

Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba

TESIS DOCTORAL

EMISIÓN ELECTRÓNICA
EN NANOESTRUCTURAS

2012

Jorge A.G. Gallardo

Directora: Juana L. Gervasoni

Codirector: Raúl T. Mainardi

©FaMAF - UNC 2012

Resumen

En este trabajo se analizan en detalle los fenómenos de excitación de plasmones en nanoestructuras, debido a la emisión electrónica. Para ello usamos inicialmente el formalismo dieléctrico. Posteriormente analizamos la excitación de plasmones en nano-superficies esféricas y cilíndricas, en el formalismo hamiltoniano, que permite un tratamiento detallado de las diferentes interacciones del electrón emitido con el volumen y la superficie. En ambos formalismos, para estudiar la emisión de electrones, se tienen en cuenta los efectos debidos a la creación repentina del electrón y del agujero atómico residual.

Esos resultados se analizan comparando las diferencias y similitudes que surgen frente a sistemas con superficie plana (macroscópica). Investigamos la importancia de los efectos superficiales en el análisis de espectroscopia de fotoelectrones. Dicho análisis nos muestra que las aproximaciones normalmente usadas experimentalmente en emisión electrónica; el modelo de los tres pasos y la división de las contribuciones de plasmones en intrínseca y extrínseca, no son siempre válidas.

Posteriormente desarrollamos un modelo para el campo de plasmones en términos de la densidad electrónica siguiendo el formalismo de la funcional densidad (DFT). Este formalismo requiere obtener una correcta distribución de carga electrónica del sistema analizado. Como ejemplo aplicamos este método al cálculo de la relación de dispersión de un nanoanillo de aluminio. Analizamos las ventajas y deficiencias del uso de este método.

Palabras clave: nanoestructuras, plasmon, nanociencias, par electrón-hueco, XPS, AES, DFT, formalismo clásico, formalismo hamiltoniano

Abstract

In this work we analyze in detail the electronic emission plasmon excitations phenomena in nanostructures, for which we use at first, the dielectric formalism. Next, we analyze, the cylindrical and spherical nano-surface plasmon excitations by using the hamiltonian formalism. In both dielectric and hamiltonian, we take into account the suddenly pair electron-hole creation effects, in order to study the electronic emission.

These results are compared with those from planar (macroscopic) surfaces. We investigate the relevance of the surface effects in the XPS analysis. Such analysis show us that the usual experimental approximations, the three step model, and the contribution clasification into extrinsic and intrinsic, are no always valid.

Finally, following the density functional theory formalism, we develop a model for the plasmon field based in the electronic density. Such formalism requires as an input, a very accurate approximation for the charge density distribution of the system.

As an example, we apply this method to calculate the dispersion relation for a sixteen Aluminum atoms nanoring. We analyze the advantages and disadvantages of this method.

Keywords nanostructure, plasmon, nanoscience, electron-hole, XPS, AES, DFT, classical formalism, hamiltonian formalism

PACS: 71.10.-w, 71.15.-m, 71.15.Mb, 73.22.-f

Índice

| | |
|---|-----------|
| Resumen | i |
| Abstract | iii |
| 1 Introducción | 1 |
| 1.1 Motivaciones | 1 |
| 1.2 Nanociencias y nanobjetos | 1 |
| 1.3 Interacción de partículas cargadas con la materia | 2 |
| 1.3.1 Plasmones | 3 |
| 1.3.2 Emisión electrónica | 4 |
| 1.4 Espectroscopía de Rayos X | 4 |
| 1.5 Objetivos | 6 |
| 2 Formalismo Semiclásico | 7 |
| 2.1 Generalidades | 7 |
| 2.2 Partícula cargada en un medio infinito | 8 |
| 2.2.1 Pérdida de energía de una partícula cargada | 8 |
| 2.2.2 Importancia de la función dieléctrica | 8 |
| 2.3 Generación de plasmones en superficies | 9 |
| 2.3.1 Partícula que atraviesa una superficie | 10 |
| 2.3.2 Partícula reflejada | 11 |
| 2.3.3 Partícula que se refleja en la proximidad de la superficie | 12 |
| 3 Formalismo hamiltoniano | 15 |
| 3.1 Generalidades | 15 |
| 3.1.1 Aproximación mediante el modelo del Jellium | 16 |
| 3.2 Perturbaciones externas | 17 |
| 3.2.1 Superficie plana | 18 |
| 3.2.2 Interacción cuántica entre el proyectil y el medio | 19 |
| 3.3 Producción de plasmones por partículas energéticas en nanoestructuras | 20 |
| 3.3.1 Geometría cilíndrica | 20 |
| 3.3.2 Geometría esférica | 22 |
| 4 Emisión electrónica: generación de plasmones | 25 |
| 4.1 Generalidades | 25 |
| 4.2 Superficies planas | 26 |

| | | |
|-------|--|-----------|
| 4.2.1 | Pérdida de energía y generación de plasmones | 27 |
| 4.3 | Superficies cilíndricas | 28 |
| 4.3.1 | Excitación por electrón externo con aproximación plana | 30 |
| 4.3.2 | Excitación externa. Superficie cilíndrica | 31 |
| 4.3.3 | Emisión interna | 33 |
| 4.4 | Superficies esféricas | 39 |
| 4.5 | Presentaciones en congresos y publicaciones | 42 |
| 5 | Un modelo para la relación de dispersión en nanoestructuras | 43 |
| 5.1 | Motivación | 43 |
| 5.2 | Modelo teórico | 44 |
| 5.3 | Plasmones en un arreglo unidimensional | 46 |
| 5.3.1 | Nano-anillo de aluminio | 47 |
| 5.3.2 | Cálculo de la densidad | 49 |
| 5.4 | Presentaciones en congresos y publicaciones | 52 |
| 6 | Conclusiones | 53 |
| | Apéndices | 56 |
| A | Programas ForTran | 59 |
| A.1 | Producción de plasmones en cilindros | 59 |
| A.2 | Producción de plasmones en esferas | 63 |
| A.3 | Integración de la matriz de densidad de carga | 64 |
| | Bibliografía | 67 |

1.1 Motivaciones

En los últimos años, el estudio de la excitación de plasmones de superficie y volumen por partículas cargadas externas, se ha vuelto un importante campo de investigación^[1,2], particularmente en el análisis químico cuantitativo de las superficies y de las interfaces en varias capas del sólido^[3,4].

Por otra parte, el creciente desarrollo de los nanomateriales ha dado lugar a una enorme actividad tanto teórica como experimental y tecnológica. En particular, la obtención de nanoestructuras de diversas geometrías y materiales, y la relativamente fácil disponibilidad de éstas, han impulsado el estudio de la física y la química de estos elementos con miras a su aplicación a escala tecnológica. Debido a esta posibilidad cierta, han surgido nuevos temas de investigación, incluyendo estudios de propiedades estructurales y electrónicas de tales sistemas. En años recientes ha sido desarrollada una gran cantidad de nano-dispositivos nuevos, siendo por lo tanto, el estudio de las nanoestructuras de diferentes formas geométricas, de gran importancia y necesidad para comprender cabalmente los fenómenos allí involucrados. Los *nanolasers*^[5] y los llamados *circuitos plasmónicos*^[6] son algunos ejemplos de esto, en los que la generación de plasmones es de gran relevancia.

En este contexto, debemos tener en cuenta que las nanoestructuras, son básicamente sólidos más pequeños, lo que hace que la forma y los efectos de superficie cobren un papel más importante en su producción y decaimiento,

ya que en este caso, cambia la energía involucrada en el sistema y los factores geométricos se vuelven críticos^[7].

1.2 Nanociencias y nanobjetos

Por *nanociencia* se entiende el estudio de la producción, caracterización y manipulación de objetos a escala molecular o atómica. Cualquier objeto que posea al menos una de sus dimensiones en el rango comprendido entre 1 y 100 nanómetros, se dice que es un *nano-objeto* o *nanoestructura*.

Las ideas fundamentales de la nanociencia fueron imaginadas ya en los años '50 por el físico estadounidense Richard Feynman^[8], quien describió un proceso por el cual se podría manipular átomos y moléculas individuales, usando un conjunto de herramientas precisas para construir y operar otro conjunto de objetos de escala menor. Él notó algunos aspectos del cambio de escala generados por la variación de la magnitud de las propiedades físicas; mencionó por ejemplo que la gravedad se volvería menos importante mientras que por el contrario, la tensión superficial y las fuerzas atractivas de Van der Waals se volverían más relevantes.

No obstante, el primero en acuñar el término *nanociencia* fue el japonés Norio Taniguchi^[9] al describir procesos en semiconductores tales como la deposición de *películas delgadas* y *fresado por haces de iones*, en los que se exhiben capacidades de control características del orden del nanómetro.

En los años '80 la nanociencia se consolida en terrenos experimentales: se inventa el microscopio de efecto tunel^[10] en 1981 que virtualmente permite *ver* átomos, y se descubren los fulerenos^[11] en 1985. Animado por estos avances, Eric Drexler establece y populariza en 1986 el marco de trabajo de la nanotecnología a través de una famosa publicación, al mismo tiempo que propone posibles aplicaciones y hasta avisora algunos riesgos de la nanotecnología^[12].

Resulta que algunos fenómenos físicos se vuelven más notorios a medida que el tamaño del sistema decrece, incluyendo entre ellos los efectos de la mecánica estadística y de la mecánica cuántica. A dimensiones macroscópicas e incluso microscópicas estos efectos no se observan, sin embargo los efectos cuánticos se vuelven dominantes cuando se alcanzan tamaños menores a los 100 nm.

Otras propiedades físicas (mecánicas, eléctricas y ópticas, por ejemplo) también cambian notoriamente si se comparan con sistemas macroscópicos. Una de las más notables, es la *relación superficie/volumen*, que se incrementa drásticamente, y que altera propiedades mecánicas, térmicas y catalíticas de los materiales. Además, esta diferencia de propiedades que presenta un mismo material entre sus estructuras macroscópicas y sus estructuras nanoscópicas, permite desarrollar aplicaciones únicas. Un ejemplo notable es el del cobre (opaco) que se vuelve transparente cuando está dispuesto en *nanoláminas*; materiales estables como el aluminio, se vuelven inflamables; otros insolubles se tornan solubles (oro). El oro que es químicamente inerte a escala macroscópica, se vuelve un catalizador muy poderoso en la nanoescala. En resumen, buena parte del interés en la nanotecnología proviene de la diferencia en las propiedades que exhibe la materia, cuando se produce este cambio de escala.

Hay que destacar, sin embargo que el desarrollo de la nanotecnología implica el uso de diferentes técnicas no solo de fabricación sino también de *caracterización* o análisis de esos *nano-objetos* para adquirir información acerca de su estructura y conformación. Muchas de esas técnicas ya se venían usando con anterioridad so-

bre superficies planas en cuerpos macroscópicos, y entre ellas, destacamos la *espectroscopía por electrones Auger* (AES)^[13] y la Espectroscopía por emisión de Rayos X (XPS)^[14,15] que revelaron ser técnicas muy útiles para caracterización de nanoestructuras^[16-21], mostrando la composición y estado de oxidación de los componentes^[19].

Sin embargo no siempre es posible extrapolar *directamente* hacia las nanoestructuras, estas técnicas de análisis, porque el cambio de las propiedades físicas dadas por el cambio de escala que ya mencionamos, altera algunos aspectos importantes de cada técnica. Este es uno de los problemas que analizamos en el transcurso de este trabajo, pero para ello antes debemos explicar en más detalle que ocurre en la materia en general y en la nanoestructura en particular, cuando ella interactúa con partículas cargadas externas.

1.3 Interacción de partículas cargadas con la materia

Podemos visualizar un sólido como un arreglo ordenado de iones atómicos que se hallan rodeados de una nube electrónica. Los electrones más cercanos al núcleo están fuertemente confinados a su orbital, y se llaman electrones de *core*. Sin embargo los electrones más alejados del núcleo son relativamente libres de moverse a través del sólido, y en el caso de los metales constituyen la llamada *banda de conducción*.

Imaginemos ahora la presencia de una perturbación externa, por ejemplo el paso de una partícula cargada por el gas de electrones libres, como puede ser un electrón arrancado desde una de las capas internas. Ese electrón puede experimentar colisiones individuales con alguno de los electrones del gas. A pesar de que la energía intercambiada en una colisión de este tipo es elevada, la probabilidad de que ocurra la misma es muy baja.

No obstante, además de interactuar *individualmente* con otro electrón, puede generar *oscilaciones colectivas*

resultantes de su interacción con *todo* el gas de electrones. Estas oscilaciones colectivas tienen una energía bien definida y se denominan *plasmones*.

1.3.1 Plasmones

El primero en describir las oscilaciones de un gas de electrones libres de un metal, fue el científico norteamericano Irving Langmuir en 1928 a partir de su estudio sobre descargas eléctricas en gases^[22,23]. Aunque no está muy claro del todo el porqué, aparentemente Langmuir relacionó este gas de electrones con el *plasma sanguíneo*, probablemente por su capacidad de llevar consigo partículas más pequeñas, y lo llamó también *plasma*^[24,25].

Ese plasma o gas de electrones se encuentra rodeando la estructura iónica del metal, la cual es más bien rígida y, para nuestros fines, consideramos que no se distorsiona ante perturbaciones externas como si lo hace el plasma.

Analizando este sistema desde un punto de vista clásico, vemos que en ausencia de perturbaciones, el gas de electrones y la estructura iónica permanecen formando un sistema eléctricamente neutro, pero al perturbarlo, se sale del equilibrio; el sistema presenta un exceso de carga positiva en algunas regiones y de carga negativa en otras. De esta manera, se pone en acción una fuerza coulombiana que tiende a restaurar la neutralidad, produciendo las oscilaciones del plasma en torno a su posición de equilibrio. Desde luego estas ondas, son *longitudinales* ya que la dirección de la perturbación coincide con la del desplazamiento.

Lo interesante es que estas oscilaciones se hallan *cuantizadas* dando origen a *cuantos de oscilaciones del plasma* a los que llamamos *plasmones*. Según el modelo de *electrones libres*^[26] la frecuencia de oscilación de los plasmones depende solamente del material:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e q_e^2}{m_e}} \quad (1.1)$$

donde n_e es la *densidad de electrones libres* del metal, y q_e y m_e son respectivamente la carga y masa del electrón. Estas ondas de frecuencia ω_p se producen en

el volumen del sólido al que consideramos homogéneo e infinito, y se llaman *plasmones de volumen*.

También es posible encontrar oscilaciones análogas en las superficies o interfaces que separan el metal del medio dieléctrico que lo rodea. Tales oscilaciones fueron predichas en 1957 por Rufus Ritchie^[1], y se originan a partir de la redistribución de carga electrónica en la superficie, producida por una perturbación externa, de un modo análogo al caso de los plasmones de volumen. Como esa redistribución de carga se produce en la superficie, la onda se propaga sobre la misma, y por lo tanto se trata también de una onda longitudinal. En realidad, la *carga superficial* está distribuida en una región finita por sobre y por debajo de la superficie. En la parte derecha de la figura 1.1 mostramos la densidad de carga superficial que decrece exponencialmente a medida que nos alejamos de la superficie; sin embargo, como se ve en la figura los perfiles son diferentes hacia el metal y hacia el dieléctrico^[27]. De acuerdo al modelo de elec-

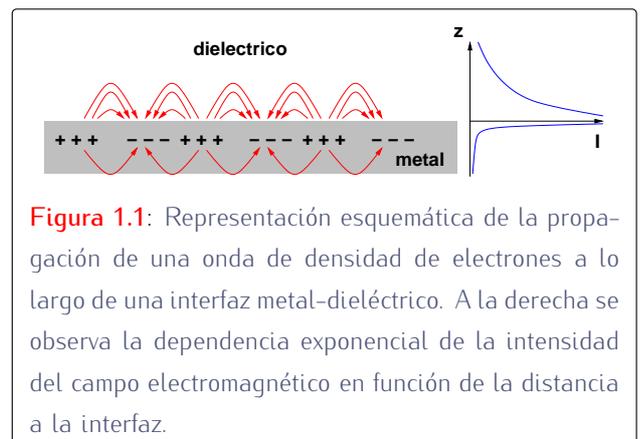


Figura 1.1: Representación esquemática de la propagación de una onda de densidad de electrones a lo largo de una interfaz metal-dieléctrico. A la derecha se observa la dependencia exponencial de la intensidad del campo electromagnético en función de la distancia a la interfaz.

trones libres^[7,27], para un mismo metal, la frecuencia ω_s de estos plasmones está relacionada con la frecuencia de los plasmones de volumen ω_p , ec. 1.1, de la siguiente forma:

$$\omega_s = \omega_p / \sqrt{2} \quad (1.2)$$

Estas frecuencias generalmente están en el rango del visible y del infrarrojo próximo y pueden ser excitadas usando fotones, quienes se acoplan con los plasmones de superficie dando origen a los llamados *polaritones*. La superficie se vuelve entonces una especie de canal donde viaja la onda lumínica de una forma muy similar a

como funcionan las guías de ondas y fibras ópticas. No es el propósito de esta tesis explayarse en el tema de los polaritones, pero existen numerosos trabajos al respecto^[28–31]; sin embargo no podemos dejar de mencionar que esta estrecha relación entre los plasmones de superficie y la luz dio origen a una nueva área de estudio denominada *plasmónica*, que halla múltiples aplicaciones en el diseño y fabricación de dispositivos ópticos^[32], o en la *resonancia de plasmones de superficiales*^[33,34] que se usa frecuentemente en la detección y medición de la *adsorción* de materiales en superficies metálicas^[35–38].

1.3.2 Emisión electrónica

Anteriormente habíamos mencionado que en un metal los electrones pueden clasificarse en dos grupos: los de core, fuertemente ligados al núcleo, y los electrones libres. Si logramos arrancar un electrón de core, éste es expulsado de su orbital encontrándose en su camino a los electrones libres, sin embargo la probabilidad de interactuar individualmente con ellos es baja por lo que cobra relevancia la excitación colectiva del gas de electrones, generándose plasmones. Si conocemos con precisión el mecanismo por el cual ese electrón de core fue arrancado de su capa interna, entonces en principio, es posible obtener información de esa capa. Sin embargo, parte de la energía del electrón se invierte en producir plasmones en el sólido, y por lo tanto, esos también contienen información del proceso.

Al ser expulsado, el electrón deja en su orbital una vacante de carga electrónica o *hueco* que eventualmente será ocupada por otro electrón. No obstante el tiempo de decaimiento de ese hueco es lo suficientemente elevado como para que en muchas circunstancias se lo pueda considerar como una carga estática^[39]. Este proceso que se denomina producción de *pares electrón-hueco* es la característica fundamental de la emisión electrónica. A su vez, este esquema de *emisión electrónica* es el principio en el que se basan algunas técnicas espectroscópicas, como la espectroscopía de rayos X; y que es uno de los pilares del presente trabajo.

1.4 Espectroscopía de Rayos X

Los orígenes de esta técnica se remontan a principios del siglo XX, cuando en 1907, dos años después de que Albert Einstein explicase el efecto fotoeléctrico descubierto en 1887 por Heinrich Hertz, el estudiante de doctorado P. Innes^[40] experimentando con un tubo de rayos X, bobinas de Helmholtz, y placas fotográficas logró captar *trazas* de electrones en función de su velocidad, registrando así el primer espectro de XPS.

Luego de la Segunda Guerra Mundial, el físico sueco Kai Siegbahn de la universidad de Uppsala, desarrolló varias mejoras significativas en el equipamiento y en 1954 registró el primer espectro XPS de alta resolución de un trozo de Cloruro de Sodio, mostrando así el potencial de esta técnica^[41]. En cooperación con Siegbahn, que había bautizado a su técnica *ESCA*¹, un grupo de ingenieros de la Hewlett-Packard en los EEUU, produjo el primer equipo monocromático comercial de XPS en 1969. Siegbahn recibió el premio Nobel en 1981 en reconocimiento a sus extensivos esfuerzos en pos de desarrollar esta útil herramienta de análisis. Hoy en día, esta técnica está muy difundida en todo el mundo y su papel como método de caracterización es indiscutible.

Veamos, sintéticamente, en que consiste esta técnica. En la figura 1.2 mostramos esquemáticamente un arreglo experimental para XPS; el cual consta de una fuente de rayos X (1), la muestra que deseamos analizar (2), un sistema de enfoque (3), un espectrómetro de energía para electrones (4), un detector donde receptamos los electrones (5) y un sistema electrónico de adquisición de datos (6). La fuente de rayos X puede ser provista por un tubo convencional con monocromador, o en el caso de las mejores instalaciones, por un haz de radiación sincrotrón.

El fotón es enfocado sobre la muestra que, emisión electrónica mediante, produce pares electrón-hueco; los electrones viajan luego a través del material y son colectados por el detector y a partir de la energía cinética que traen, es posible determinar de que ligadura provienen.

¹del inglés, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*: Espectroscopía electrónica para análisis químico.

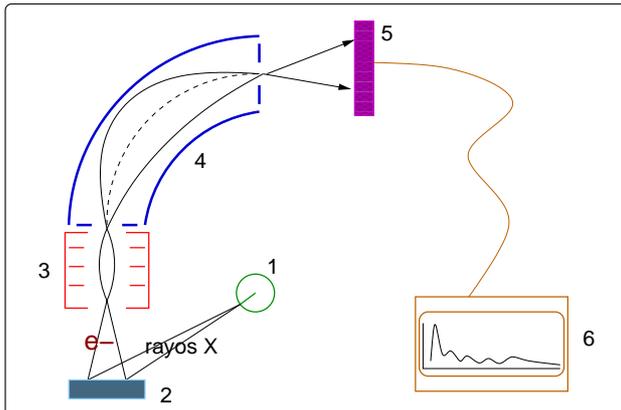


Figura 1.2: Arreglo experimental para Espectroscopía de fotoemisión por Rayos X. (1) fuente de rayos X; (2) Muestra; (3) Sistema de enfoque; (4) Espectrómetro; (5) Detector de electrones; (6) Sistema de adquisición de datos.

La colección de picos obtenidos de las diferentes ligaduras permiten determinar los elementos que se hallan presentes en la muestra.

