, 6799 (1988).
17. B. L. Illman, V. E. Anderson, R. J. Warmack, y T. L. Ferrell, Phys. Rev. B **38**, 3045 (1988).
18. Z. L. Wang y J. M. Cowley, Ultramicroscopy **21**, 347 (1987).
19. A. Rivacoba, N. Zabala, y P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett. **69**, 3362 (1992).
20. A. Howie y C. A. Walsh, Microsc. Microanal. **2**, 171 (1991).
21. F. Fujimoto y K. Komaki, J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 1769 (1968).
22. R. Fuchs, R. G. Barrera y J. L. Carrillo, Phys. Rev. B **54**, 12824 (1996).
23. O. L. Krivanek, Y. Tanishiro, K. Takayanagi y K. Yagi, Ultramicroscopy **11**, 215 (1983).
24. A. Howie y R. H. Milne, J. Microsc. **136**, 279 (1984).
25. A. Howie y R. H. Milne, Ultramicroscopy **18**, 427 (1985).
26. P. M. Echenique, J. Bausells y A. Rivacoba, Phys. Rev. B **35**, 1521 (1987).
27. A. Rivacoba y P. M. Echenique, Scan. Microsc. **4**, 73 (1990).
28. J. B. Pendry y L. Martín-Moreno, Phys. Rev. B **50**, 5062 (1994).
29. R. Haydock, V. Heine y M. J. Kelly, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **5**, 2845 (1972) y **8**, 2591 (1975).

30. V. Heine, *Sol. St. Phys.* **35**, 1 (1980); R. Haydock, *Sol. St. Phys.* **35**, 216 (1980); y M. J. Kelly, *Sol. St. Phys.* **35**, 293 (1980).
31. C. M. M. Nex, Springer Verlag Series in Solid-State Sciences **58**, 52 (1985).
32. R. Fuchs, C. I. Mendoza, R. G. Barrera y J. L. Carrillo, *Physica A* **241**, 29 (1997).
33. C. I. Mendoza, R. G. Barrera, y R. Fuchs, *Phys. Rev. B* **57**, 11193 (1998).
34. C. I. Mendoza, R. G. Barrera, y R. Fuchs, *Phys. Status Solidi (a)* **170**, 349 (1998).
35. C. I. Mendoza, R. G. Barrera, y R. Fuchs, enviado al *Phys. Rev. B*.
36. C. I. Mendoza, R. G. Barrera, y R. Fuchs, "Electron energy loss spectroscopy on a semi-infinite disordered system of spheres", en preparación.
37. H. Ibach y H. Lüth, *Solid-State Physics*, Springer-Verlag, Berlin 1990.
38. P. M. Platzman y P. A. Wolff, *Waves and Interactions in Solid State Physics*, Solid State Physics, Suppl. 13 (Academic, New York, 1973).
39. C. Kittel, *Quantum Theory of Solids* (Wiley, New York, 1963).
40. R. Fuchs y F. Claro, *Phys. Rev. B* **39**, 3175 (1989).
41. M. Schmeitz, *J. Phys. C* **14**, 1203 (1981).
42. H. Boersch, G. Gieger, y W. Stickel, *Z. Phys.* **212**, 130 (1968).
43. R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
44. J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **203**, 385 (1904).
45. N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, San Diego 1976.
46. B. N. J. Persson y S. Andersson, *Phys. Rev. B* **29**, 4382 (1984).
47. H. Ibach y D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic, New York, 1982).
48. R. Fuchs y P. Halevi, Basic Concepts and Formalism of Spatial Dispersion, publicado en *Spatial Dispersion in Solids and Plasmas*, editado por P. Halevi, North-Holland, Amsterdam 1992.
49. K. L. Kliewer y R. Fuchs, *Phys. Rev.* **172**, 607 (1968).
50. R. Nuñez, P. M. Echenique y R. H. Ritchie, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **13**, 4229 (1980).
51. R. Fuchs y R. G. Barrera, *Phys. Rev. B* **24**, 2940 (1981).
52. D. L. Johnson y P. R. Rimbey, *Phys. Rev. B* **14**, 2398 (1976).
53. D. R. Penn y P. Apell, *J. Phys. C* **16**, 5729 (1983).
54. G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, San Diego 1985.
55. B. R. A. Nijboer y F. W. De Wette, *Physica* **23**, 309 (1957).
56. R. G. Barrera, G. Monsivais y W. L. Mochán, *Phys. Rev. B* **38**, 5371 (1988).
57. H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 88, Springer-Verlag, New York 1980.
58. F. Claro, *Solid State Comm.* **49**, 229 (1984).

59. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York 1975.
60. M. Brédov, V. Rumiántsev e I. Toptiguin, *Electrodinámica clásica*, Mir, Moscú 1986.
61. L. D. Landau, E. M. Lifshitz y L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford 1993.
62. R. Fuchs y K. L. Kliewer, *J. Opt Soc. Am.* **58**, 319 (1968).
63. C. F. Bohren y D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983), p. 338.
64. S. J. Smith y E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **92**, 1069 (1953).
65. A. Otto, *Phys. Stat. Sol.* **22**, 401 (1967).
66. R. H. Milne y P. M. Echenique, *Solid State Commun.* **55**, 909 (1985).
67. R. H. Hammond, W. B. Rogers y J. B. Crittenden, *Introducción al Fortran 77 y la PC*, McGraw-Hill, México 1989.
68. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky y W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1990.
69. N. Zabala, A. Rivacoba y P. M. Echenique, *Surf.Sci.* **209**, 465 (1989).
70. F. Forstmann, A. Gras-Marti, T. L. Ferrell, R. J. Warmack y K. C. Mamola, *Phys. Rev. B* **44**, 4884 (1991).
71. E. N. Economou, *Green's functions in Quantum Physics*: Springer Series in Solid-State Sciences 7, Springer-Verlag, Berlin 1979.
72. A. Liebsch, *Electronic Excitations at Metal Surfaces*, Plenum Press., New York 1997.
73. E. Madelung, *Phys. Z.* **19**, 524 (1918).
74. P. P. Ewald, *Ann. Physik* **64**, 253 (1921).
75. I. N. Sneddon, *Fourier Transforms*, pags. 366 ff., McGraw-Hill, New York 1951.
76. S. Wolfram, *Mathematica V3.0*
77. B. R. A. Nijboer y F. W. De Wette, *Physica* **24**, 422 (1958).
78. I. S. Gradshteyn y I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products*, Academic Press, New York 1980.