Sin embargo, algunos de los electrones colectados por el detector, tendrán una energía inferior a la esperada. Ocurre que como vimos, estos electrones pierden parte de su energía en la generación de plasmones. Como el plasmón tiene una energía bien definida, que depende solo del material, esos plasmones contienen información adicional de la composición de la muestra.

La figura 1.3 muestra un espectro XPS real, en este caso del nivel 2s del aluminio^[14,26,42,43]. El eje horizontal indica la energía perdida por el electrón arrancado de su orbital. Hacia la derecha de la gráfica se aprecia un *pico* de gran intensidad que corresponde a los electrones que fueron expulsados de su orbital sin pérdida alguna de energía ($\Delta E = 0$). Además de ese pico, aparecen hacia la izquierda una serie de picos de menor intensidad, rasgo característico de los espectros de XPS. Esos picos corresponden a los electrones que perdieron parte de su energía produciendo plasmones. Si prestamos atención esos picos son *compuestos* o *dobles* ya que en realidad resulta que se trata de dos picos muy próximos: el que está más hacia la derecha corresponde a los plasmones de superficie y el que se halla a la izquierda de éste, a los de volumen.

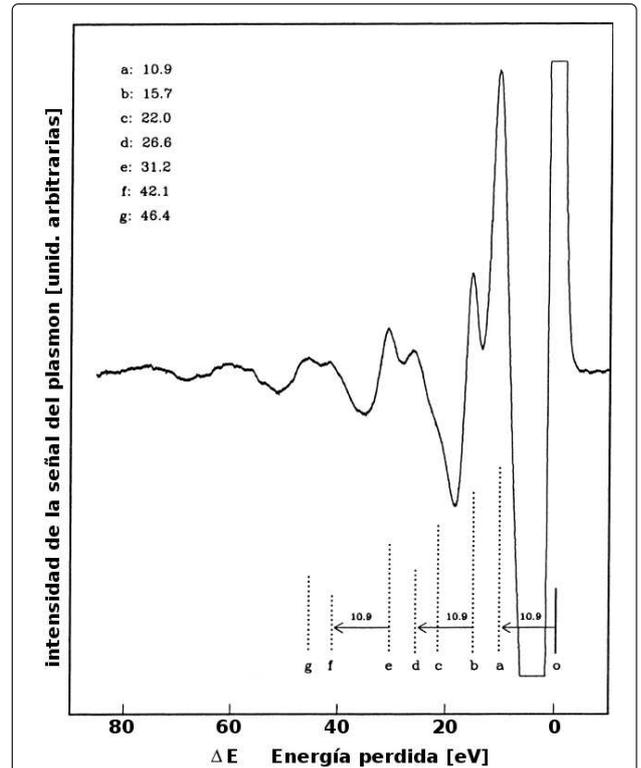


Figura 1.3: Espectro XPS para el aluminio. Para valores de la energía de ligadura igual a cero, se ve el pico de los electrones que no sufrieron ninguna pérdida de energía por excitación de plasmones. El pico bajo que aparece a la izquierda corresponde a plasmones de superficie, el de la derecha a plasmones de volumen. Mediciones realizadas por Z. Wu et Al. sobre una lámina de Aluminio de 30 Å, con una corriente del haz de 14 μA ^[42].

Los picos se hallan equiespaciados; entre cada pico de plasmones de volumen hay una separación de 15.7 eV. La separación entre un pico de plasmones de volumen y el siguiente de plasmones de superficie es de 10.9 eV. De esta forma, los picos se repiten sucesivamente con una separación en energía:

$$\Delta E = n_p \hbar \omega_p + n_s \hbar \omega_s$$

donde n_p y n_s son números enteros indicando la cantidad de plasmones de volumen y de superficie respectivamente, que se excitó en cada pico^[26].

Con estos detalles sobre la técnica, será más fácil entender los objetivos de este trabajo.

1.5 Objetivos

El objetivo general de esta tesis es estudiar los procesos involucrados en la generación de plasmones en sistemas de escala nanoscópica, en varias geometrías y configuraciones.

En el capítulo 2 estudiamos el formalismo clásico, aplicado a la generación de plasmones en superficies planas, que es importante para su posterior aplicación en nanoestructuras.

En el capítulo 3 mostramos el formalismo hamiltoniano, y lo desarrollamos para ser aplicado al estudio de la emisión electrónica. Este formalismo nos sirve para abordar desde el punto de vista cuántico, nuestro enfoque de los fenómenos plasmónicos.

En el capítulo 4, estudiamos el fenómeno de emisión electrónica en estructuras de dimensiones nanoscópicas y diferentes geometrías, aplicando lo desarrollado en los dos capítulos anteriores; con lo cual logramos importantes resultados que debemos tener en cuenta a la hora de estudiar nano-estructuras, y que a los fines de la espectroscopía de rayos X, las diferencia de las estructuras convencionales.

Finalmente, el capítulo 5 muestra nuestro modelo para describir la generación de plasmones en nano-objetos, basado en el formalismo hamiltoniano, pero ahora apoyado fuertemente en la densidad electrónica de la estructura, abandonando definitivamente el modelo dieléctrico de la materia.

2

Formalismo Semiclásico

2.1 Generalidades

Como vimos anteriormente la generación de plasmones en un material puede ser producida por una partícula cargada que lo atraviesa, tal como en el caso de la técnica XPS, donde esa partícula es llamada *fotoelectrón*. La descripción del proceso de generación de plasmones en un sólido viene dada por el *modelo físico* o *formalismo* que se adopte para describir la interacción entre dicha partícula y el medio. En este capítulo describimos el primero, históricamente hablando, en usarse para estudiar el mecanismo por el cual se generan los plasmones en un medio: el *formalismo semiclásico*^[1].

Como ya lo mencionamos, la mayor parte de la energía perdida por un electrón que se mueve dentro de un sólido se produce en la interacción con los electrones del medio, que pueden ser electrones de estados localizados a los que suele llamarse *electrones de core*, o electrones de estados extendidos que en el caso de los metales son los *electrones de conducción*. A pesar de que la probabilidad de colisión con un electrón de core es mucho menor, la pérdida de energía con éstos es mucho mayor que con los de estados extendidos, por lo que resulta que las contribuciones netas de ambos son comparables. La importancia relativa de ambos mecanismos debe ser considerada específicamente en cada caso, pero en procesos de *dispersión rápida* como los considerados aquí, la excitación de plasmones es el más importante.

El marco teórico de este formalismo es precisamente la electrodinámica clásica y se basa en la suposición de que cualquier alteración del campo eléctrico \mathbf{E} ex-

terno, se verá reflejada en su desplazamiento eléctrico \mathbf{D} por intermedio de una función ϵ llamada *función dieléctrica*^[44] la cual contiene información sobre las propiedades eléctricas del material.

Para un medio isotrópico el tensor ϵ se reduce a solo dos componentes independientes: paralela y perpendicular, correspondientes a las componentes paralela y perpendicular a \mathbf{k} del tensor dielectrico, respectivamente^[45]. Para partículas no relativistas:

$$E_{\perp} \ll E_{\parallel}$$

Como aquí solo consideraremos partículas no relativistas solo nos interesa la componente paralela del tensor dieléctrico.

Si colocamos en el material una carga *externa* distribuida mediante una densidad ρ^{ext} , se induce otra, a la que llamamos precisamente, *densidad inducida* ρ^{ind} . Estas densidades se relacionan con el campo eléctrico y el desplazamiento mediante ecuaciones de Maxwell^[26,44]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho^{ext} \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi(\rho^{ind} + \rho^{ext}) \quad (2.2)$$

Aplicando las transformadas de Fourier a estas expresiones hallamos la siguiente *relación constitutiva* en el espacio de los momentos k , que permite vincular el campo externo \mathbf{E} , con el desplazamiento \mathbf{D} :

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon(\mathbf{k}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.3)$$

siendo (\mathbf{k}, ω) las cantidades transformadas de Fourier de (\mathbf{r}, t) . No obstante, hay que advertir que solo se puede llegar a esta expresión si es posible escribir^[26] $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, lo cual es consecuencia de la *invariancia traslacional* que es característica de un medio infinito y homogéneo.

A partir de las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 obtenemos las relaciones entre ambas densidades de carga y los campos \mathbf{E} y \mathbf{D} en el espacio de los momentos:

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = 4\pi\rho^{ext}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.4)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = 4\pi [\rho^{ext}(\mathbf{k}, \omega) + \rho^{ind}(\mathbf{k}, \omega)] \quad (2.5)$$

Con estas ecuaciones junto con 2.3, obtenemos:

$$\rho^{ind} = \rho^{ext}(\mathbf{k}, \omega) \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - 1 \right] \quad (2.6)$$

que, como se ve, relaciona la densidad de carga eléctrica inducida con la externa mediante la función dieléctrica.

2.2 Partícula cargada en un medio infinito

Supongamos ahora que la carga externa proviene de una partícula puntual de carga q , entonces, esa carga se escribe en términos de una densidad

$$\rho^{ext}(\mathbf{r}, t) = q\delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t),$$

que en el espacio de los momentos se vuelve

$$\rho^{ext}(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi q\delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}),$$

de modo que, la ecuación 2.6 ahora se convierte en

$$\rho^{ind} = 2\pi q_e\delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - 1 \right] \quad (2.7)$$

Ya escribimos la densidad de carga de forma apropiada, ahora nos falta ver como se invierte la energía de esa partícula cargada en generar plasmones.

2.2.1 Pérdida de energía de una partícula cargada

La pérdida de energía de una partícula que atraviesa un medio material con velocidad v , depende del campo inducido que actúa sobre ella frenándola. Este campo

es generado por la misma partícula a través de la carga inducida ρ^{ind} :

$$\frac{dW}{dt} = q\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}^{ind}(\mathbf{r}, t) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}(t)} \quad (2.8)$$

donde $\mathbf{R}(t)$ es la trayectoria de la partícula cargada y $\mathbf{E}^{ind}(\mathbf{r}, t)$ es el campo eléctrico inducido en el espacio de coordenadas (\mathbf{r}, t) , que está relacionado con el campo $\mathbf{E}^{ind}(\mathbf{k}, \omega)$, dado por:

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}^{ind}(\mathbf{k}, \omega) = 4\pi\rho^{ind}(\mathbf{k}, \omega)$$

mediante la transformada de Fourier:

$$\mathbf{E}^{ind}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^3\mathbf{k} \int d\omega e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \frac{4\pi\mathbf{k}}{ik^2} \rho^{ind}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.9)$$

Entonces, de las ecuaciones 2.7, 2.8 y 2.9, y usando $\epsilon^*(k, \omega) = \epsilon(k, -\omega)$ ^[26] tenemos

$$\frac{dW}{dt} = \frac{2q^2}{\pi v} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} \mathcal{I}m \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - 1 \right] \omega d\omega \quad (2.10)$$

Esta expresión nos trae el importante resultado de que la pérdida de energía que sufre una partícula al atravesar un material depende de la parte *imaginaria* de la función dieléctrica^[26,27].

2.2.2 Inportancia de la función dieléctrica

Evidentemente, de todo lo anterior, se desprende que la función dieléctrica cumple un rol determinante, ya que es la que contiene toda la información del comportamiento del material; es por ello que se denomina *modelo dieléctrico* precisamente, a esta forma de describir la materia.

El modelo cuántico más extensamente utilizado para describir la función dieléctrica de los electrones de conducción en un metal, se basa en la aproximación de gas de electrones libres y en la llamada *aproximación de fase aleatoria*¹. Este modelo, originalmente propuesto por Lindhard^[45], da una expresión analítica para la función dieléctrica:

$$\epsilon(k, \omega) = 1 + \frac{e^2}{4\pi m_e \hbar^2 k_F z^3} [g(u + z + i\eta) - g(u - z + i\eta)]$$

¹En inglés, *RPA: Random Phase Approximation*

con:

$$g(y) = y + \frac{1}{2}(1 - y^2) \ln \left[\frac{y+1}{y-1} \right]$$

z y u son el momento y la frecuencia angular *reducidas*:

$$z(k) = \frac{k}{2k_F}$$

$$u(k) = \frac{\omega m_e}{\hbar k_F k}$$

donde

$$k_F = \left[\frac{9\pi}{4} \right]^{1/3} \frac{1}{r_s}$$

es el *momento de Fermi* y η es un infinitesimal positivo^[26]. El modelo de Lindhard describe muy bien y de forma compacta el comportamiento individual y colectivo de los electrones de la banda de conducción; también constituye una aproximación muy buena a la respuesta dieléctrica de los metales reales^[46,47].

Con ayuda de la función dieléctrica de Lindhard, podemos analizar ahora el comportamiento del gas de electrones reflejado en la ecuación 2.10. Como dijimos, dicha expresión produce un resultado diferente de 0, cuando la parte imaginaria de la función dieléctrica es no nula. Como puede verse en la figura 2.1, $\mathcal{I}m[\epsilon(k, \omega)] \neq 0$ solo en una franja comprendida entre las curvas $u = z + 1$ y $u = z - 1$.

Sin embargo para el caso de pequeñas transferencias de impulso, o sea para $k \ll k_F$ también es posible obtener una transferencia no nula de energía al medio. En tal caso la función dieléctrica se puede aproximar por

$$\epsilon(\mathbf{k}, \omega) \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.11)$$

donde γ es un infinitesimal positivo y ω_p es la frecuencia del plasmón. Haciendo tender $\gamma \rightarrow 0$ obtenemos^[26]:

$$\mathcal{I}m \left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} \right] = -\frac{\pi}{2} \omega_p \delta(\omega - \omega_p)$$

lo que nos da una contribución finita a la pérdida de energía en la resonancia del plasma $\omega = \omega_p$.

No obstante en una situación más general también podremos tener absorción de energía cuando la parte real de $\epsilon(k, \omega)$ se anula, pero su parte imaginaria permanece infinitesimal, por lo que su inversa toma un valor

infinito, o sea es una delta de Dirac. Esto quiere decir que la partícula cargada que atraviesa el material pierde energía al generar plasmones. Podemos analizar esto volviendo a la ec. 2.6 y viendo que en la curva marcada con P en la figura 2.1, la densidad ρ^{ind} es finita a pesar de que la densidad de carga externa ρ^{ext} sea infinitesimal. Esas oscilaciones corresponden a las frecuencias propias de vibración del gas de electrones, o sea a los plasmones.

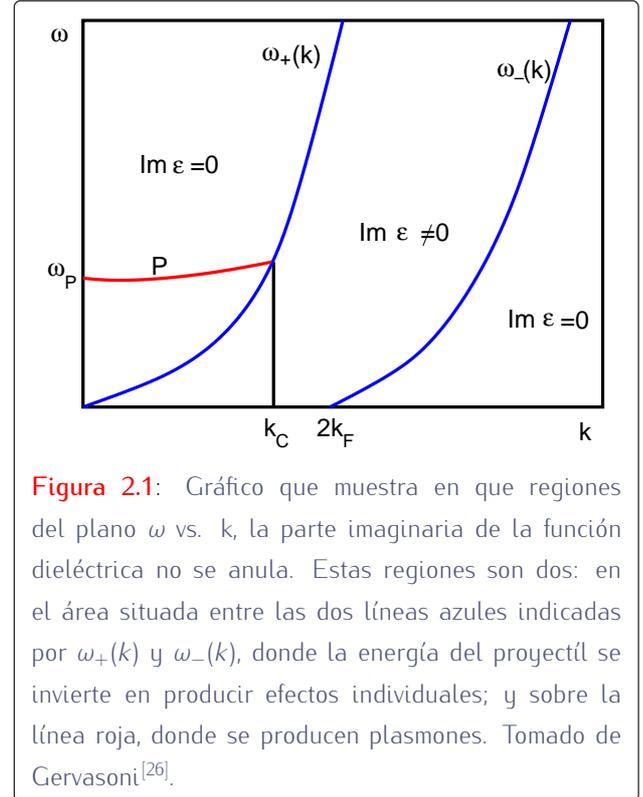


Figura 2.1: Gráfico que muestra en que regiones del plano ω vs. k , la parte imaginaria de la función dieléctrica no se anula. Estas regiones son dos: en el área situada entre las dos líneas azules indicadas por $\omega_+(k)$ y $\omega_-(k)$, donde la energía del proyectil se invierte en producir efectos individuales; y sobre la línea roja, donde se producen plasmones. Tomado de Gervasoni^[26].

2.3 Generación de plasmones en superficies

Lo visto anteriormente es válido sólo para medios infinitos; a nosotros nos interesa también estudiar qué ocurre en medios separados por superficies. La generación de plasmones en superficies ha sido estudiada intensamente desde hace tiempo por diferentes autores^[48,49]. Lo más notable es que ahora, al estar la superficie, la invariancia traslacional ya no existe más; sin embargo, este inconveniente se puede solucionar usando en el caso de superficies planas, el *método de las imágenes* y los *medios*

extendidos^[26], que no trataremos aquí, pero del cual usamos algunos resultados.

La energía de la partícula se compone ahora de la energía cinética T más la energía que resulta de la interacción electrostática entre la carga q de la partícula y del campo inducido:

$$W(t) = T(t) + q\phi^{ind}(\mathbf{R}(t), t)$$

Por lo tanto la pérdida de energía será:

$$\frac{dW}{dt} = q \frac{\partial \phi^{ind}}{\partial t} \Big|_{\mathbf{R}(t)}$$

De modo que el problema de hallar la pérdida de energía del medio se reduce a encontrar el potencial inducido ϕ^{ind} , que, para una partícula cargada que se mueve en la proximidad de una superficie, es^[26]:

$$\begin{aligned} \phi^{ind}(\mathbf{r}, \omega) = & \frac{q}{2\pi} \int \frac{dQ}{Q} dt e^{i\omega t} e^{iQ(\mathbf{r}-\mathbf{R})} \\ & \times \left[\frac{1-\epsilon(\omega)}{1+\epsilon(\omega)} e^{-Q|z|} e^{-Q|\hat{z}\cdot\mathbf{R}|} \right. \\ & + \frac{1-\epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega)} \Theta(-z) \Theta(-\hat{z}\cdot\mathbf{R}) \\ & \left. \times \left(e^{-Q|z-\hat{z}\cdot\mathbf{R}|} - e^{-Q|z+\hat{z}\cdot\mathbf{R}|} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde hemos usado Q , para denotar la variable de integración que corresponde al número de onda y Θ es la función *escalón* de Heaviside; luego

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} = & q \frac{\partial \phi^{ind}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}(t)} \\ = & -iq \int \frac{d\omega}{2\pi} \omega e^{-\omega t} \phi^{ind}(\mathbf{R}(t), \omega) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Ahora detengámonos por un momento en la ecuación 2.12. Si escribimos los factores que aparecen en sus dos términos, teniendo en cuenta la ec. 2.11:

$$\frac{1-\epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega)} = \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i\gamma)-\omega_p^2}$$

$$\frac{1-\epsilon(\omega)}{1+\epsilon(\omega)} = \frac{\omega_s^2}{\omega(\omega+i\gamma)-\omega_s^2}$$

con $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$, entonces podremos escribir la pérdida de energía separada en dos términos:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dW}{dt} \Big|_V + \frac{dW}{dt} \Big|_S \quad (2.14)$$

uno de volumen y otro de superficie, de modo que

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} \Big|_V = & \frac{-iq^2}{(2\pi)^2} \int d\omega dt' \omega \frac{1-\epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega)} e^{i\omega(t-t')} \Theta(-\hat{z}\cdot\mathbf{R}') \\ & \times \int \frac{dQ}{Q} e^{iQ(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \left[e^{-Q|\hat{z}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')|} - e^{-Q|\hat{z}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{R}')|} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} \Big|_S = & \frac{-iq^2}{(2\pi)^2} \int d\omega dt' \omega \frac{1-\epsilon(\omega)}{1+\epsilon(\omega)} e^{i\omega(t-t')} \\ & \times \int \frac{dQ}{Q} e^{iQ(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} e^{-Q(|\hat{z}\cdot\mathbf{R}'|+|\hat{z}\cdot\mathbf{R}'|)} \end{aligned}$$

donde $\mathbf{R} = \mathbf{R}(t)$ y $\mathbf{R}' = \mathbf{R}(t')$. Es por eso que la ecuación 2.11 se llama aproximación de *polo de plasmones*. La misma es conveniente ya que nos permite integrar esas expresiones de forma sencilla y llegar finalmente a:

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} \Big|_V = & -q^2 \omega_p^2 \Theta(-\hat{z}\cdot\mathbf{R}) \int_0^{Q_c} dQ \int_{-\infty}^t dt' e^{-\gamma(t-t')/2} \\ & \times \cos[\omega_p(t-t')] J_0(Q|\mathbf{R}-\mathbf{R}'| \sin \varphi) \\ & \times \left[e^{-Q|z\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')|} - e^{-Q|z\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{R}')|} \right] \Theta(\mathbf{z}\cdot\mathbf{R}') \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} \Big|_S = & -q^2 \omega_s^2 \int_0^{Q_c} dQ \int_{-\infty}^t dt' e^{-\gamma(t-t')/2} \\ & \times \cos[\omega_s(t-t')] J_0(Q|\mathbf{R}-\mathbf{R}'| \sin \varphi) \\ & \times e^{-Q|z\cdot\mathbf{R}'|} e^{-Q|z\cdot\mathbf{R}'|} \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde $\varphi = \varphi(t, t')$ es el ángulo formado por $\mathbf{R}-\mathbf{R}'$ y la normal a la superficie, Q_c es el valor del *momento de corte*^[26] en la función respuesta del plasma.

2.3.1 Partícula que atraviesa una superficie

En este caso, la partícula de carga q y velocidad v atraviesa perpendicularmente la superficie $z = 0$ saliendo del material, de modo que la trayectoria es $\mathbf{R}(t) = vt\hat{z}$. La pérdida de energía se obtiene reemplazando esta trayectoria en las ecuaciones 2.15 y 2.16; y entonces la pérdida de energía se escribe como la ec. 2.14, en dos términos: uno debido a la excitación de plasmones de volumen y el otro debido a los de superficie:

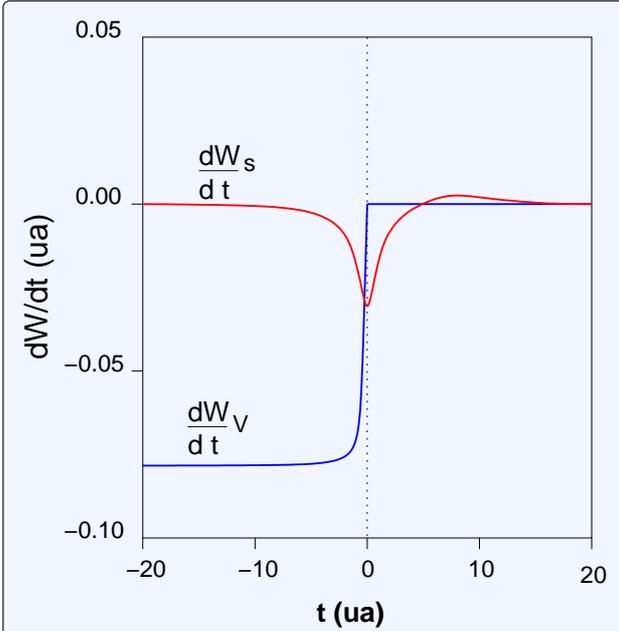


Figura 2.2: Pérdida de energía por unidad de tiempo de un electrón de velocidad $v = 10$ ua, atravesando una superficie de aluminio. En el instante $t = 0$ cruza la interface aluminio-vacio. En azul las contribuciones a la pérdida de energía debido a la generación de plasmones de volumen, y en rojo a las de superficie. Tomado de j. L. Gervasoni^[26].

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_V = \frac{q^2 \omega_p^2}{v} (-f_{11}(0) + f_{11}(-2\omega_p t))$$

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_S = \frac{q^2 \omega_s^2}{v} \times [sg(t)f_{11}(2\omega_s|t|) - 2\Theta(t)f_{11}(\omega_s t) \cos(\omega_s t)]$$

donde $sg(t)$ es la función signo. La función auxiliar f_{11} proviene de la función general con dos subíndices^[26]:

$$f_{nm}(t) = \int_0^\xi dx \frac{x^n}{(1+x^2)^n} e^{-xt}$$

con $\xi = vQ_c\omega_p$ para plasmones de volumen y $\xi = vQ_c\omega_s$ para plasmones de superficie.

Como se ve en la figura 2.2, la excitación de plasmones de volumen se anula al cruzar la superficie, mientras que

la pérdida de energía por excitación de plasmones de superficie alcanza su valor máximo para $t = 0$ y luego decae nuevamente, pero ahora con un comportamiento oscilatorio debido a la perturbación producida por el cruce de la superficie. La excitación de estos plasmones solo es significativa en una vecindad del orden de $1/Q_c$ de la superficie. Por eso si integramos $dW/dt|_S$ a lo largo de toda la trayectoria, obtenemos un valor finito para la energía total transferida por el proyectil al medio en la forma de excitación de plasmones de superficie.

$$\Delta W_S = \frac{q^2 \omega_s}{v} \left[\arctan \left(\frac{Q_c v}{\omega_s} \right) - \frac{Q_c v / \omega_s}{1 + (Q_c v / \omega_s)^2} \right]$$

2.3.2 Partícula reflejada

Consideremos ahora el caso de reflexión de una partícula cargada que incide normal a la interfaz plana, rebota contra ella y se aleja. El proyectil nunca ingresa en el material, y por lo tanto no excita plasmones de volumen:

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_V = 0$$

Para encontrar la pérdida de energía del proyectil empleada en producir plasmones de superficie, reemplazamos la nueva trayectoria

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{z}}|t|$$

en la expresión 2.16, obteniendo

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_S = \frac{q^2 \omega_s^2}{v} \times [sg(t)f_{11}(2\omega_s|t|) - 2\Theta(t)f_{11}(\omega_s t) \cos(\omega_s t)] \quad (2.17)$$

Como se aprecia, el primer término en la ecuación 2.17 es impar en t , mientras que el segundo es nulo para $t < 0$, lo cual nos indica que la energía invertida por el proyectil en la creación de plasmones de superficie al incidir sobre la muestra, es recuperada al invertir la trayectoria, generándose nuevos plasmones.

Al integrar la ecuación 2.17 obtenemos:

$$\Delta W_S^- = \frac{q^2 \omega_s^2}{v} \int_{-\infty}^0 dt f_{11}(2\omega_s|t|) = \frac{q^2 \omega_s^2}{v} \frac{1}{2} f_{10}(0) \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \Delta W_S^+ &= -\frac{q^2 \omega_s^2}{v} \int_0^\infty dt \\ &\times [f_{11}(2\omega_s t) - 2f_{11}(\omega_s t) \cos(\omega_s t)] = \\ &-\frac{q^2 \omega_s^2}{v} \left[\frac{1}{2} f_{10}(0) - 2f_{11}(0) \right] \end{aligned} \quad (2.19)$$

luego, el número total de plasmones generados es

$$Q_S = \frac{1}{\hbar \omega_s} [\Delta W_S^- + \Delta W_S^+] = 2 \frac{q^2}{\hbar v} f_{22}(0)$$

2.3.3 Partícula que se refleja en la proximidad de la superficie

En este caso, a diferencia del anterior, la partícula se refleja *antes* de tocar la superficie, o sea en el vacío, o bien *después*, es decir dentro del material, luego de haber atravesado la superficie. En ambos casos, consideraremos que la trayectoria de la misma es perpendicular a la superficie: $\mathbf{R} = (v|t| + z)\hat{\mathbf{z}}$. Procediendo como en los casos anteriores, obtenemos:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dW}{dt} \right|_s &= -\frac{q^2 \omega_s}{v} [-sg(t)sg(t_0 + |t|)f_{11}(2\omega_s|t_0 + |t|) + \\ &+ 2\Theta(-t_0 - |t|)f_{11}[\omega_s(-t_0 - |t|)] \cos(\omega_s(t - t_0)) \\ &- 2\Theta(t)\Theta(-t - t_0)f_{11}[\omega_s|2t_0 + t|] \cos(\omega_s t) \\ &- 2\Theta(-t_0)\Theta(t + t_0)f_{11}(\omega_s t) \cos(\omega_s t) \\ &+ 2\Theta(-t_0)\Theta(t + t_0)f_{11}(\omega_s(t + t_0)) \cos(\omega_s(t - t_0)) \\ &+ 2\Theta(-t_0)\Theta(t + t_0)f_{11}(\omega_s(t + t_0)) \cos(\omega_s(t + t_0))] \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \left. \frac{dW}{dt} \right|_v &= -\frac{q^2 \omega_p}{v} \Theta(-t_0 - |t|) [f_{11}(0) \\ &- 2f_{11}[\omega_p(|t_0| - |t|)] \cos[\omega_p(t + |t_0|)] \\ &- sg(t)f_{11}[2\omega_p(|t_0| - |t|)] + 2\Theta(t)f_{11}(0) \cos(2\omega_p t) + \\ &+ 2\Theta(t)[f_{11}[\omega_p(2|t_0| - t)] - f_{11}(\omega_p t) \cos(\omega_p t)] \end{aligned}$$

donde $t_0 = z/v$; e integrando a lo largo de toda la trayectoria obtenemos las pérdidas totales de energía

$$\begin{aligned} \Delta W_S &= -2 \frac{q^2 \omega_s}{v} \{ f_{22}(2\omega_s|t_0|) \\ &+ 2\Theta(-t_0)f_{22}(0)[1 + \cos(2\omega_s t_0)] \\ &- 4\Theta(-t_0)f_{22}(\omega_s|t_0|) \cos(\omega_s t_0) \} \end{aligned}$$

y

$$\Delta W_V = -2 \frac{q^2 \omega_p}{v} \Theta(-t_0) \{ \omega_p|t_0|f_{11}(0) - f_{22}(2\omega_p|t_0|) \}$$

$$\begin{aligned} &-2f_{22}(0) + \left[\frac{1}{2}f_{11}(0) + f_{21}(0) \right] \sin(2\omega_p|t_0|) \\ &+ 4f_{22}(\omega_p|t_0|) \cos(\omega_p t_0) - f_{22}(0) \cos(2\omega_p t_0) \} \end{aligned}$$

En la figura 2.3 se muestra la cantidad promedio de plasmones excitados: $Q_s(z) = \Delta W_s(z)/\hbar \omega$ y $Q_v(z) = \Delta W_v(z)/\hbar \omega_p$, cuando la reflexión se produce a una distancia $|z|$ de la superficie.

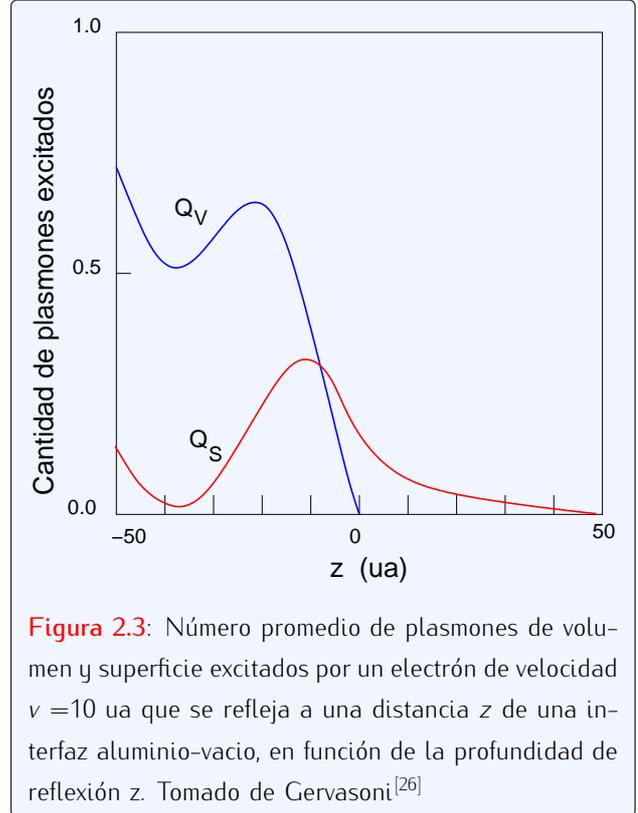


Figura 2.3: Número promedio de plasmones de volumen y superficie excitados por un electrón de velocidad $v = 10$ ua que se refleja a una distancia z de una interfaz aluminio-vacío, en función de la profundidad de reflexión z . Tomado de Gervasoni^[26]

Cuando la reflexión se produce dentro del material, tanto Q_s como Q_v oscilan en función de z . En $Q_s(z)$ observamos, que hay términos que se anulan para $|z|$ grande, es decir que ellos representan el efecto de la superficie, efectos que se conocen genericamente bajo el nombre de *begrenzung*², la presencia de un término oscilante de longitud de onda característica $\pi v/2\omega_s$ que resulta dominante, cuando la reflexión se produce a grandes profundidades dentro del material; de esta forma para $z \rightarrow -\infty$ tendremos

²del alemán, *begrenzung*: límite, borde.

$$Q_s(z) \approx 4 \frac{q^2}{\hbar v} f_{22}(0) [1 + \cos(2\omega_s z/v)]$$

por lo tanto $Q_s(z)$ se anulará para ciertas profundidades características $z_n = (n + 1/2)\pi v/\omega_s$, con n entero. La partícula completa su trayectoria prácticamente sin haber invertido energía en la excitación de plasmones de superficie. Esto se debe, según vimos anteriormente, a que el proyectil puede recuperar en una sección de su trayectoria parte de la energía que en otra sección invirtió en excitar plasmones. También se observa que el efecto es más intenso si la reflexión se produce dentro del material que si se produce en la superficie. En el caso de $Q_v(z)$ se puede apreciar además de términos de *beugnung* que se anulan para valores grandes de $|z|$, un término lineal en $|t_o|$, que está relacionado con el camino libre medio para la excitación de plasmones de volumen, y términos oscilantes de naturaleza similar al descrito para $Q_s(z)$. Hace ya varios años se sugirió^[26] que esto es el resultado de un efecto de interferencia entre las secciones entrante y saliente de una trayectoria reflectante.

Un efecto parecido a éste se observa en los experimentos en los cuales se bombardean láminas de plata con electrones. En este caso la radiación emitida por decaimiento de plasmones característicos de láminas delgadas, presenta un comportamiento oscilatorio en función del ancho de la lámina.

En resumen, este formalismo nos permite describir de forma clara un mecanismo para generar plasmones en sistemas con geometrías sencillas: medios infinitos o superficies planas, con partículas que las atraviesan o se reflejan en ellas, y es la base de nuestro primer análisis de la emisión electrónica. También nos permite estudiar geometrías curvas, aunque con una mayor complejidad en el desarrollo matemático.

Además, el formalismo semiclásico es importante porque nos presenta una idea sencilla e intuitiva del proceso, idea que es mucho más difícil de abordar desde el formalismo puramente cuántico que veremos en el próximo capítulo.

3

Formalismo hamiltoniano

3.1 Generalidades

Como ya vimos en capítulos anteriores, el desarrollo de un modelo clásico para estudiar las propiedades eléctricas de los metales data de los años 1920^[22], momento en el cual la mecánica cuántica estaba en pleno desarrollo. El primer planteo de un modelo cuántico para este fenómeno aparece recién en los años 1960 por obra de D. Pines^[27]. Sin embargo el modelo de Pines está restringido a *medios infinitos* y por aquél entonces para estudiar medios finitos (films o superficies) se seguían usando modelos basados en el formalismo clásico. Casi una década después, A. Lucas, basándose en un trabajo previo sobre la interacción fonón-electrón en películas delgadas^[50,51], amplía el método cuántico de Pines para estudiar su producción en medios finitos^[52].

Este formalismo, que comenzó con Pines y Lucas y que aún sigue en desarrollo, describe las oscilaciones colectivas de un gas de electrones y sus interacciones con perturbaciones externas mediante un *hamiltoniano cuántico*. Para abordar su estudio, necesitamos hacer un breve análisis de como se comporta microscópicamente la estructura del sólido.

En la figura 3.1, esquematizamos un modelo del sólido cristalino, tal como la estructura de un metal, que consiste en iones atómicos separados entre sí y rodeados de una nube electrónica, que en principio, puede tener una densidad variable con la coordenada tridimensional x . Visto desde el punto de vista de la densidad de carga, este sistema permanece *macroscópicamente* neutro hasta que alguna perturbación externa altera la densidad de

carga negativa dq en un entorno infinitesimal, la que se desplaza de una posición inicial x a una posición final x' .

Al ocurrir esto, el diferencial de carga dq sufre un desplazamiento R , que viene dado por

$$R = x' - x$$

lo que genera fuerzas de origen coulombiano que tienden a reestablecer el equilibrio.

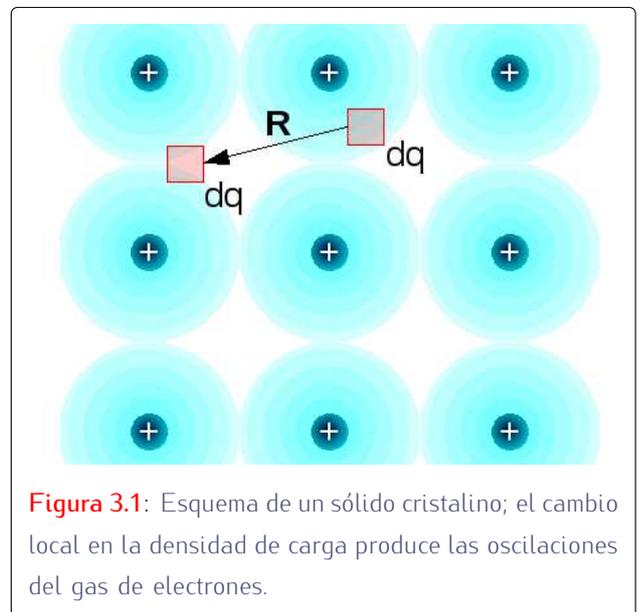


Figura 3.1: Esquema de un sólido cristalino; el cambio local en la densidad de carga produce las oscilaciones del gas de electrones.

Un término en el hamiltoniano que representa una contribución a la energía, es siempre un invariante ante cualquier rotación arbitraria del *sistema de coordenadas*, y solo hay tres expresiones que cumplen con esta

condición:

$$(\nabla \cdot \mathbf{R})^2 \quad (3.1)$$

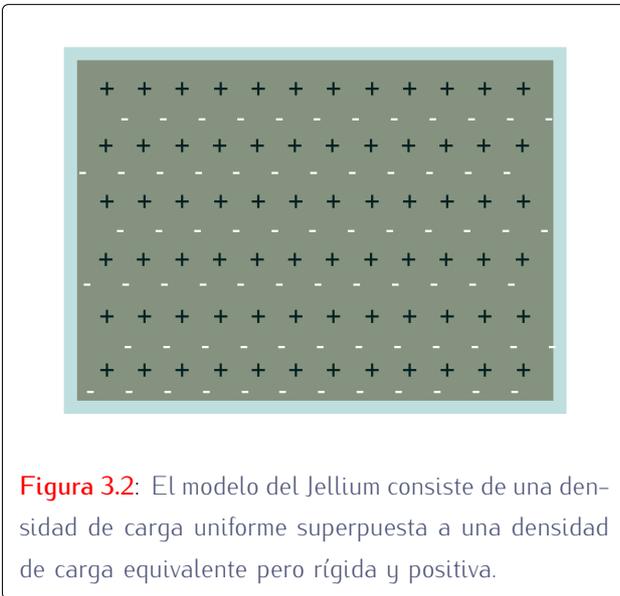
$$|\nabla \mathbf{R}|^2 \quad (3.2)$$

$$|\nabla \times \mathbf{R}|^2 \quad (3.3)$$

la expresión 3.1 corresponde a una *deformación*, la 3.2 a un *corte* y la 3.3 a una *rotación*. Sin embargo, hablar de un *corte* en un gas no tiene sentido; una *rotación* pura en la que no hay *deformación* tampoco aporta energía al sistema, por lo que sólo el primer término es aplicable a un gas de electrones^[7]. Por lo tanto, la energía potencial total por unidad de volumen del sistema viene dada por:

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} \alpha \sum_{\mu\nu} \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \frac{\partial R_\nu}{\partial x_\nu} + V(\mathbf{x}) \quad (3.4)$$

donde suponemos que el sistema de coordenadas x_μ consta de ejes ortogonales, por ejemplo $\{\mu\} = \{x, y, z\}$. El factor α incorpora la propiedad elástica al sistema y es el cuadrado de la traza del tensor de deformación^[7]. El término $V(\mathbf{x})$ es el potencial electrostático generado por la distribución de carga y resulta crítico para el análisis, ya que depende directamente de la densidad de carga ρ .



Una densidad de carga como la mostrada en la Figura 3.1, puede resultar muy difícil de tratar y en el capítulo 5 desarrollamos un modelo que tiene en cuenta distribuciones de carga complejas como esa. Sin embargo en este capítulo hacemos una aproximación, que además de

presentar el formalismo de manera más didáctica, aporta resultados centrales a los fines de este trabajo.

3.1.1 Aproximación mediante el modelo del Jellium

Consideremos un modelo de sólido simplificado: el *jellium*. Un Jellium (ver Figura 3.2) consiste en un gas de electrones de densidad homogénea $\rho_o = -n_e|q_e|$, pero que es libre de alterarse ante la presencia de alguna perturbación externa; ubicado sobre un fondo de densidad de carga positiva *rígida* (o sea, inalterable) de idéntica magnitud al de la carga negativa pero de signo opuesto, o sea $\rho^+ = n_e|q_e|$, donde n_e es la cantidad de electrones por unidad de volumen, y q_e la carga elemental.

El término del potencial electrostático de la ec. 3.4 es entonces:

$$V(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \phi(\mathbf{x}) \delta$$

con

$$\delta = \rho - \rho_o$$

y el potencial ϕ viene dado por la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi = -4\pi(\rho - \rho_o)$$

donde ρ es la densidad de carga total del sistema, en cualquier momento. El desplazamiento respecto de la posición de equilibrio del gas, es pequeño^[7], por lo cual resulta conveniente considerar *pequeñas oscilaciones*:

$$\delta = -\rho \Delta(x)$$

$$\delta = -n_e q_e \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \implies \nabla^2 \phi = 4\pi n_e q_e \left(\frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \right)$$

por lo tanto, la densidad hamiltoniana completa, incluyendo el término de energía cinética, adquiere la forma:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2n_e m_e} \Pi_\mu \Pi_\mu + \frac{1}{2} \alpha \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \frac{\partial R_\nu}{\partial x_\nu} + \frac{n_e q_e}{2} \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \phi(x) \quad (3.5)$$

donde los operadores Π_μ son las componentes de la *densidad de momento*.

Según vimos, los plasmones se originan en oscilaciones colectivas del gas de electrones; y para tratar con *efectos colectivos* como éste, conviene seguir el procedimiento que frecuentemente se usa para estudiar estos

casos, y que consiste en pasar el hamiltoniano del espacio de coordenadas x al espacio de los momentos k ^[7,53]. Para ello definimos los operadores P_k y Q_k , que son las *densidades de momento* y *coordenada* en el espacio de los momentos k , por las siguientes relaciones:

$$P_\mu = \sum_k P_k^\mu e^{-ik \cdot x}$$

$$Q_\mu = \sum_k Q_k^\mu e^{-ik \cdot x}$$

Estos operadores, cumplen condiciones canónicas de cuantización

$$[Q_k^\alpha, P_{k'}^\beta] = i\delta_{\alpha,\beta}\delta_{k,k'}$$

en ese espacio, la ecuación de Poisson toma la forma

$$k^2\phi = 4\pi\rho(k)$$

por lo tanto, usando la transformada de Fourier, el potencial ϕ_k nos queda:

$$\phi_k = \frac{4\pi}{k^2} \mathcal{F} \left(\frac{\partial R_\mu}{\partial X_\mu} n_e q_e \right) = i4\pi n_e q_e \frac{Q_k}{k}$$

Por lo que, integrando la expresión 3.5 en todo el espacio, obtenemos el hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{n_e m_e} P_k P_{-k} + \alpha k^2 Q_k Q_{-k} + 4\pi n_e^2 q_e^2 Q_k Q_{-k} \quad (3.6)$$

Es conveniente escribir esta expresión en términos de los operadores *creación* y *destrucción* de plasmones a^\dagger y a respectivamente, lo que se logra através de la *segunda cuantización*^[54,55]. Para ello, escribimos P_k y Q_k mediante el siguiente *ansatz*:

$$P_k = i\sqrt{\frac{\omega_k \hbar}{2}} (a_k^\dagger - a_{-k})$$

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{2\omega_k \hbar}} (a_k - a_{-k}^\dagger)$$

cumpliendo los operadores a y a^\dagger , la condición:

$$[a_k, a_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}$$

El hamiltoniano resultante es el de un oscilador armónico

$$H = \sum_k \omega_k \hbar \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right) \quad (3.7)$$

con frecuencia ω_k

$$\omega_k^2 = (1/n_e m_e) [\alpha k^2 + 4\pi n_e^2 q_e^2] \quad (3.8)$$

Usualmente^[7] $\alpha k^2 \ll 4\pi n_e^2 q_e^2$ por lo que el primer término se desprecia y

$$\omega^2 \simeq (4\pi n_e q_e^2 / m_e)$$

que es precisamente el valor dado a ω_p en la ecuación 1.1 del capítulo 1.

La interpretación que podemos hacer de los operadores a_k^\dagger y a_k es la esperada: al actuar sobre un autoestado o *campo de plasmones* $|\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, n)\rangle$, el operador a_k^\dagger *crea* un plasmón de momento k , mientras que a_k *absorbe* un plasmón de momento k de ese mismo campo de plasmones^[49].

3.2 Perturbaciones externas

El hamiltoniano de oscilador armónico, ec. 3.7 no contiene información alguna de las posibles perturbaciones externas que pudieran estar presentes en el medio; tales como las que son de nuestro interés: partículas cargadas que atraviesan el material. Por eso agregamos a la ec. 3.7, un *término de interacción* H_I , de modo que ahora el hamiltoniano total adquiere la forma:

$$H = H_0 + H_I$$

donde H_0 viene dado por la ec. 3.7.

El término H_I contiene toda la información de la interacción entre la partícula externa y el campo plasmónico y por lo tanto puede llegar a ser muy complejo dependiendo del problema en particular. Sin embargo, para los fines que perseguimos en este trabajo, nos basta por ahora con estudiar una sencilla interacción de la forma:

$$H_I = -[xX(t) + pP(t)] \quad (3.9)$$

puesto que esas perturbaciones, que provienen de una *fuerza externa* dependiente del tiempo, *pero no explícitamente* de la coordenada^[54], están relacionadas con el tipo de fenómeno involucrado: en un medio homogéneo e isotrópico, las fuerzas que actúan sobre el sistema como resultado del paso de una partícula cargada, cumplen esa condición.

Las funciones $X(t)$ y $P(t)$ dependen *solamente* del tiempo y la ecuación 3.9 fácilmente se transforma en

$$H_I = f(t)a + f(t)^*a^\dagger \quad (3.10)$$

donde la función $f(t)$ está relacionada con $X(t)$ y $P(t)$ mediante:

$$f(t) = -\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}X(t) + i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}P(t) \quad (3.11)$$

La forma general de la ecuación 3.10, corresponde a un *oscilador armónico forzado*^[54] y es típica de los casos que estudiamos en lo que queda de este capítulo y que aplicaremos en el siguiente.

3.2.1 Superficie plana

Una forma de cuantizar el potencial ϕ , que es particularmente útil en algunos casos, consiste en escribir primero el potencial clásico ϕ como un desarrollo en ondas planas^[49]

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \sum_k A_k(z)e^{ik\cdot\mathbf{r}}e^{-k|z|}e^{-i\omega_s t} + C.C.$$

donde *C.C.* indica *complejo conjugado*, los A_k son factores a determinar y $\mathbf{R} = (\mathbf{r}, z)$ es el vector desplazamiento de la partícula, en el que hemos separado las componentes paralelas al plano $\mathbf{r} = (x, y)$ de la componente normal z . Cuantizando los coeficientes A_k mediante las transformaciones:

$$A_k \longrightarrow \sqrt{\frac{\pi\hbar\omega_s}{kA}}a_k \quad A_k^* \longrightarrow \sqrt{\frac{\pi\hbar\omega_s}{kA}}a_k^\dagger$$

siendo a_k y a_k^\dagger los operadores absorción y creación de plasmones, que cumplen con la condición:

$$[a_k, a_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}$$

El potencial queda:

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \sum_k \sqrt{\frac{\pi\hbar\omega_s}{kA}}e^{-k|z|} \left[a_k e^{-i\omega_s t} e^{ik\cdot\mathbf{r}} + a_k^\dagger e^{i\omega_s t} e^{-ik\cdot\mathbf{r}} \right]$$

De esta expresión obtenemos, por ejemplo, la carga a partir de la ecuación de Poisson:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{4\pi}\nabla^2\phi = \sum_k \frac{kA_k}{2\pi}e^{-i\omega_s t}e^{ik\cdot\mathbf{r}}\delta(z)$$

La figura 3.3 indica la orientación de los ejes de coordenadas.

Evidentemente, en este caso, el término H_I está relacionado con la energía cedida mediante la interacción coulombiana por la partícula cargada al desplazarse en el medio, y por lo tanto, el término H_I adquiere la forma:

$$H_I = Ze\phi(\mathbf{R}(t)) = f_k(t)a_k e^{-i\omega_s t} + f_k^*(t)a_k^\dagger e^{i\omega_s t} \quad (3.12)$$

donde la función f (equivalente a la ec. 3.11) que contiene toda la información de la trayectoria, es:

$$f_k(t) = \sqrt{\frac{\pi Z^2 \hbar \omega_s}{kA}} e^{-k|z\mathbf{R}(t)|} e^{ik\cdot\mathbf{R}(t)}$$

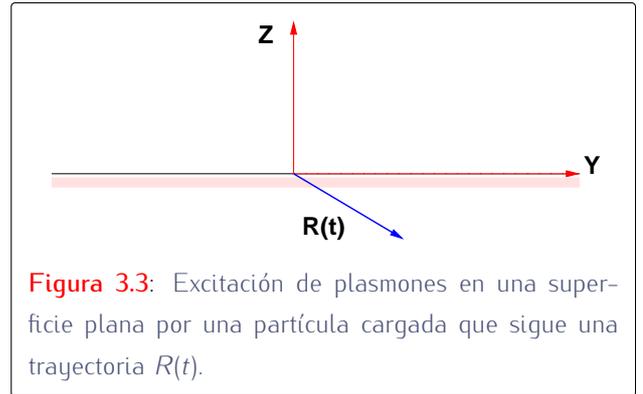


Figura 3.3: Excitación de plasmones en una superficie plana por una partícula cargada que sigue una trayectoria $R(t)$.

Si queremos hallar los autoestados $|\Psi(t)\rangle$ para el hamiltoniano completo, resolvemos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en la representación interacción:

$$i\hbar\frac{\partial|\Psi(t)\rangle}{\partial t} = H_I|\Psi(t)\rangle$$

y hallamos que las funciones de onda $|\Psi(t)\rangle$ son *estados coherentes*^[49,54,56] de la forma

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\sum_k X_k(t)a_k + X_k^*(t)a_k^\dagger}|\Psi(-\infty)\rangle \quad (3.13)$$

que teniendo en cuenta las propiedades de los operadores a_k y a_k^\dagger se escribe:

$$|\Psi(t)\rangle = \prod_k e^{\frac{1}{2}|X_k(t)|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-iX_k^*(t))^n (a_k^\dagger)^n}{n!} |0\rangle$$

donde

$$X_k(t) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^t f_k(t') e^{-i\omega t'} dt' \quad (3.14)$$

con esta información hallamos la probabilidad de que una partícula excite n_k plasmones del modo k , después de interactuar con el medio entre $t = -\infty$ y $t = +\infty$:

$$P_k^n = |\langle n_k | \Psi(\infty) \rangle|^2 = e^{-Q_k} \frac{Q_k^n}{n!}$$

que es una distribución de Poisson^[49,56]. El número promedio de plasmones excitados en el modo k es entonces:

$$\langle N_k \rangle = \sum_n P_k^n n = Q_k = |X_k(t)|^2 \quad (3.15)$$

y el número promedio de plasmones excitados en todos los modos:

$$Q = \frac{A}{(2\pi)^2} \int |X_k(\infty)|^2 d^2k \quad (3.16)$$

Cabe mencionar que en lo aquí expuesto, hemos considerado que el proyectil es clásico, esto es, tiene una trayectoria definida, lo cual es válido solo cuando la velocidad del mismo es lo suficientemente alta, más precisamente cuando es mucho mayor que la velocidad de Fermi del gas de electrones del material^[26,27]: $v \gg v_F$.

3.2.2 Interacción cuántica entre el proyectil y el medio

En el caso de un proyectil que viaja a una velocidad próxima a la correspondiente al nivel de Fermi del material, los electrones del gas empiezan a *reconocer* a esta otra partícula, es decir, si se trata de un electrón por ejemplo, cobra importancia el principio de exclusión de Pauli. Por lo tanto en estos casos, sí es necesario tener en cuenta la naturaleza cuántica del proyectil, y por lo tanto, la interacción tiene la forma de un *hamiltoniano de dos cuerpos*, que es del tipo scattering^[7,27]:

$$H_I = i \sum_k D(k, p) (a_k + a_{-k}^\dagger) c_{p+k}^\dagger c_p$$

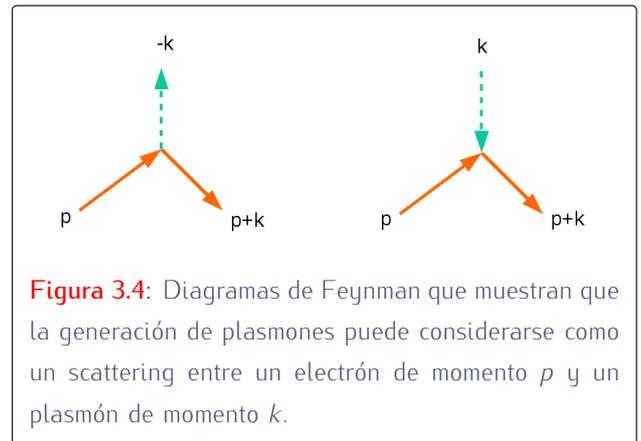
En ese hamiltoniano el proyectil es un electrón, y los operadores c y c^\dagger son respectivamente el operador absorción y creación de electrones. Esta interacción se representa mediante un diagrama de Feynman (ver figura 3.4).

El factor $D(k, p)$ es un *c-número*, es decir no actúa sobre los operadores a , a^\dagger , c y c^\dagger ; y depende del problema en particular. El hamiltoniano total es ahora

$$H = \sum_k \omega_k a_k^\dagger a_k + \sum_p \epsilon_p c_p^\dagger c_p + i \sum_k D(k, p) (a_k + a_{-k}^\dagger) c_{p+k}^\dagger c_p$$

donde observamos que aparece un segundo término, que corresponde al electrón que ahora manifiesta naturaleza cuántica. El hamiltoniano que se obtiene así, no es diagonal, pero es relativamente fácil de diagonalizar.

Al analizar este caso mostramos el poder que tiene el formalismo hamiltoniano, ya que una consideración de la naturaleza cuántica del electrón incidente queda fuera del alcance del formalismo clásico, analizado en el capítulo anterior. Sin embargo, no profundizaremos más sobre este tema, dado que en el resto de este trabajo consideramos siempre que el proyectil que atraviesa el medio es lo suficientemente veloz como para describirlo con una trayectoria clásica.



3.3 Producción de plasmones por partículas energéticas en nanoestructuras

Lo que vimos hasta ahora se aplica solamente al caso de interfaces con superficies planas y si bien tiene gran aplicación práctica, no nos alcanza para describir completamente los fenómenos en el área de nuestro interés: las nanoestructuras.

Como dijimos con anterioridad, una de las características que juega un rol determinante en las nanoestructuras es la forma geométrica. Experimentalmente, las geometrías de las nanoestructuras obtenidas en el laboratorio pueden ser muy diversas, y si nos interesa hacer un estudio muy preciso de cada una será necesario considerar detalladamente cada caso en particular (ver capítulo 5). En esta sección estudiaremos la generación de plasmones en nanoestructuras de dos geometrías diferentes a saber, cilíndrica y esférica.

3.3.1 Geometría cilíndrica.

Al considerar la interacción de una partícula externa con el campo de plasmones de volumen y superficie, la idea básica sigue siendo la misma que la desarrollada en la sección 3.2, sin embargo por una cuestión de conveniencia introducimos en la energía cinética, la función potencial de velocidades Ψ ; de modo que la velocidad del electrón esté dada por

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\Psi(\mathbf{r}, t)$$

o lo que es lo mismo, en términos de la densidad de momento antes vista

$$n_o m_e \nabla\Psi = \Pi$$

lo que al reemplazar en la ecuación 3.5, y sin tener en cuenta el término elástico nos da:

$$H_o^{(s)} = \frac{1}{2} \int \rho_s \phi_s d^3r + \frac{1}{2} n_o m_e \int (\nabla\Psi_s)^2 d^3r \quad (3.17)$$

donde $\rho_s = -q_e n_s$ es la carga eléctrica asociada a la densidad electrónica n_s de los plasmones de superficie y ϕ_s es el potencial electrostático correspondiente.

Utilizamos el procedimiento empleado en la subsección 3.2.1 y desarrollamos:

$$\phi_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{k,m} e^{i(kz+m\varphi)} \begin{cases} \phi_{k,m}^{int} I_m(k\rho) & \rho \leq a \\ \phi_{k,m}^{ext} K_m(k\rho) & a < \rho \end{cases} \quad (3.18)$$

La densidad electrónica y el campo de velocidades también se escriben en términos de una expansión:

$$n_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{k,m} n_{k,m}(t) e^{i(kz+m\varphi)} \delta(\rho - a) \quad (3.19)$$

y

$$\Psi_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{k,m} e^{i(kz+m\varphi)} \begin{cases} \Psi_{k,m}(t) I_m(k\rho) & \rho \leq a \\ 0 & a < \rho \end{cases} \quad (3.20)$$

El problema consiste en encontrar las cantidades $n_{k,m}$, $\phi_{k,m}(\mathbf{r}, t)$ y $\Psi_{k,m}(\mathbf{r}, t)$, sujetas a las condiciones de contorno:

$$\left. \frac{\partial \phi_s^{ext}}{\partial \rho} \right|_{\rho=a} - \left. \frac{\partial \phi_s^{int}}{\partial \rho} \right|_{\rho=a} = -4\pi q_e \sigma \quad (3.21)$$

$$\epsilon(\omega) \left. \frac{\partial \phi_s^{int}}{\partial \rho} \right|_{\rho=a} - \left. \frac{\partial \phi_s^{ext}}{\partial \rho} \right|_{\rho=a} = 0 \quad (3.22)$$

siendo σ la densidad superficial de carga; y también

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} = -n_o \nabla \cdot \mathbf{v}_s = n_o \nabla^2 \Psi_s$$

que es una relación para $\Psi_s(\mathbf{r}, t)$, que al integrar^[56] nos da:

$$\left. \frac{\partial \Psi_s}{\partial \rho} \right|_{\rho=a} = \left. \frac{\dot{\sigma}}{n_o} \right|_{\rho=a} \quad (3.23)$$

mucho más práctica para nuestros fines.

De estas condiciones, obtenemos $\phi_{k,m}(\mathbf{r}, t)$ y $\Psi_{k,m}(\mathbf{r}, t)$ en términos de $n_{k,m}$ y su derivada:

$$\phi_{k,m}^{int} = \frac{4\pi q_e}{k} \frac{n_{k,m}}{I'_m(ka)} \frac{1}{1 - \epsilon(\omega)}$$

$$\phi_{k,m}^{ext} = \frac{4\pi q_e}{k} \frac{n_{k,m}}{K'_m(ka)} \frac{\epsilon(\omega)}{1 - \epsilon(\omega)}$$

$$\Psi_{k,m} = -\frac{1}{n_o} \frac{\dot{n}_{k,m}}{k I'_m(ka)}$$

Ahora vemos claramente que $n_{k,m}$ es un operador cuántico, llamado *operador densidad de carga* y lo

obtenemos explícitamente aplicando la segunda cuantización:

$$n_{k,m} = \frac{1}{2\omega_{k,m}} \sqrt{\frac{2n_o \hbar k \omega_{k,m}}{m_e A \beta_{k,m}}} (a_{k,m}^\dagger + a_{-k,-m}^\dagger)$$

$$n_{k,m}^* = \frac{1}{2\omega_{k,m}} \sqrt{\frac{2n_o \hbar k \omega_{k,m}}{m_e A \beta_{k,m}}} (a_{k,m}^\dagger + a_{-k,-m}^\dagger)$$

donde a^\dagger y a son respectivamente los operadores creación y destrucción de plasmones en el modo k, m ; y con $\beta_{k,m} = I_m(ka)/I'_m(ka)$. De esta forma el potencial eléctrico adentro y afuera de la superficie cilíndrica es:

$$\phi_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{k,m} a_{k,m} F(t) + a_{k,m}^\dagger F^*(t) \quad (3.24)$$

donde

$$F(t) = e^{i(kz(t)+m\varphi(t))} \times \begin{cases} \lambda_{k,m} I_m[k\rho(t)] & \rho \leq a \\ \nu_{k,m} K_m[k\rho(t)] & a < \rho \end{cases} \quad (3.25)$$

con

$$\lambda_{k,m} = \sqrt{\frac{\hbar \omega_{k,m} K_m(ka)}{L I_m(ka)}}$$

$$\nu_{k,m} = \sqrt{\frac{\hbar \omega_{k,m} I_m(ka)}{L K_m(ka)}}$$

Finalmente, reescribimos el hamiltoniano no perturbado de la ecuación 3.17 que resulta ser el de un oscilador armónico:

$$H_o^{(s)} = \sum_{k,m} \hbar \omega_{k,m} \left[a_{k,m}^\dagger a_{k,m} + \frac{1}{2} \right] \quad (3.26)$$

El caso de los plasmones de volumen es análogo al de los de superficie:

$$H_o^{(v)} = \frac{1}{2} \int \rho_b \phi_b d^3r + \frac{1}{2} n_o m_e \int (\nabla \Psi_b)^2 d^3r \quad (3.27)$$

y ahora $\rho_b = -q_e n_b$. Aquí ϕ_b y Ψ_b son la densidad electrónica de carga, el potencial, y el campo de velocidad para plasmones de volumen. Ahora proponemos expansiones para las magnitudes ϕ_b , n_b , y Ψ_b , dentro del cilindro:

$$\phi_b(\mathbf{r}, t) = \sum_{k,m,n} \phi_{k,m,n}(t) e^{i(kz+m\varphi)} J_m(k_{m,n}\rho) \quad (3.28)$$

$$n_b(\mathbf{r}, t) = \sum_{k,m,n} n_{k,m,n}(t) e^{i(kz+m\varphi)} J_m(k_{m,n}\rho) \quad (3.29)$$

$$\Psi_b(\mathbf{r}, t) = \sum_{k,m,n} \Psi_{k,m,n}(t) e^{i(kz+m\varphi)} J_m(k_{m,n}\rho) \quad (3.30)$$

donde J_m es la función de Bessel de orden m .

En todos los casos $\rho < a$, ya que todas estas cantidades, a diferencia del caso superficial, se anulan en la superficie $\rho = a$. Esa es precisamente la condición de contorno para plasmones de volumen que se sintetiza en la expresión:

$$J_m(q_{m,n}a) = 0$$

con $q_{m,n} = x_{m,n}/a$ y $x_{m,n}$ es la n -ésima raíz de la función de Bessel de orden m . Por un proceso similar al que usamos para los modos de superficie, llegamos a:

$$\phi = \frac{4\pi q_e n_{k,m,n}}{(k^2 + q_{m,n}^2)}$$

$$\Psi_{k,m,n} = \frac{\dot{n}_{k,m,n}}{n_o(k^2 + q_{m,n}^2)}$$

Y mediante la segunda cuantización se logra una expresión para la densidad de carga $n_{k,m,n}$:

$$n_{k,m,n} = \frac{1}{2\omega_p} \sqrt{\frac{2n_o \hbar \omega_p}{m_e V \gamma_{k,m,n}}} (b_{k,m,n} + b_{-k,-m,-n}^*)$$

$$n_{k,m,n}^* = \frac{1}{2\omega_p} \sqrt{\frac{2n_o \hbar \omega_p}{m_e V \gamma_{k,m,n}^*}} (b_{k,m,n}^* + b_{-k,-m,-n})$$

siendo en este caso $b_{k,m,n}^\dagger$ y $b_{k,m,n}$ los operadores creación y destrucción de plasmones de volumen del estado determinado por los números cuánticos k, m, n (notemos que ahora son tres en lugar de los dos de los plasmones de superficie); y como antes, escribimos el potencial $\phi_b(\mathbf{r}, t)$ en terminos de estos operadores

$$\phi_b(\mathbf{r}, t) = - \sum_{k,m,n} b_{k,m,n} F_b(t) + b_{k,m,n}^\dagger F_b^*(t)$$

con

$$F_b(t) = \frac{\sqrt{2\hbar \omega_p} J_m(k_{m,n}\rho(t)) e^{i(kz(t)+m\varphi(t))}}{a \sqrt{L(k_{m,n}^2 + k^2)} [J_{m+1}(k_{m,n}a)]}$$

que de nuevo, nos permite escribir el hamiltoniano no perturbado, de la forma

$$H_o^{(s)} = \sum_{k,m,n} \hbar \omega \left[b_{k,m,n}^\dagger b_{k,m,n} + \frac{1}{2} \right] \quad (3.31)$$

Por otro lado, cuando en el medio incide una partícula cargada externa, dicha partícula genera perturbaciones en el medio que dan origen a plasmones de volumen y superficie. Entonces el hamiltoniano total del sistema,

además de contar con los hamiltonianos no perturbados 3.26 y 3.31 cuenta también con un término perturbativo

H_{int} :

$$H = H_0^{(s)} + H_0^{(b)} + H_{int}(t)$$

este término de interacción viene dado por:

$$H_{int}(t) = q_e Z \phi[\mathbf{R}(t)] \quad (3.32)$$

en donde ϕ es el potencial electrostático inducido por las cargas externas al medio y $\mathbf{R}(t)$ es la trayectoria de la partícula. Este término es análogo al que se obtiene para superficie plana (eq. 3.12) puesto que, de la expresión 3.24,

$$H_{int} = \sum_{k,m} a_{k,m} f(t) + a_{k,m}^\dagger f^*(t) + b_{k,m,n} f_b(t) + b_{k,m,n}^\dagger f_b^*(t) \quad (3.33)$$

donde

$$f = q_e Z F(t), \quad f_b = q_e Z F_b(t) \quad (3.34)$$

y por lo tanto en este caso también tendremos estados coherentes como solución del problema:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i \sum_{k,m} \chi_{k,m}^{(s)}(k,t) a_{k,m} + \chi_{k,m}^{(s)*}(k,t) a_{k,m}^\dagger} \times e^{-i \sum_{k,m,n} \chi_{k,m,n}^{(v)}(k,t) b_{k,m,n} + \chi_{k,m,n}^{(v)*}(k,t) b_{k,m,n}^\dagger} |\Psi(-\infty)\rangle \quad (3.35)$$

De esta manera, las ecuaciones 3.14 y 3.16, que nos permiten hallar el número promedio de plasmones excitados, siguen siendo válidas aquí. Solo debemos tener cuidado en usar el valor dado por la ec. 3.25 junto con las ecuaciones 3.34 para hallar las expresiones de f y f_b para el cilindro.

3.3.2 Geometría esférica.

Por un procedimiento análogo al aplicado a la geometría cilíndrica, podemos estudiar nanoestructuras de geometría esférica. Como en el caso del cilindro, aquí también se generan los dos tipos de plasmones: de volumen y superficie, no obstante analizamos solamente el caso de los de superficie.

En este caso el potencial electrostático en la superficie es^[54]:

$$\phi_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{l,m} \begin{cases} \beta_l r^l Y_{l,m}(\theta, \varphi) & r \leq b \\ \alpha_l r^{-(l+1)} Y_{l,m}(\theta, \varphi) & b < r \end{cases} \quad (3.36)$$

y la densidad electrónica y el campo de velocidades son ahora:

$$n_s(r, t) = \sum_{l,m} n_l(t) \delta(r - b) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.37)$$

y

$$\Psi_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{l,m} \begin{cases} \Psi_{l,m}(t) r^l Y_{l,m}(\theta, \varphi) & r \leq b \\ 0 & b < r \end{cases} \quad (3.38)$$

Aplicando las condiciones de contorno, análogas a las ecuaciones 3.21 y 3.22:

$$\left. \frac{\partial \phi_s^{ext}}{\partial r} \right|_{r=a} - \left. \frac{\partial \phi_s^{int}}{\partial r} \right|_{r=a} = -4\pi q_e \sigma \quad (3.39)$$

$$\epsilon(\omega) \left. \frac{\partial \phi_s^{int}}{\partial r} \right|_{r=a} - \left. \frac{\partial \phi_s^{ext}}{\partial r} \right|_{r=a} = 0 \quad (3.40)$$

Y obtenemos:

$$\sigma_s = \sum_{l,m} n_l(t) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\alpha_l = n_l(t) \frac{4\pi \epsilon b^{l+2}}{(l+1)(\epsilon-1)}$$

$$\beta_l = -n_l(t) \frac{4\pi}{l b^{l-1} (\epsilon-1)}$$

$$\Phi_{l,m}(t) = \frac{\dot{n}_l(t)}{n_o} \frac{1}{l b^{l-1}}$$

Finalmente

$$H_o = \frac{4\pi b^3}{2\omega_p^2} \sum_{l,m} (-1)^m \frac{1}{l} [\omega^2 n_{l,-m} n_{l,m} + \dot{n}_{l,-m} \dot{n}_{l,m}]$$

con

$$n_l = \sqrt{\frac{l \hbar \omega_p}{8\omega}} (a_l + a_l^*)$$

con lo que escribimos el potencial

$$\phi_s(\mathbf{r}, t) = \sum_l F_l(t) (a_l + a_l^*) \quad (3.41)$$

ya que, en este caso F_l es real y por lo tanto $F_l = F_l^*$.

$$F_l(t) = \begin{cases} P_l[\cos(\theta(t))] \xi_l(r(t)) & r \leq b \\ P_l[\cos(\theta(t))] \chi_l(r(t)) & b < r \end{cases} \quad (3.42)$$

donde ξ y χ son

$$\xi = \sqrt{\frac{2\pi^2 l \hbar \omega_p^2}{\omega b^3}} \frac{r(t)^l}{b^{l-1} (2l+1)}$$

$$\chi = \sqrt{\frac{2\pi^2 l \hbar \omega_p^2}{\omega b^3}} \frac{b^{l+2}}{r(t)^{l+1} (2l+1)}$$

si ahora, dentro de la esfera se desplaza una partícula con trayectoria $\mathbf{R}(t)$, el hamiltoniano de interacción será nuevamente de la forma $H_I = Zq_e\phi(\mathbf{R}(r))$. Entonces, de la expresión 3.42, escribimos

$$H_I = \sum_l f_l(t)(a_l + a_l^*) \quad (3.43)$$

con $f_l(t) = Zq_eF_l(t)$; y desde luego, al igual que en el caso de las superficies cilíndricas, aquí también podemos usar las ecuaciones 3.14 y 3.16 para hallar el número promedio de plasmones producidos.

En resumen, el modelo hamiltoniano que vimos en este capítulo es útil por un lado, porque permite plantear algunos sistemas que no pueden tratarse desde un punto

de vista clásico, como por ejemplo la interacción de un electrón *lento* atravesando un metal que interactúa cuanticamente con los electrones del material; y porque nos brinda un enfoque cuántico de la interacción entre el plasmón y la partícula externa. Un tercer punto a favor a destacar, pero que se verá en el próximo capítulo, tiene que ver con la simplificación en el cálculo que trae el usar este formalismo cuando tratamos el fenómeno de emisión electrónica.

Hemos completado así el análisis de la interacción partícula externa-metal, desde el punto de vista de los dos formalismos: el semiclásico y el cuántico. En el próximo capítulo los aplicaremos al estudio de nanoestructuras.

4

Emisión electrónica: generación de plasmones

4.1 Generalidades

La emisión electrónica, vista en el capítulo 1, es el principal fenómeno que da origen a algunas técnicas de análisis de superficies. Tal es el caso de la espectroscopía de rayos X (XPS)^[14,57,58] y Auger (AES). Como dijimos, XPS se basa en excitar un electrón de una de las capas internas del átomo del material mediante haces de rayos X, expulsándolo del mismo y dejando detrás suyo una vacancia de carga o *hueco* que eventualmente será neutralizado por el decaimiento de otro electrón de capas superiores. La vida media del hueco es mucho mayor que los tiempos característicos de vuelo del electrón emitido^[39,59] y por lo tanto puede considerarse estático.

Tanto el hueco como el electrón tienen la capacidad de generar plasmones en el medio. Experimentalmente conviene hacer una distinción entre aquellos plasmones generados como consecuencia de las colisiones inelásticas, con los electrones de conducción del material, que reciben el nombre de procesos extrínsecos; de los generados por otros procesos, entre ellos la creación súbita del hueco, a los que se denomina procesos *intrínsecos*^[14,60–63].

Aunque sus contribuciones relativas al espectro son diferentes, ambos procesos producen picos a la misma energía, lo que dificulta distinguirlos. Por ejemplo, en el aluminio y magnesio macroscópicos (o sea, de di-

mensiones que superan el límite de lo que se considera nanoestructura) el 90% de la pérdida de energía del electrón emitido se debe a procesos extrínsecos mientras que el resto corresponde a otros procesos inelásticos excluyendo los extrínsecos^[14].

Experimentalmente, una forma de separar los dos tipos de contribuciones es, sometiendo la muestra, además de a XPS, a otra técnica que no produzca contribuciones intrínsecas, como por ejemplo *REELS*¹ y luego comparando los espectros mediante un software especial^[64,65].

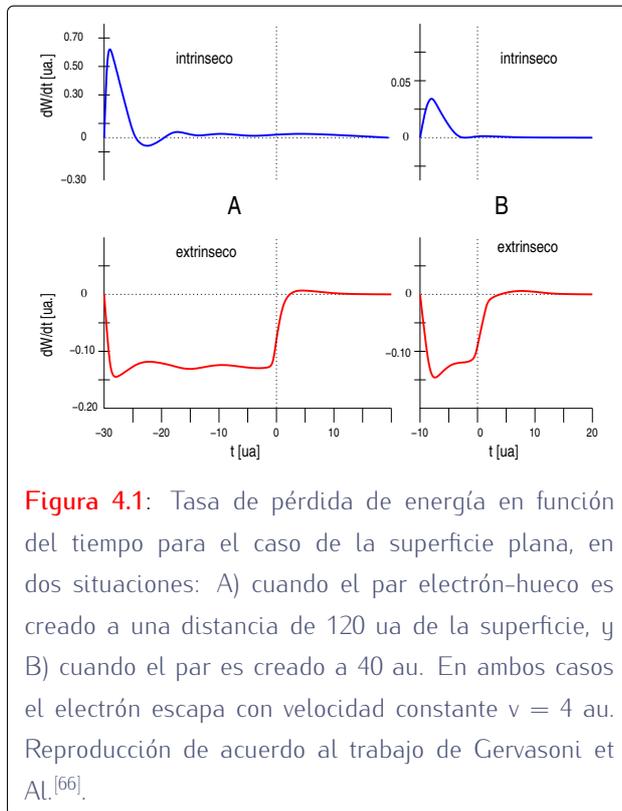
Sin embargo no siempre es posible distinguir los dos tipos de contribuciones ya que muchas veces ambos se producen al mismo tiempo; o bien, aparecen términos de *interferencia* de valor ponderable, donde tanto el hueco como el electrón emitido participan simultáneamente. Un ejemplo del primer caso, es la emisión en interfaces planas cuando el par electrón-hueco es creado muy próximo a la superficie. La figura 4.1 muestra tal situación; en ella se ve la tasa de variación de energía en función del tiempo a la izquierda cuando el par electrón-hueco se genera lejos de la superficie, en ese caso se pueden individualizar tres regiones: la creación súbita del par electrón-hueco, que es un proceso predominantemente intrínseco; la travesía del electrón arrancado por dentro del material, proceso extrínseco; y finalmente el cruce de la superficie. En el caso de la

¹Del inglés, *Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*: Espectroscopía por pérdida de energía de electrones en reflexión.

derecha, es difícil separar el proceso en *tres pasos*^[61], y por lo tanto esa distinción pierde sentido^[66,67].

La aparición de términos de interferencia es típico de cuerpos con geometrías *finitas* como filmes delgados^[60,68] y nanoestructuras como veremos más adelante en este mismo capítulo. Hay que destacar que el efecto de proximidad a la superficie, también puede intensificar el término de interferencia haciendo más difícil trazar una distinción entre las contribuciones, en intrínsecas y extrínsecas.

En este capítulo estudiamos la emisión electrónica en diversas geometrías. Primero haremos un repaso sobre los trabajos existentes en superficies planas para luego dedicarnos a las superficies cilíndricas y esféricas.



4.2 Superficies planas

Supongamos un sistema de coordenadas cartesianas con origen en la superficie que divide los dos medios; sobre el plano de la misma (que consideramos infinita) ubicamos los ejes X e Y y perpendicular a ella, el eje Z . Uno de los medios posee una función dieléctrica $\epsilon(k, \omega)$

($z < 0$), y el otro es el vacío $\epsilon = 1$ ($z > 0$); tal como se aprecia en la Figura 4.2. Entonces, un par electrón-hueco es creado en la coordenada $\mathbf{r} = (0, 0, z_0)$ y se mantiene inmóvil, mientras el electrón emitido sigue una trayectoria uniforme $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}t$, que se mantiene durante todo el proceso. Esto último es válido solo para energías cinéticas del electrón suficientemente altas^[57]:

$$\frac{1}{2}m_e v^2 \gg \hbar\omega_p$$

donde m_e es la masa del electrón, v su velocidad y ω_p la frecuencia del plasmón de volumen.

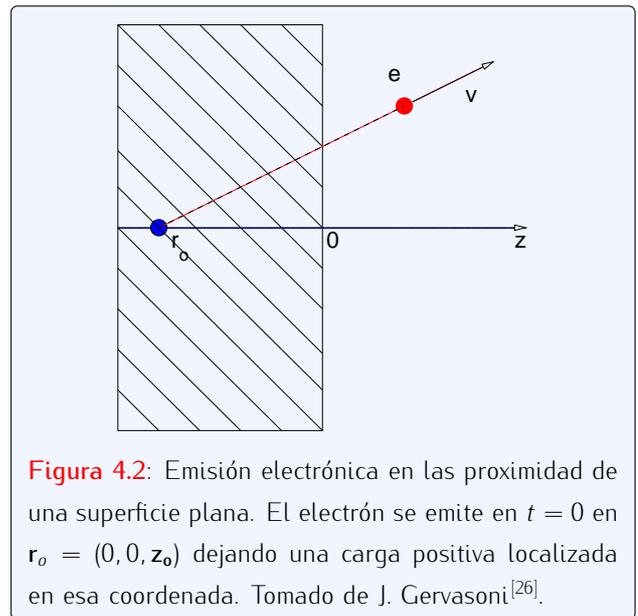
Para aplicar el formalismo desarrollado en el capítulo 2, necesitamos definir la densidad de *carga externa* ρ^{ext} . En este caso, tanto el electrón expulsado como el hueco que él mismo deja atrás (y que constituye una carga positiva) forman esa carga externa:

$$\rho^{ext}(\mathbf{r}, t) = \Theta(t) \{-q_e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 - \mathbf{v}t) + q_e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\}$$

donde hemos introducido la *función escalón* $\Theta(t)$, definida por

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1 & 0 \leq t \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

Este tipo de funciones es útil cuando se desea describir la *aparición súbita* de una partícula, en este caso de dos: el electrón y el hueco^[26,48].



El sistema se resuelve usando el método de reflexión especular^[26]. Como ya dijimos, ese modelo consiste en simular el efecto de la superficie, introduciendo *ad hoc*, una serie de cargas o densidades especialmente ubicadas, que se ponen para cumplir con las condiciones de contorno de las ecuaciones de Maxwell. No profundizaremos en los detalles de este método.

En un sistema como el nuestro, con una interfaz plana, hacen falta dos densidades, una que permita simular la superficie desde el medio, y otra que haga lo mismo desde el vacío. Las densidades de carga eléctrica que resuelven este sistema son:

$$\rho_m(\mathbf{r}, t) = \Theta(t) \{-q_e \Theta(-z_o - v_\perp t) \times [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o - \mathbf{v}t) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_o - \mathbf{v}'t)] \quad (4.1)$$

$$+ q_e \Theta(-z_o) [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_o)] + \sigma_m(\mathbf{R}, t) \delta(z)\} \quad (4.2)$$

para el medio y

$$\rho_v(\mathbf{r}, t) = \Theta(t) \{-q_e \Theta(z_o + v_\perp t) \times [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o - \mathbf{v}t) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_o - \mathbf{v}'t)] \quad (4.3)$$

$$+ q_e \Theta(z_o) [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_o)] + \sigma_v(\mathbf{R}, t) \delta(z)\} \quad (4.4)$$

para el vacío^[26,48]. En las formulas 4.2 y 4.4 hemos expresado la velocidad y posición en términos de sus componentes paralela y normal a la superficie: $\mathbf{v} = (v_\parallel, v_\perp)$, $\mathbf{r} = (\mathbf{R}, z)$. En estas ecuaciones, \mathbf{r}'_o es la coordenada de la *carga imagen* del agujero, \mathbf{v}' es la velocidad de la imagen del electrón, y $\sigma_m(\mathbf{R}, t) \delta(z)$ y $\sigma_v(\mathbf{R}, t) \delta(z)$ son las densidades superficiales de carga que se obtienen de las condiciones de continuidad de los campos en la superficie.

4.2.1 Pérdida de energía y generación de plasmones

Ya vimos que la energía perdida por una partícula cargada al desplazarse en el medio homogéneo e infinito, viene dado por la expresión 2.8; en el cual el potencial es independiente de la posición, y toda la transferencia de energía que la partícula hace al medio, proviene de su propia energía cinética. Pero esta situación cambia cuando hay una superficie, porque ya no vale la *invariancia traslacional* y las densidades de carga inducidas

(y por lo tanto las cargas imágenes que las representan), dependen explícitamente del tiempo^[26]. La energía total de la partícula es

$$W(t) = T(t) + q\phi^{ind}(\mathbf{R}(t), t) \quad (4.5)$$

Y como, lo que nos interesa es la derivada con respecto al tiempo:

$$\frac{dW}{dt} = q \frac{\partial \phi^{int}}{\partial t} \Big|_{\mathbf{R}(t)}$$

y mediante un transformada de Fourier $t \rightarrow \omega$:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{iq}{2\pi} \int \omega e^{-\omega t} \phi^{ind}(\mathbf{R}(t), t) d\omega$$

Aunque no vamos a dar detalles del cálculo algebraico, aplicando las ecuaciones de Poisson a las expresiones 4.1 y 4.3, obtenemos el campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ y el potencial inducido ϕ^{ind} , y usamos la aproximación de polo de plasmones para la función dieléctrica ϵ dada por la ec. 2.11. Separamos la pérdida de energía para trayectorias del electrón perpendiculares a la superficie, en dos partes:

$$\frac{dW}{dt} \Big|_V = \frac{dW}{dt} \Big|_{V_e} + \frac{dW}{dt} \Big|_{V_e'} + \frac{dW}{dt} \Big|_{V_a} + \frac{dW}{dt} \Big|_{V_a'}$$

y

$$\frac{dW}{dt} \Big|_S = \frac{dW}{dt} \Big|_{S_e} + \frac{dW}{dt} \Big|_{S_a}$$

en las que $(dW/dt)_V$ y $(dW/dt)_S$ son las pérdidas de energía empleadas en generar plasmones de volumen y superficie respectivamente. Recordemos que los subíndices V y S denotan *volumen* y *superficie*; e y a denotan *electrón* y *agujero*, y las primas en los subíndices se refieren a las imágenes de esas cargas. Los términos son:

$$\frac{dW}{dt} \Big|_{V_e} = -\psi(t, t') \{f_{11}(0) + e^{-\nu t/2} [f_{10}(\omega_p t) \sin(\omega_p t) - f_{11}(\omega_p t) \cos(\omega_p t)]\}$$

$$\frac{dW}{dt} \Big|_{V_e'} = \psi(t, t') \{f_{11}(2\omega_p |t'|) + e^{-\nu t/2} [f_{1,0}(\omega_p (|t| + |t'_o|)) \sin(\omega_p t) - f_{11}(\omega_p (|t| + |t'_o|)) \cos(\omega_p t)]\}$$

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_{V_a} = \psi(t, t') f_{00}(\omega_p t) \sin(\omega_p t) - e^{-\nu|z|/2\nu} f_{23}\left(\frac{\omega_s|z|}{\nu}\right) \sin\left(\frac{\omega_s|z|}{\nu}\right) + \frac{\gamma}{\omega} [f_{22}(0) - e^{-\nu|z|/\nu}] - \frac{\gamma}{\omega_p} [f_{11}(0) + f_{11}\left(\frac{\omega_s|z|}{\nu}\right) - f_{11}\left(\frac{\omega_s|z|}{\nu}\right)]$$

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_{V_a'} = -\psi(t, t') f_{00} [(\omega_p(|t'| + |t'_o|))] \sin(\omega_p t)$$

con

$$\psi(t, t') = \frac{q_e^2 \omega_p^2}{\nu} \Theta(t) [1 - \Theta(t')]$$

y

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_{S_e} = \chi(t) \left\{ sg(t') f_{11}(2\omega_s |t'|) - 2e^{-\nu t'/2} \Theta(t') [1 - \Theta(t'_o)] f_{11}(2\omega_s |t'|) \cos(\omega_s t') - e^{-\nu t'/2} [f_{10}(\omega_s(|t'| + |t'_o|)) \sin(\omega_s t) + sg(t'_o) f_{11}(\omega_s(|t'| + |t'_o|)) \cos(\omega_s t)] \right\}$$

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_{S_a} = \chi(t) e^{-\nu t/2} f_{00}(\omega_s(|t'| + |t'_o|)) \sin(\omega_s t)$$

donde las funciones f_{nm} fueron definidas en el capítulo 2, y

$$\chi(t) = \frac{q_e^2 \omega_s^2}{\nu} \Theta(t)$$

Integrando estas expresiones en el tiempo obtenemos las energías totales en el campo plasmónico de volumen y superficie respectivamente: ΔW_V y ΔW_S . La cantidad de plasmones generados se obtiene dividiendo estas energías por $\hbar\omega_p$ y $\hbar\omega_s$:

$$Q_V = \frac{e^2}{2\hbar\nu} \Theta(-z) \left\{ [f_{12}(0) - f_{12}(2\omega_p|z|/\nu)] + 2(\omega_p|z|/z) f_{11}(0) - 4[f_{22} - e^{-\nu|z|/2\nu} f_{22}\left(\frac{\omega_p|z|}{\nu}\right) \cos\left(\frac{\omega_p|z|}{\nu}\right) - e^{-\nu|z|/2\nu} f_{22}\left(\frac{\omega_p|z|}{\nu}\right) \sin\left(\frac{\omega_p|z|}{\nu}\right) + \frac{\gamma}{\omega_p} [f_{21}(0) - f_{21}\left(\frac{2\omega_p|z|}{\nu}\right)] - \frac{\gamma}{\omega_p} [f_{11}(0) - 2f_{11}\left(\frac{\omega_p|z|}{\nu}\right) + f_{11}\left(\frac{2\omega_p|z|}{\nu}\right)] \right\}$$

y

$$Q_S = \frac{e^2}{2\hbar\nu} \left\{ f_{00}\left(\frac{2\omega_s|z|}{\nu}\right) - f_{10}\left(\frac{2\omega_s|z|}{\nu}\right) - 4\Theta(-z) \left[f_{22}(0) - e^{-\nu|z|/2\nu} f_{22}\left(\frac{\omega_s|z|}{\nu}\right) \cos\left(\frac{\omega_s|z|}{\nu}\right) \right] \right\}$$

La figura 4.3 muestra los valores de ambas cantidades, en función de la distancia z a la que es producido el par. Los valores positivos de z indican que la emisión es externa, mientras que la región de valores negativos indica que la emisión es interna. Cuando el electrón proviene del interior del sólido, lejos de la superficie, la cantidad de plasmones de volumen es superior a la de superficie, mientras que si la emisión se produce cerca de la superficie, la emisión de plasmones de superficie tiene un pico, y la de los de volumen se anula.

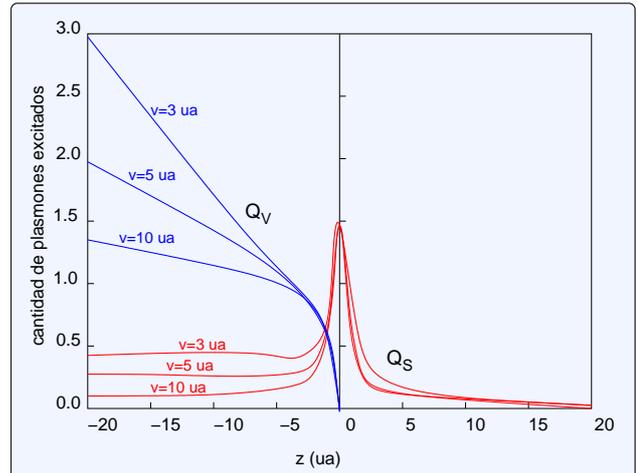


Figura 4.3: Número promedio de plasmones de volumen y superficie (subíndices V y S respectivamente) excitados por electrones emitidos con velocidades $\nu = 3$; 5 y 10 ua, en función de la distancia z a la que se forma el par, tomada desde la interface aluminio-vacio^[26].

4.3 Superficies cilíndricas

Desde el punto de vista práctico, la generación de plasmones en nanocilindros requiere una atención especial, ya que junto con los *nanotubos*, son de gran interés en el desarrollo de aplicaciones concretas; tales como

nanolasers, circuitos *plasmónicos* y *nanobarras* de aluminio para baterías^[5,6,69].

La emisión electrónica en superficies cilíndricas es un poco más compleja de estudiar, dado que como lo mencionamos anteriormente, la geometría adquiere importancia cuando se trata de cuerpos de dimensiones nanométricas^[70]. La figura 4.4 muestra un esquema del sistema: dentro del cilindro de radio a y largo L se produce un par e-h, el hueco permanece estático en el interior del cilindro, mientras que el electrón sigue una trayectoria rectilínea con velocidad constante v .

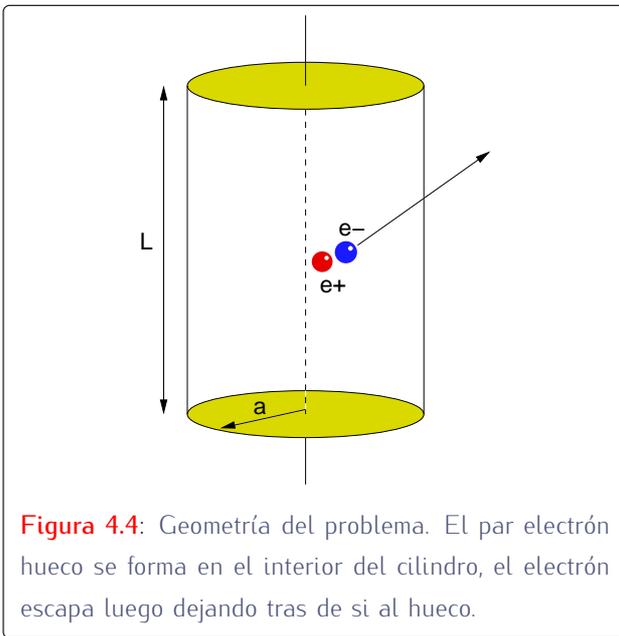


Figura 4.4: Geometría del problema. El par electrón hueco se forma en el interior del cilindro, el electrón escapa luego dejando tras de sí al hueco.

Los campos dentro y fuera del cilindro se hallan a partir de la ecuación de Laplace $\nabla^2\phi = 0$, sujeta a condiciones de contorno en la superficie $\rho = a$ ^[56]:

$$\left. \frac{\partial\phi^{(int)}}{\partial\varphi} \right|_{\rho=a} = \left. \frac{\partial\phi^{(ext)}}{\partial\varphi} \right|_{\rho=a}$$

$$\varepsilon \left. \frac{\partial\phi^{(int)}}{\partial\rho} \right|_{\rho=a} = \left. \frac{\partial\phi^{(ext)}}{\partial\rho} \right|_{\rho=a}$$

los cuales están en términos de las funciones de Bessel modificadas I_m y K_m :

$$\phi^{\rho < a}(\rho, \varphi, z) = A_m e^{i(kz+m\varphi)} I_m(k\rho) e^{-i\omega t} \quad (4.6)$$

$$\phi^{\rho > a}(\rho, \varphi, z) = B_m e^{i(kz+m\varphi)} K_m(k\rho) e^{-i\omega t} \quad (4.7)$$

donde k es el vector de onda en la dirección axial del cilindro, y A_m y B_m son dos coeficientes que se obtienen aplicando las condiciones de contorno anteriores a los potenciales de las ecuaciones 4.6 y 4.7.

Resolvemos las ecuaciones planteadas y llegamos a las expresiones:

$$\frac{A_m}{B_m} = \frac{K_m(ka)}{I_m(ka)}$$

y

$$\epsilon(\omega) = \frac{I_m(ka) K'_m(ka)}{I'_m(ka) K_m(ka)}$$

donde I'_m y K'_m son las derivadas $dI_m(x)/dx$ y $dK_m(x)/dx$. De esta última expresión se obtiene la relación de dispersión $\omega = \omega_m(k)$ para cada modo. Para ello es necesario conocer la expresión apropiada para $\epsilon(\omega)$. Lo primero que notamos es que ahora, a diferencia del caso del cuerpo macroscópico, tenemos varios modos disponibles que pueden excitarse; esos modos oscilatorios $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ de la carga electrónica aparecen debido a que como dijimos, ahora los campos y potenciales están en términos de las funciones de Bessel, siendo m el orden de la función de Bessel respectiva.

Como ejemplo vamos a analizar lo que ocurre en el caso de que el cilindro estuviera hecho de aluminio.

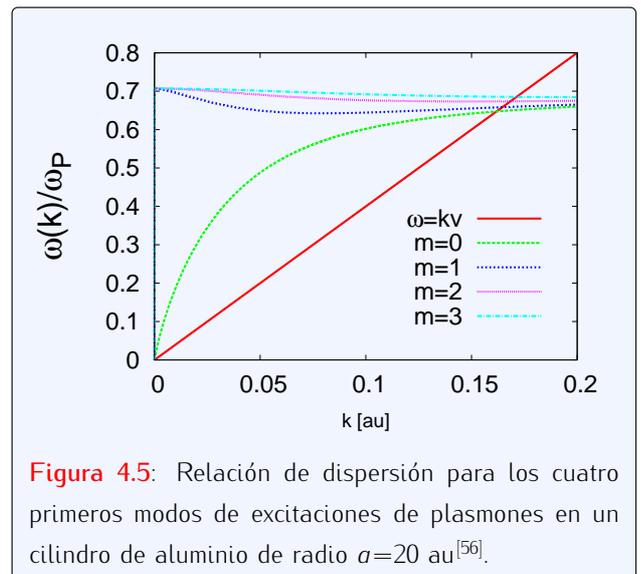


Figura 4.5: Relación de dispersión para los cuatro primeros modos de excitaciones de plasmones en un cilindro de aluminio de radio $a=20$ au^[56].

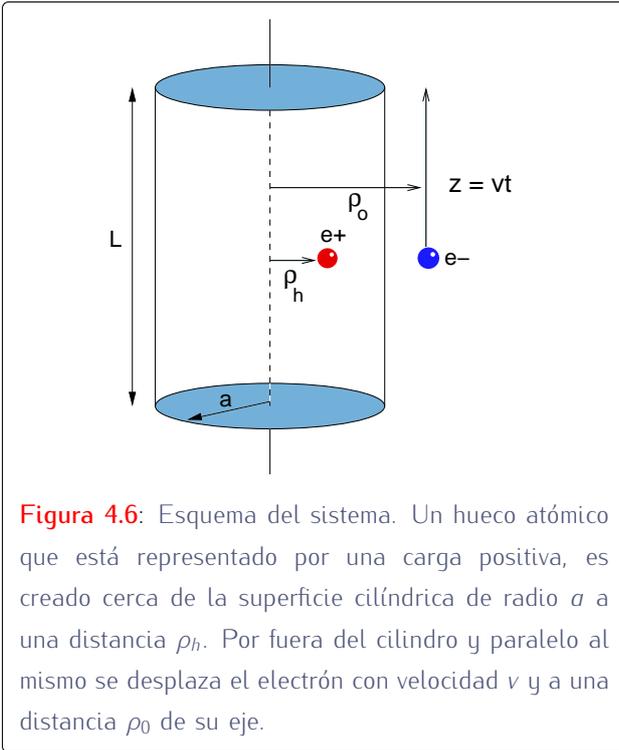


Figura 4.6: Esquema del sistema. Un hueco atómico que está representado por una carga positiva, es creado cerca de la superficie cilíndrica de radio a a una distancia ρ_h . Por fuera del cilindro y paralelo al mismo se desplaza el electrón con velocidad v y a una distancia ρ_0 de su eje.

El comportamiento del Aluminio queda muy bien expresado con la fórmula de polo de plasmones, ec. 2.11:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

así que los modos que están permitidos excitar a una partícula cargada de velocidad v el cilindro, vienen dados por los puntos donde la recta de frecuencia angular $\omega(k) = kv$ corta las curvas de^[56]:

$$\frac{\omega_m(k)}{\omega_p} = \sqrt{ka I'_m(ka) K_m(ka)} \quad (4.8)$$

donde a es el radio del cilindro, k el momento del electrón, v la velocidad, ω_p es la frecuencia de los plasmones de volumen. Desde luego, como observamos en la figura 4.5, las frecuencias permitidas $\omega_m(k)$ dependen del número entero m .

Nos proponemos ahora, estudiar la producción de plasmones en cilindros debido a la generación súbita de un par electrón-hueco en el interior del material, saliendo el electrón del mismo y siguiendo alguna trayectoria. Hallar expresiones que nos describan esta situación es complicado, y por ese motivo empezamos por un modelo simple para luego acceder a otros más complejos. Vamos a tomar como ejemplo, un nanocilindro de

aluminio de $a = 20$ ua de radio (≈ 1 nm), $L = 200$ ua de largo (≈ 10 nm.), atravesado por un electrón de $v = 4$ ua. (≈ 101 eV) ya que estos son valores más o menos típicos de algunas aplicaciones experimentales^[69].

4.3.1 Excitación por electrón externo con aproximación plana

La llamada *excitación externa* no constituye propiamente un caso de emisión electrónica, puesto que no consiste en la generación de un par electrón-hueco *dentro* del material. Se trata de un fenómeno similar, que por su simplicidad teórica, se vuelve de utilidad a la hora de estudiar las contribuciones del hueco y del electrón. Consiste en la excitación de plasmones mediante una partícula cargada (electrón) que pasa en la proximidad de la superficie, *externamente*, en cuyas inmediaciones se encuentra una carga positiva, que cumple la función de ion. Este caso es un buen ejemplo para aplicar el formalismo clásico desarrollado en el capítulo 2.

Como simplificación adicional, imponemos que el electrón no interfiera directamente con el ión, sino que la interacción se concreta mediante las cargas inducidas (ver la figura 4.6). La justificación de esto es que al estar el hueco dentro del material y por lo tanto suficientemente lejos del electrón, este último no percibe su campo eléctrico.

Dicho modelo tiene en cuenta que la contribución proveniente del electrón ocurre en una superficie cilíndrica^[56,71-73]:

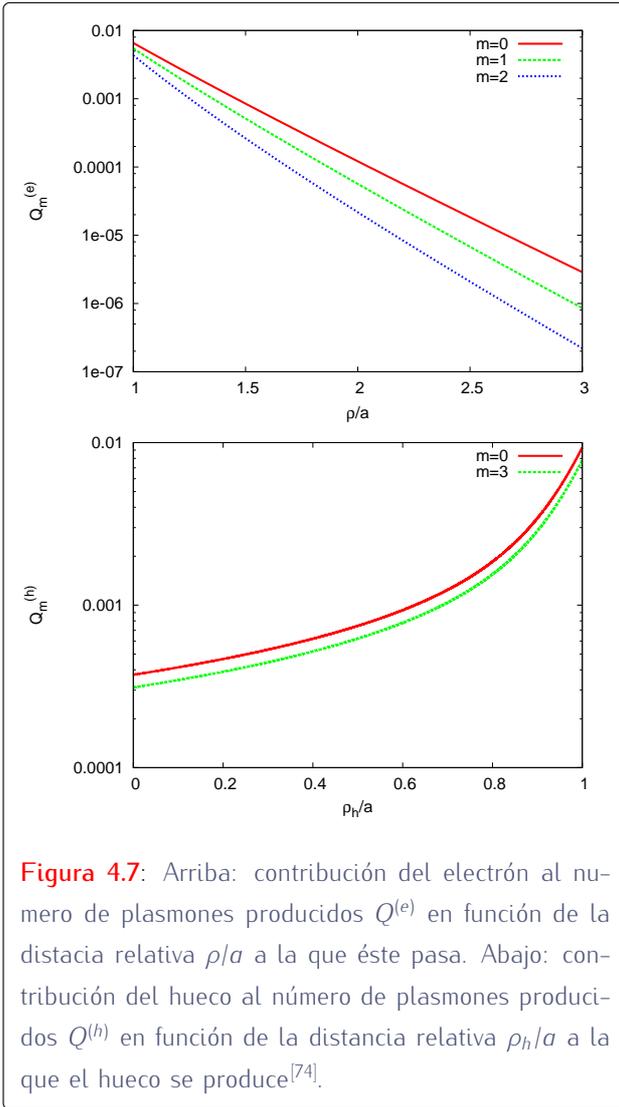
$$Q_m^{(e)} = \frac{L(Ze\omega_p)^2}{\hbar\omega_m v^2} x'_m(x) I_m(x) [K_m(k\rho_0)]^2$$

La creación del hueco representa otra fuente de excitación de plasmones. Y como lo dijimos al comienzo de este capítulo, asumiremos que el hueco permanece estático en frente de la superficie cilíndrica y que es creado de forma *adiabática*, esto es sin haber erogado energía. Sin embargo consideramos que la superficie está lo suficientemente lejos del electrón de modo que podamos aproximar la contribución del hueco mediante una superficie plana^[48,74]:

$$Q_m^{(h)} = \frac{e^2}{2\hbar\omega_m |a - \rho_h|} \left[1 - e^{-2k_c |a - \rho_h|} \right] \quad (4.9)$$

donde k_c es el número de onda crítico, y para el aluminio $k_c = \omega_p/v_F = 0.626$, v_F es la velocidad de Fermi de los electrones $\omega_p = 0.58$, a es el radio del cilindro y ρ_h es la coordenada radial del hueco.

Las gráficas de la figura 4.7 muestran en escala logarítmica, las contribuciones al número de plasmones producidos, debido al electrón y al hueco. Como se aprecia en ambas figuras, las contribuciones crecen al aproximarse a la superficie tanto el electrón como el hueco.



4.3.2 Excitación externa.

Superficie cilíndrica.

Lo anterior es solo una simplificación. El próximo paso en nuestro modelado del problema es tener en cuenta la

forma cilíndrica del material.

El potencial electrostático debido a una carga positiva; que, en el punto de coordenadas cilíndricas (ρ, φ, z) al tiempo t , es^[44,56]:

$$\phi_h(\rho, \varphi, z, t) = -\frac{2}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \cos[k(z - z_h)] \times e^{im(\varphi - \varphi_h)} I_m(k\rho_{<}) K_m(k\rho_{>}) dk \quad (4.10)$$

donde z_h , φ_h y ρ_h son las coordenadas cilíndricas de la posición del hueco estacionario. $\rho_{<} = \min\{\rho, \rho_h\}$, $\rho_{>} = \max\{\rho, \rho_h\}$, y I_m y K_m son las funciones de Bessel modificadas de orden m . Teniendo en cuenta el hecho de que el hueco fue creado súbitamente, definimos la siguiente función:

$$f(t) = \begin{cases} e^{-\eta t} & 0 < t \\ 0 & t < -t_o \\ e^{\eta t} & -t_o < t < 0 \end{cases} \quad (4.11)$$

donde $t_o > 0$ y $t = -t_o$ es el tiempo en el cual el hueco es creado, y η es un parámetro arbitrariamente pequeño.

De la expresión 4.10 para el potencial electrostático, e incorporando la función 4.11:

$$\phi_h(\rho, \varphi, z, \omega) = -\frac{2}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk \times \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \cos[k(z - z_h)] e^{im(\varphi - \varphi_h)} \times I_m(k\rho_{<}) K_m(k\rho_{>})$$

resolvemos esta integral en t y para $\eta \rightarrow 0$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{e^{i\omega t_o}}{i\omega}$$

y obtenemos

$$\phi_h(\rho, \varphi, z, \omega) = -\frac{2i}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk \frac{e^{i\omega t_o}}{\omega} \times \cos[k(z - z_h)] e^{im(\varphi - \varphi_h)} I_m(k\rho_{<}) K_m(k\rho_{>}) \quad (4.12)$$

Notemos que el potencial externo ($\rho > a$) sigue siendo^[26]:

$$\phi_{tot}^{(ext)}(\rho, \varphi, z, \omega) = \phi_o(\rho, \varphi, z, \omega) + \phi_{ind}^{(ext)}(\rho, \varphi, z, \omega)$$

con

$$\phi_o(\rho, \varphi, z, \omega) = 2Ze \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk e^{im(\varphi-\varphi_o)} I_m(k\rho_{<}) \\ \times K_m(k\rho_{>}) [e^{ikz} \delta(\omega - kv) + e^{-ikz} \delta(\omega + kv)]$$

y

$$\phi_{ind}^{(ext)}(\rho, \varphi, z, \omega) = 2Ze \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi_o)} B_m K_m(k\rho) \\ \times [e^{ikz} \delta(\omega - kv) + e^{-ikz} \delta(\omega + kv)]$$

pero ahora, el potencial total *dentro* del cilindro ($\rho < a$) es

$$\phi_{tot}^{(in)}(\rho, \varphi, z, \omega) = 2 \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk e^{im\phi - \phi_o} \\ \times A_m I_m(k\rho) [e^{ikz} \delta(\omega - kv) + e^{-ikz} \delta(\omega + kv)] \\ + \phi_h(\rho, \varphi, z, \omega)$$

donde A_m y B_m son dos parámetros a determinar con las condiciones de contorno:

$$\left. \frac{\partial \phi_{total}^{(in)}}{\partial \varphi} \right|_{\rho=a} = \left. \frac{\partial \phi_{total}^{(ext)}}{\partial \varphi} \right|_{\rho=a} \\ \varepsilon \left. \frac{\partial \phi_{total}^{(in)}}{\partial \rho} \right|_{\rho=a} = \left. \frac{\partial \phi_{total}^{(ext)}}{\partial \rho} \right|_{\rho=a}$$

en las que aparece la función dieléctrica del material ε , que es una función compleja de ω , y que escribimos como la suma de dos partes: $\varepsilon = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$.

Aplicando estas condiciones e integrando ω a ambos miembros entre $-\infty$ y ∞ encontramos los coeficientes A_m y B_m

$$A_m = K_m(k\rho_o) \\ + B_m \frac{K_m(ka)}{I_m(ka)} - \frac{I_m(k\rho_h)K_m(ka)}{I_m(ka)} W(z, \Delta\varphi) \quad (4.13)$$

$$B_m = \frac{1}{\varepsilon I'_m(ka)K_m(ka) - K'_m(ka)I_m(ka)} \\ \times [I'_m(ka)I_m(ka)K_m(k\rho_o) \\ - \varepsilon I'_m(ka)I_m(ka)K_m(k\rho_o) \\ + \varepsilon I_m(k\rho_h)W(z, \Delta\varphi) \\ \times (I'_m(ka)K_m(ka) - I_m(ka)K'_m(ka))] \quad (4.14)$$

donde

$$W(z, \Delta\varphi) = \frac{\cos[k(z - z_o)]e^{im\Delta\varphi}}{2 \cos(kz)} \quad (4.14)$$

con $\Delta\varphi = \varphi_o - \varphi_h$. Supongamos que el electrón pasa justo frente al hueco como lo muestra la figura 4.6, entonces $\varphi_o = \varphi_h$, por lo tanto $\Delta\varphi = 0$, $W(z)$ es real y se tiene

$$B_m = \frac{X_m + i\varepsilon_2 U_m}{Y_m + i\varepsilon_2 Z_m} \quad (4.15)$$

$$X_m = I'_m(ka)I_m(ka)K_m(k\rho_o) \\ - \varepsilon_1 I'_m(ka)I_m(ka)K_m(k\rho_o) \\ + \varepsilon_1 I_m(k\rho_h)W(z, \varphi) \\ \times [I'_m(ka)K_m(ka) - I_m(ka)K'_m(ka)]$$

$$U_m = I_m(k\rho_h)W(z, \varphi) \\ \times [I'_m(ka)K_m(ka) - I_m(ka)K'_m(ka)] \\ - I'_m(ka)I_m(ka)K_m(k\rho_o)$$

$$Y_m = \varepsilon_1 I'_m(ka)K_m(ka) - I_m(ka)K'_m(ka)$$

$$Z_m = I'_m(ka)K_m(ka) \quad (4.16)$$

pero teniendo en cuenta que

$$B_m(k, \omega) = \mathcal{R}e[B_m(k, \omega)] + i\mathcal{I}m[B_m(k, \omega)]$$

$$B_m(k, -\omega) = \mathcal{R}e[B_m(k, \omega)] - i\mathcal{I}m[B_m(k, \omega)]$$

en la que denotamos por $\mathcal{R}e$ e $\mathcal{I}m$, a las partes real e imaginaria respectivamente de una función compleja.

De esta forma, obtenemos finalmente

$$\phi_{ind}^{(b)}(\rho, \varphi, z, t) = \frac{2}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk e^{im(\varphi-\varphi_o)} \\ \times K_m(k\rho) \{ \cos(\omega t - kz) \mathcal{R}e[B_m(k, \omega)] \\ + \sin(\omega t - kz) \mathcal{I}m[B_m(k, \omega)] \}_{\omega=kv} \quad (4.17)$$

Para el caso de una trayectoria del electrón externa y paralela al eje del cilindro, $z = vt + z_o$, $z_o = const.$, $\rho = \rho_o = const.$, $\varphi = \varphi_o = cte.$, la fuerza de frenamiento es^[71]:

$$F_z = -\frac{2}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk K_m(k\rho_o) \\ \times \left[\frac{\partial}{\partial z} \mathcal{R}e(B_m) - k\mathcal{I}m(B_m) \right]$$

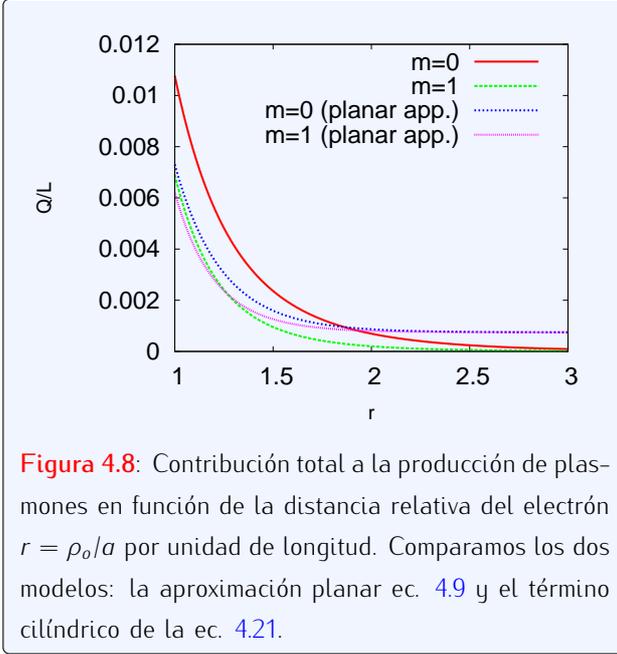


Figura 4.8: Contribución total a la producción de plasmones en función de la distancia relativa del electrón $r = \rho_0/a$ por unidad de longitud. Comparamos los dos modelos: la aproximación planar ec. 4.9 y el término cilíndrico de la ec. 4.21.

$$\mathcal{I}m(B_m) = \lim_{\varepsilon_2 \rightarrow 0} (X_m - i\varepsilon_2 U_m) \lim_{\varepsilon_2 \rightarrow 0} \left(\frac{1}{Y_m + i\varepsilon_2 Z_m} \right)$$

y

$$\lim_{\varepsilon_2 \rightarrow 0} \frac{1}{Y_m + i\varepsilon_2 Z_m} = \text{PV} \left[\frac{1}{Y_m} \right] - i\pi\delta[Y_m]$$

y aquí, PV representa el *valor principal* de $1/Y_m$.

De modo que ahora tenemos:

$$\mathcal{I}m(B_m) = -\pi X_m \frac{\delta(\omega - \omega_m) + \delta(\omega + \omega_m)}{2|I'_m(ka)K_m(ka)| \frac{\omega_p^2}{|\omega_m^3|}}$$

La parte real de B_m se obtiene en el límite $\varepsilon_2 \rightarrow 0$, de la ec. 4.15:

$$\mathcal{R}e(B_m) = \frac{X_m}{Y_m}$$

entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{R}e[B_m] &= \frac{1}{Y_m} [\varepsilon_1 I'_m(ka) I_m(k\rho_h) K_m(ka) \\ &\quad - I_m(ka) I_m(k\rho_h) K'_m(ka)] \frac{\partial W}{\partial z} \end{aligned} \quad (4.18)$$

donde W esta definida en la ecuación (4.14).

En este sistema, estudiamos el caso $\varphi_o = \varphi_h$, y sin pérdida de generalidad, hacemos también $z_o = 0$, de modo que $W = 1/2$

$$F_{z,m} = -\frac{1}{v^2} \frac{\omega_m K_m(k\rho_o) X_m}{|I'_m(ka)K_m(ka)| \frac{\omega_p^2}{|\omega_m^3|}} \quad (4.19)$$

Reemplazando en la ec. 4.19 el valor de X_m obtenemos

$$F_{z,m} = -\frac{1}{v^2} \omega_p^2 x I'_m(x) I_m(x) \times [K_m(k\rho_o)]^2 \text{sgn}(I'_m(x) K_m(x)) + F_{z,m}^{(h)} \quad (4.20)$$

A partir de lo que hallamos, las contribuciones

$$Q_m^{(h)} = L |F_m^{(h)}| / \omega_m$$

y

$$Q_m^{(e)} = L |F_m^{(e)}| / \omega_m$$

para el hueco y el electrón. El valor de $Q_m^{(e)}$ es precisamente el ya encontrado en otros trabajos para un cuerpo cilíndrico^[49,56], mientras que el $Q_m^{(e)}$ es un nuevo resultado:

$$\begin{aligned} \frac{Q^{(h)}}{L} &= \frac{1}{2} \frac{1}{v^2} \frac{\omega_m^3}{\omega_p^2} \times \\ &\left| \varepsilon_1 \frac{I(k\rho_h) K_m(k\rho_o)}{I'_m(x) K_m(x)} [I'_m(x) K_m(x) - I_m(x) K'_m(x)] \right| \end{aligned} \quad (4.21)$$

La figura 4.8 muestra la contribución total $Q_m = Q_m^{(h)} + Q_m^{(e)}$ a la producción de plasmones de superficie, dada por la ecuación 4.21, para los modos $m = 0$ y $m = 1$. En esa misma gráfica se muestran las mismas contribuciones dadas por la aproximación planar, ec. 4.9. En la gráfica notamos que las aproximaciones por superficie plana tienden a un valor límite $Q^{(h)} \rightarrow \approx 0.0008$ mientras que la expresión correcta nos da $Q^{(h)} \rightarrow 0$. Eso es porque en la aproximación plana, las contribuciones del hueco $Q^{(h)}$ son constantes en $r = \rho_o/a$, o sea, no dependen de la ubicación de la trayectoria del electrón. También notamos que cerca de la superficie ($r \rightarrow 1$) la aproximación plana nos da valores menores para la contribución total.

4.3.3 Emisión interna

Los casos de excitación externa que presentamos en las subsecciones anteriores son solo de interés didáctico como dijimos, ya que no representan ningún caso real. El problema de la emisión interna, por el contrario, tiene su aplicación en situaciones reales tales como la espectrometría XPS y Auger^[49,56].

El formalismo hamiltoniano nos permite resolver el problema de una forma clara y ordenada y por ello lo

aplicamos aquí. Como antes, estamos interesados en hallar el número promedio de plasmones producidos.

Según lo visto en el capítulo anterior, el hamiltoniano de un campo de plasmones en un cilindro no perturbado tiene la forma del oscilador armónico y la presencia de una partícula cargada que se desplaza en el medio produce un término de interacción $H_I = q_e Z \phi(\mathbf{R}(t))$ donde $q_e Z$ es la carga de la partícula y $\phi(\mathbf{R}(t))$ es el potencial inducido en la trayectoria de la partícula. Bajo estas condiciones podemos usar las ecuaciones 3.14 y 3.15 para hallar el número promedio de plasmones producidos en el cilindro. No obstante, para poder usar la expresión 3.14, precisamos conocer la función $f(t)$.

El hamiltoniano de interacción, ec. 3.32, pero que ahora llamaremos H_I , es para este caso

$$H_I = -q_e Z \phi \Theta(t - t_o) + q_e Z \phi^{(h)} \Theta(t - t_o) \Theta(t - T_h)$$

donde T_h es el tiempo hasta el cual existe el hueco, ϕ y $\phi^{(h)}$ son los potenciales inducidos por el electrón y el hueco respectivamente y se obtienen a partir de 3.24

$$H_I = q_e Z \sum_{k,m} a_k (-F \Theta(t - t_o) + F^{(h)} \Theta(t - t_o) \Theta(t - T_h)) + a_k^\dagger (-F \Theta(t - t_o) + F^{(h)} \Theta(t - t_o) \Theta(t - T_h))^*$$

por lo tanto

$$f = q_e Z [-F(\mathbf{R}_e) \Theta(t - t_o) + F(\mathbf{R}_h) \Theta(t - t_o) \Theta(t - T_h)]$$

o bien

$$f = f_m(t) \Theta(t - t_o) + f_m^{(h)} \Theta(t - t_o) \Theta(t - T_h)$$

con

$$f_m(t) = -q_e Z F(\mathbf{R}_e(t))$$

$$f_m^{(h)}(t) = q_e Z F(\mathbf{R}_h(t))$$

donde F es provista por la ecuación 3.25; de modo que la expresión 3.14 resulta:

$$X_m^{(s)}(k) = -\frac{Z q_e}{\hbar} \int_0^T f_m(k, t) e^{-i\omega_m t} dt + \frac{Z q_e}{\hbar} \int_0^{T_h} f_m^{(h)}(k, t) e^{-i\omega_m t} dt \quad (4.22)$$

con $T \geq T_h$, y donde

$$f_m(k, t) = \lambda_m(k) I_m(k\rho) e^{i(kz(t)+m\phi)} \quad (4.23)$$

$$f_m^{(h)}(k, t) = \lambda_m(k) I_m(k\rho_h) e^{i(kz_h(t)+m\phi_h)} \quad (4.24)$$

Si L es la altura del cilindro, el tiempo que le toma al electrón alcanzar la superficie es $T = (L - z_0)/v$;

$$\lambda_{k,m} = \sqrt{\frac{\omega_m K_m(ka)}{L I_m(ka)}}$$

y ω_m para $m = 0, 1, 2, \dots$ son los modos de oscilación permitidos para la densidad de carga del gas de electrones y son obtenidos por la relación de dispersión apropiada para cilindros ya vista, y que viene dada por la ec. 4.8.

Las ecuaciones 4.22, 4.23 y 4.24 son útiles para cualquier tipo de trayectoria del electrón siempre y cuando éstas se encuentren dentro del material.

A partir de las expresiones 4.22 hallamos el número de plasmones producidos^[56]:

$$Q_m = \int_0^\infty Q_m(k) dk = \frac{L}{2\pi} \int_0^\infty |X_m^{(s)}(k)|^2 dk \quad (4.25)$$

Sea cual sea la trayectoria seguida por la partícula, al resolver esta integral, agrupamos la producción de plasmones en tres términos:

$$Q_m = Q_m^{(e)} + Q_m^{(h)} + Q_m^{(eh)} \quad (4.26)$$

El término $Q_m^{(e)}$ depende solamente de la posición del electrón, $Q_m^{(h)}$ solamente del hueco, y $Q_m^{(eh)}$ depende de ambos, se llama *término de interferencia* y expresa el aporte de plasmones originados de la interacción entre el electrón y el hueco mediante el campo de plasmones.

Estudiaremos dos trayectorias diferentes, una paralela al eje del cilindro y otra radial.

Trayectoria paralela

La figura 4.9 muestra el par electrón-hueco creados súbitamente en $t = -t_o$, con el electrón moviéndose paralelamente al eje del cilindro mientras el hueco permanece estático en el interior del material. Resaltamos que, aunque parezca poco realista esta suposición sobre el hueco, es ciertamente muy correcta. El tiempo que le toma al electrón salir del material, por una de las bases del cilindro si $L = 200$ au. para $z_o = 100$, o sea el proceso se produce en la mitad del cilindro, es $T = (200 - 100)/4 = 25 au. \approx 6 \times 10^{-5} ps$, que es considerablemente menor al tiempo de decaimiento del hueco, siendo este último del orden de los picosegundos^[39,59].

Si el par electrón-hueco es creado en el instante $t = -t_o$ a una distancia $\rho = \rho_o$ desde el eje; y el electrón viaja paralelo al eje mientras el hueco permanece en reposo en las coordenadas cilíndricas (ρ_o, ϕ_h, z_h) , $z(t) = z_h + vt$, $z(0) = z_h = 0$, $\phi = cte.$, $\rho(t) = \rho_o = \rho = cte.$; por lo tanto, las expresiones 4.22, 4.23 y 4.24 conducen a :

$$X_{k,m}^{(s)} = -\lambda_{k,m} I_m(k\rho) \int_0^T e^{ikvt} e^{im\phi} e^{-i\omega_m t} dt + \lambda_{k,m} I_m(k\rho) \int_0^{T_h} e^{im\phi} e^{-i\omega_m t} dt$$

De lo que obtenemos

$$X_{k,m}^{(s)} = -\lambda_{k,m} I_m(k\rho) e^{im\phi} \left[\frac{e^{i(kv-\omega)T} - 1}{i(kv-\omega)} \right] + \lambda_{k,m} I_m(k\rho) e^{im\phi} \left[\frac{e^{-i\omega T_h} - 1}{-i\omega} \right]$$

Y que luego de un poco de algebra podremos escribir

$$X_{k,m}^{(s)} = -\lambda_{k,m} I_m(k\rho) e^{im\phi} e^{i(kv-\omega)T/2} \sin \left[\frac{(kv-\omega)T}{2} \right] + \lambda_{k,m} I_m(k\rho) e^{im\phi} e^{-i\omega T_h/2} \sin \left[\frac{-\omega T_h}{2} \right] \left(\frac{-2}{\omega} \right)$$

El número total de plasmones de superficie se calcula efectuando la integral 4.25. El integrando se obtiene elevando al cuadrado la expresión anterior, y será en nuestro caso:

$$|X_{k,m}^{(s)}|^2 = \lambda_{k,m}^2 I_m^2(k\rho) \left\{ \left(\frac{2}{kv-\omega} \right)^2 \sin^2 \left[\frac{(kv-\omega)T}{2} \right] \right.$$

$$\left. + \left(\frac{2}{\omega} \right)^2 \sin^2 \left[\frac{\omega T_h}{2} \right] - \sin \left(\frac{kv-\omega}{2} T \right) \sin \left[\frac{\omega T_h}{2} \right] \times \cos \left[(kv-\omega) \frac{T}{2} + \omega \frac{T_h}{2} \right] \frac{8}{(kv-\omega)\omega} \right\}$$

lo que da origen a los tres términos de la expresión 4.26:

$$Q_m^{(e)} = \frac{L}{2\pi} \int dk \lambda_m^2(k) I_m^2(k\rho) \left(\frac{2}{kv-\omega_m} \right)^2 \times \sin^2 \left[\frac{kv-\omega_m}{2} T \right] \quad (4.27)$$

$$Q_m^{(h)} = \frac{L}{2\pi} \left(\frac{2}{\omega_m} \right)^2 \sin^2 \left[-\frac{\omega_m}{2} T_h \right] \times \int dk \lambda_m^2(k) I_m^2(k\rho) \quad (4.28)$$

$$Q_m^{(eh)} = \frac{L}{2\pi} \sin \left[-\frac{\omega_m}{2} T_h \right] \int dk \lambda_m^2(k) I_m^2(k\rho) \times \frac{8}{(kv-\omega_m)\omega_m} \sin \left(\frac{kv-\omega_m}{2} T \right) \cos \left[\frac{kvT}{2} \right] \quad (4.29)$$

Con todas estas expresiones estamos en condiciones de visualizar el fenómeno, para lo cual tomaremos como

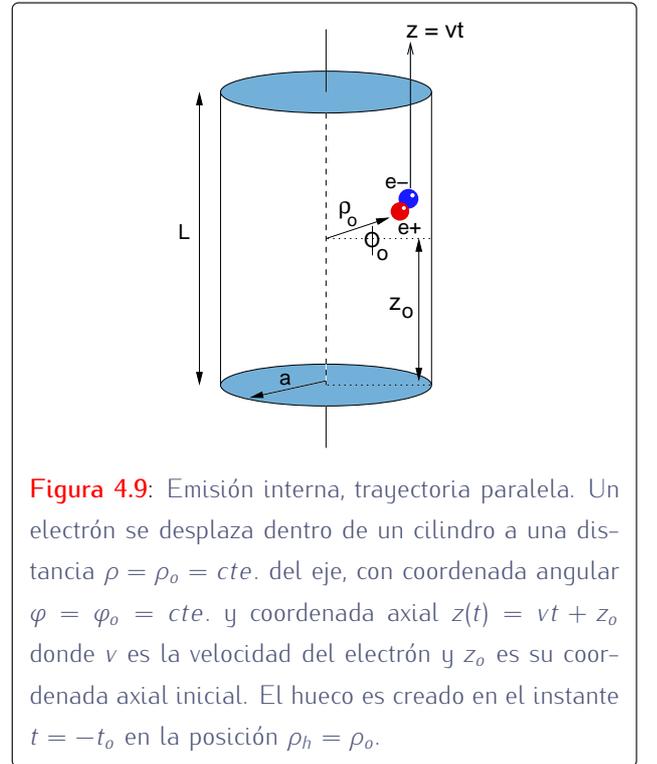
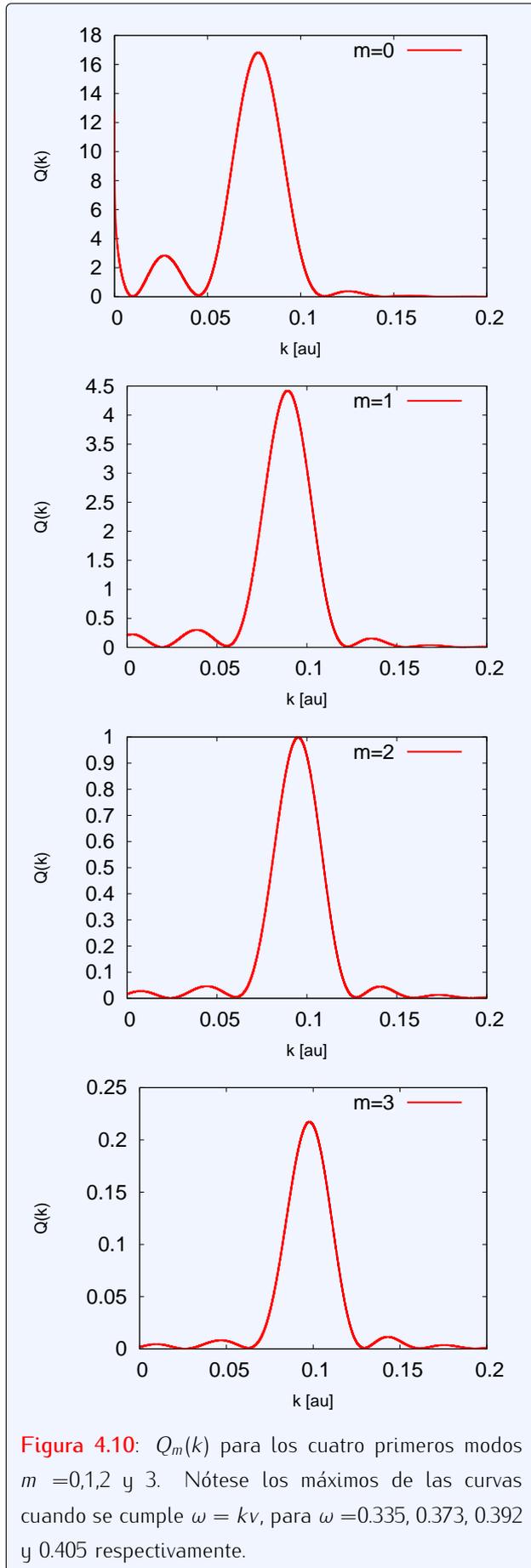


Figura 4.9: Emisión interna, trayectoria paralela. Un electrón se desplaza dentro de un cilindro a una distancia $\rho = \rho_o = cte.$ del eje, con coordenada angular $\phi = \phi_o = cte.$ y coordenada axial $z(t) = vt + z_o$ donde v es la velocidad del electrón y z_o es su coordenada axial inicial. El hueco es creado en el instante $t = -t_o$ en la posición $\rho_h = \rho_o$.



como de ejemplo un cilindro de aluminio ($\omega_P = 0.58$) de longitud $L = 200$ au., radio $a = 20$ au. y un electrón desplazándose con velocidad $v = 4$ au. El par electrón-hueco es creado a una distancia $\rho_0 = 10$ au. del eje del cilindro. No obstante, hay que destacar que los valores numéricos para obtener tales gráficas requieren de un considerable poder de cálculo, lo cual se soluciona efectuando el cómputo en un sistema de cuatro núcleos y con programación paralela en Fortran (ver apéndice A).

En las gráficas de la figura 4.10 observamos las gráficas de $Q_m(k)$ como función del momento del electrón k . Lo más notable de estas figuras es que estos espectros tienen un máximo cuando se cumple la condición $\omega = kv$. Este comportamiento puede compararse con el caso en que el electrón viene desde el infinito y no se consideraba la presencia de hueco alguno^[56], en cuyo caso el espectro $Q_m(k)$ era proporcional a $\delta(kv - \omega)$ dando como única contribución a la integral de la ec. 4.25 justamente en $k = \omega/v$. Esta diferencia se debe a la naturaleza súbita de la creación del par electrón-hueco. En nuestro caso, a medida que el tiempo aumenta la curva se vuelve más aguda y alta en torno a $\omega = kv$, lo que significa que la probabilidad de generar plasmones se incrementa preferentemente en esa frecuencia. Notemos además, que haciendo $T \rightarrow \infty$ recuperamos la función delta.

Las tres contribuciones a la generación de plasmones están graficadas en las figura 4.11. El primer término representa la contribución del electrón, que como vemos en la segunda de las figuras 4.11, se incrementa a medida que la coordenada donde se crea el par electrón-hueco, se aproxima a la superficie y tiene un mínimo en el eje del cilindro ($\rho_h = 0$). Notemos que, salvo en el caso $m = 0$, para el resto de los modos, ese término, al igual los otros dos, se anula en el eje. Las contribuciones del hueco (la segunda de las figuras 4.11) se comportan de una manera similar pero los valores de la curva son aproximadamente un orden menor. Esto significa que la contribución del electrón es dominante en este tipo de procesos. La tercera figura 4.11 muestra

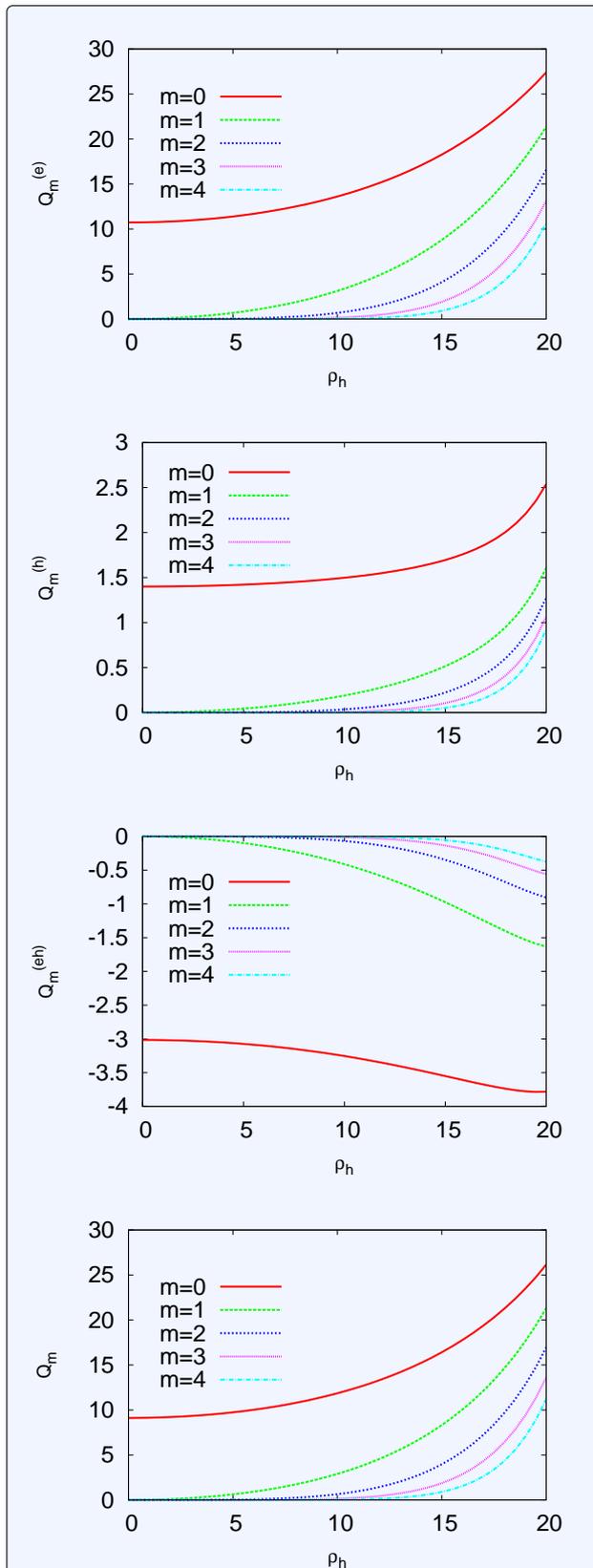


Figura 4.11: El total de plasmones producidos para $m = 0, \dots, 4$ como función de la distancia ρ_h , que resultan de la suma de los otros tres términos anteriores.

la contribución al número total de plasmones, debida al fenómeno de *interferencia* así llamado puesto que depende tanto del electrón como del hueco. Como se aprecia, este término es negativo y por lo tanto su efecto es disminuir la pérdida de energía en excitaciones colectivas; algo que ya fue observado previamente por otros autores^[68]. La última de las figuras 4.11 muestra la contribución total a la producción de plasmones que es la suma de los tres términos anteriores, y como vemos, la contribución del electrón es predominante. Esto también fue observado con anterioridad^[68,75], y se atribuye al hecho de que, una vez expulsado, el electrón viaja interactuando con el gas de electrones del medio por un largo tiempo.

Trayectoria radial

La situación de trayectoria radial, es probablemente la que tiene más aplicaciones en el mundo real, ya que esta configuración es más apropiada para las técnicas espectroscópicas como AES o XPS. En el esquema de la figura 4.12 vemos como el par electrón-hueco se genera en el interior del cilindro y el electrón escapa radialmente hacia la superficie excitando plasmones de superficie.

En este caso hacemos $z = z_0 = cte.$, $\rho = \rho_0 + vt$,

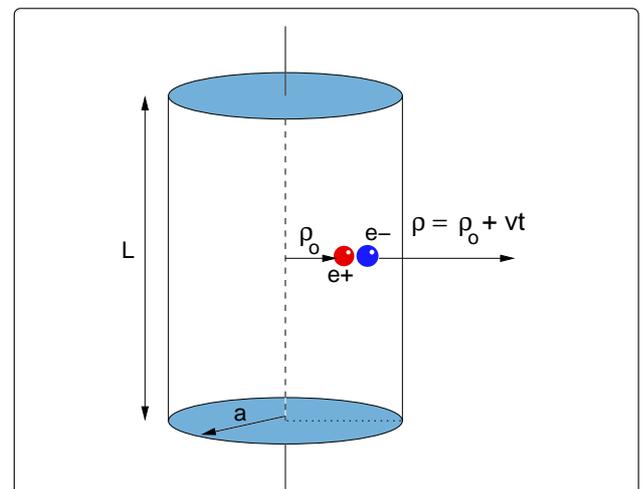


Figura 4.12: Emisión interna, trayectoria radial, El par electrón-hueco se forma dentro del cilindro a una distancia ρ_0 . El hueco permanece estático en esa posición y el electrón escapa radialmente.

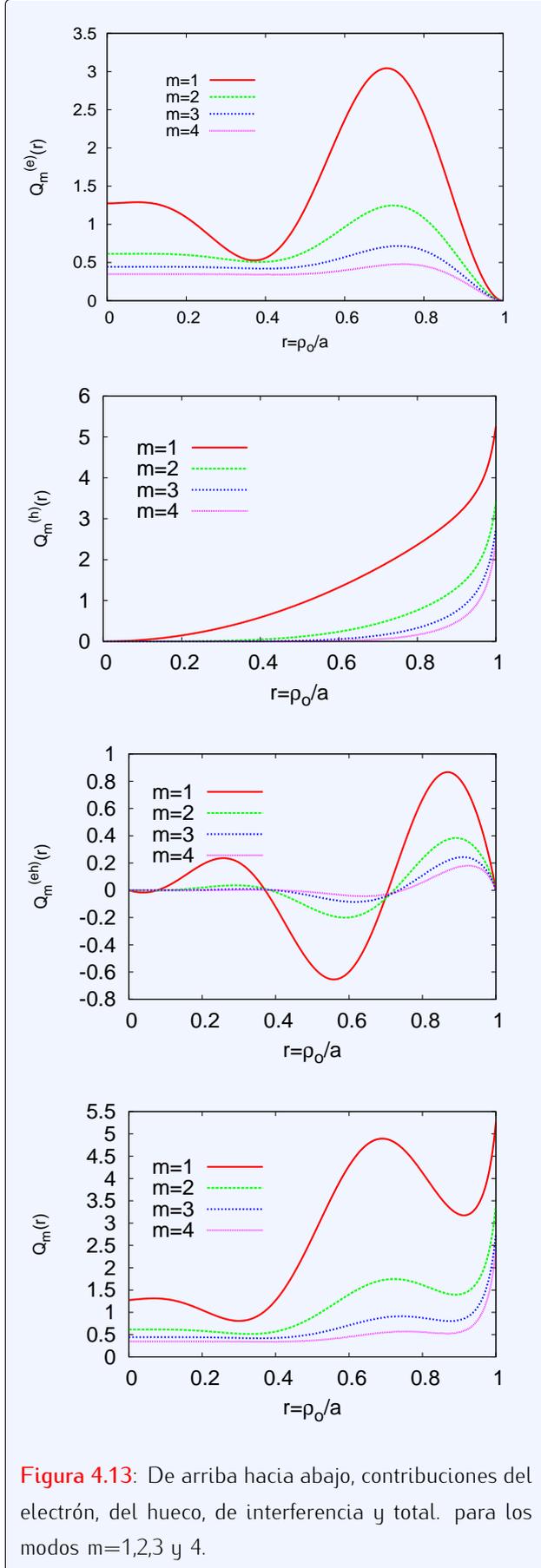


Figura 4.13: De arriba hacia abajo, contribuciones del electrón, del hueco, de interferencia y total. para los modos $m=1,2,3$ y 4 .

$\phi = \phi_0 = cte.$, en las ecuaciones 4.22, 4.23 y 4.24 y tenemos

$$f_m(k) = \lambda_{k,m} I_m[k(vt + \rho_0)] e^{i(kz+m\phi)}$$

$$f_m^{(h)}(k) = \lambda_{k,m} I_m[k\rho_0] e^{i(kz+m\phi)}$$

por lo que

$$\begin{aligned} X_{k,m}^{(s)} = & -\lambda_{k,m} e^{i(kz+m\phi)} \int_0^T I_m[k(vt + \rho_0)] e^{-i\omega t} dt \\ & + \lambda_{k,m} e^{i(kz+m\phi)} I_m[k\rho_0] \int_0^{T_h} e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (4.30)$$

con lo que hallamos:

$$\begin{aligned} |X_m^{(s)}(k)| = & \lambda_{k,m}^2 \left\{ (\mathcal{R}e[Z_m(k)])^2 + (\mathcal{I}m[Z_m(k)])^2 \right. \\ & + [I_m(k\rho_0)]^2 \sin^2(-\omega_m T_h/2) (2/\omega_m)^2 \\ & \left. - \frac{4}{\omega_m} I_m(k\rho_0) \mathcal{R}e[Z_m(k)] \right. \\ & \left. \times \sin\left(\frac{-\omega_m T_h}{2}\right) \cos\left(\frac{\omega_m T_h}{2}\right) \right\} \end{aligned} \quad (4.31)$$

donde

$$\mathcal{R}e[Z_m(k)] = \int_0^T I_m[k(vt + \rho_0)] \cos(\omega_m t) dt$$

$$\mathcal{I}m[Z_m(k)] = \int_0^T I_m[k(vt + \rho_0)] \sin(\omega_m t) dt$$

Como en el caso de la subsección 4.3.3, la generación de plasmones esta constituida por los tres términos de la ecuación 4.26, que se pueden obtener integrando la ec. 4.31:

$$Q_m^{(e)} = \frac{L}{2\pi} \int \lambda_{k,m}^2 (\mathcal{R}e[Z_m(k)])^2 + (\mathcal{I}m[Z_m(k)])^2 dk \quad (4.32)$$

$$Q_m^{(h)} = \frac{L}{2\pi} \int \lambda_{k,m}^2 [I_m(k\rho_0)]^2 \sin^2(-\omega_m T_h/2) (2/\omega_m)^2 dk \quad (4.33)$$

y

$$\begin{aligned} Q_m^{(eh)} = & -\frac{L}{2\pi} \int \lambda_{k,m}^2 (4/\omega_m) I_m(k\rho_0) \mathcal{R}e[Z_m(k)] \\ & \times \sin(-\omega_m T_h/2) \cos(\omega_m T_h/2) dk \end{aligned} \quad (4.34)$$

En la figura 4.13 se ven las contribuciones de los términos de la ecuación 4.31. A diferencia del caso tratado en la subsección anterior, en la trayectoria radial, los términos del hueco y de interferencia son del orden del término electrónico y por lo tanto no se pueden despreciar. Este comportamiento que fue advertido en

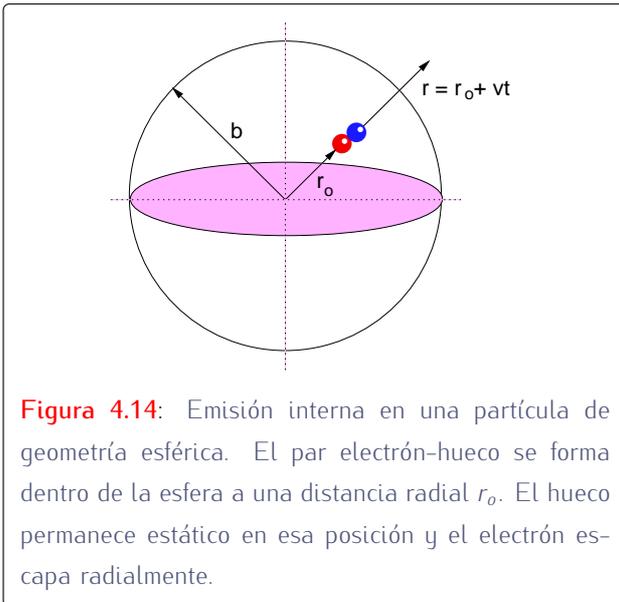


Figura 4.14: Emisión interna en una partícula de geometría esférica. El par electrón-hueco se forma dentro de la esfera a una distancia radial r_0 . El hueco permanece estático en esa posición y el electrón escapa radialmente.

trabajos previos^[56,76] es debido a la proximidad de la superficie.

El comportamiento mostrado en la primera de las figuras 4.13, que corresponde al electrón, es explicado en parte por un lado, por el hecho de que el electrón debe viajar un camino a través del material antes de alcanzar la superficie. Durante su viaje dentro del material, el tiempo para que el electrón pueda interactuar con el medio aumenta a medida que el par se crea más cerca del eje del cilindro (o sea más lejos de la superficie), y de esta forma el número de plasmones excitados aumenta. Por otro lado, la interacción superficie-electrón se vuelve más intensa cerca de la superficie.

La segunda de las figuras 4.13 muestra la contribución del hueco. Esta contribución aumenta continuamente a medida que nos aproximamos a la superficie, lo que refleja el hecho de que las contribuciones intrínsecas dependen fuertemente de la superficie^[48]. La tercera gráfica de 4.13 muestra el término de interferencia, que tiene un comportamiento oscilatorio, presentando contribuciones positivas o negativas según la ubicación del par electrón-hueco, lo que quiere decir que no siempre genera plasmones sino que en ciertas condiciones los absorbe del medio. Nótemos sin embargo, como lo muestra la cuarta gráfica de la figura 4.13, que de cualquier forma el número total de plasmones producidos es siem-

pre positivo.

4.4 Superficies esféricas

Las nanoestructuras esféricas son de gran importancia práctica ya que es una de las formas que muchas veces, solemos atribuirle a las nanopartículas obtenidas en el laboratorio^[77]. La figura 4.14 muestra el esquema del proceso que deseamos estudiar, pero primero debemos hallar los modos permitidos para esta geometría.

Como antes, en este caso, los modos electrostáticos de superficie se obtienen a partir de la ecuación de Laplace

$$\nabla^2 \phi_s = 0$$

que para una superficie esférica, nos da un potencial

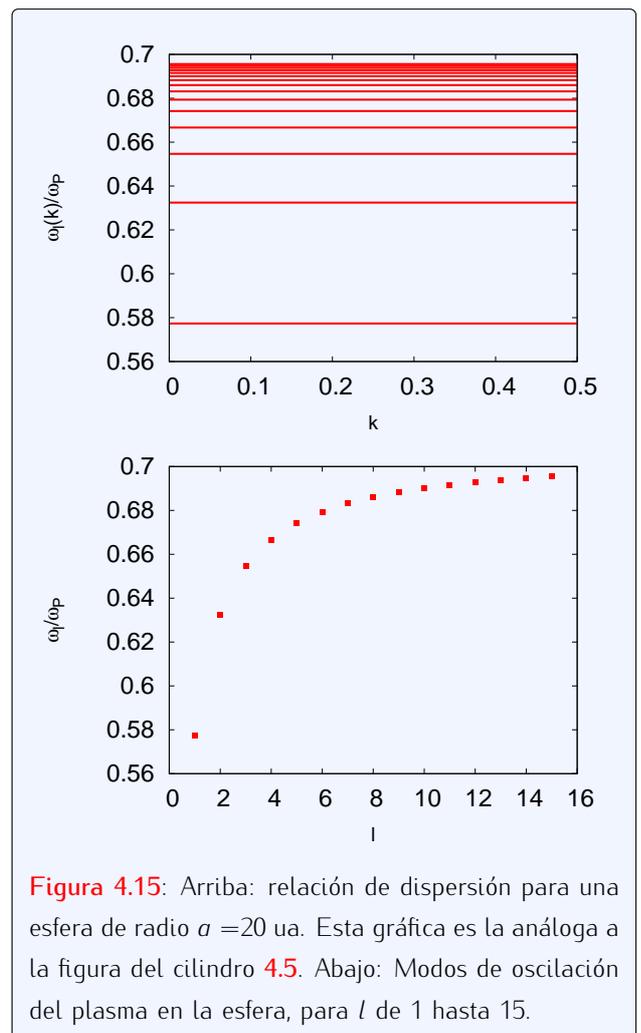
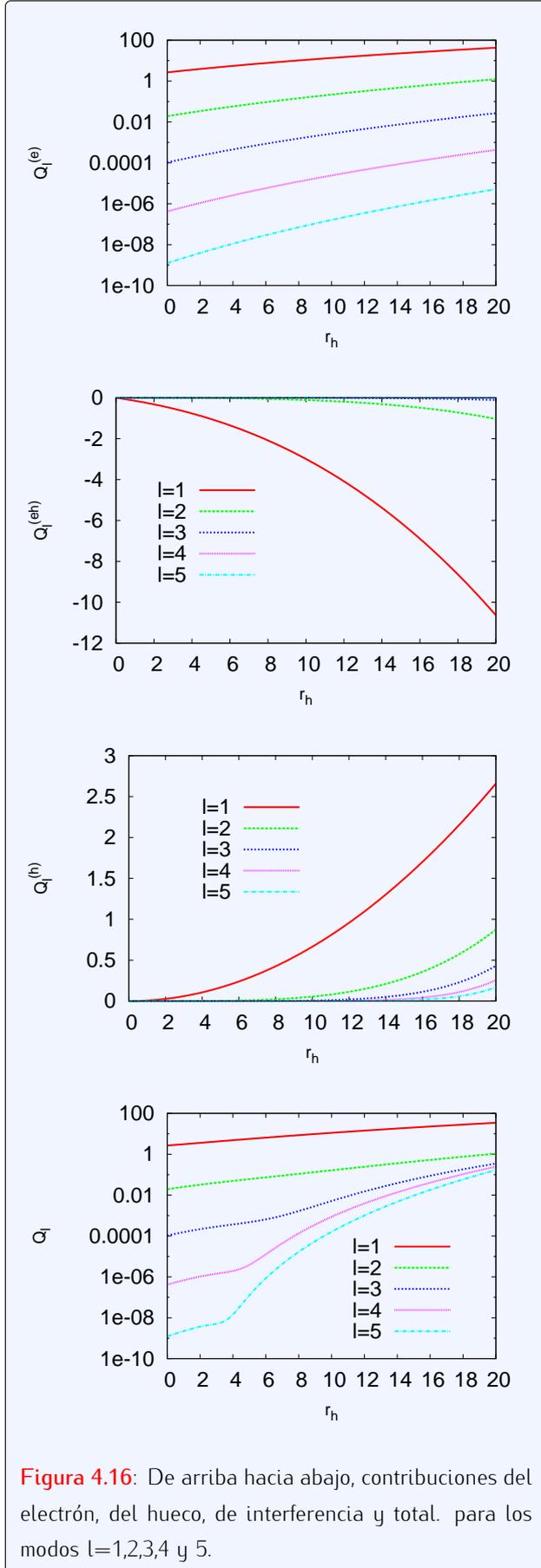


Figura 4.15: Arriba: relación de dispersión para una esfera de radio $a = 20$ ua. Esta gráfica es la análoga a la figura del cilindro 4.5. Abajo: Modos de oscilación del plasma en la esfera, para l de 1 hasta 15.



electrostático de la forma

$$\phi_s(r, \theta, \varphi) = A_l r^l + B_l \frac{1}{r^{l+1}} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

donde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ es el armónico esférico de modos m, l . Nuevamente aquí, los coeficientes A_l y B_l se obtienen a partir de las condiciones de contorno. Los modos que corresponden a esa solución nos dan la relación de dispersión:

$$\omega_s^2 = \omega_p^2 l(l+1)$$

donde l es el orden del polinomio de Legendre asociado.

Notemos en primer lugar que $l = 0$ no es un modo permitido ya que implica $\omega_s = 0$; y en segundo lugar que a diferencia de la estructuras cilíndricas, en las esféricas la relación de dispersión nos deja un valor de ω independiente del vector de onda \mathbf{k} [66,78]. La primera de las gráficas en la figura 4.15, que viene a ser la equivalente a la figura 4.5, pero para la geometría esférica, muestra este comportamiento. Como vemos, la relación toma la forma de rectas horizontales cada vez más juntas entre sí en torno a $\omega/\omega_p = 1/\sqrt{2}$ a medida que $l \rightarrow \infty$.

Por otro lado, en la segunda gráfica de la figura 4.15 apreciamos el comportamiento de ω_l para distintos valores de l , como se ve, a medida que $l \rightarrow \infty$, entonces $\omega_l/\omega_p \rightarrow 1/\sqrt{2}$, es decir se alcanza la relación obtenida por la ley de Drude, entre las frecuencias de los plasmones de volumen y los de superficie [56].

Nos interesa ahora hallar el número promedio de plasmones producidos. Esta vez el hamiltonenano de interacción tiene la forma siguiente:

$$H_I = -q_e Z \phi^{(e)} \Theta(t - t_0) + q_e Z \phi^{(h)} \Theta(t - t_0)$$

En este caso también tenemos dos términos en el potencial: uno debido al electrón y otro al hueco, y de acuerdo a 3.41 escribimos:

$$H_I = - \sum_l \left(f_l^{(e)} + f_l^{(h)} \right) (a_l + a_l^\dagger)$$

con

$$f_l^{(e)}(t) = q_e Z \Theta(t - t_0) F_l(\mathbf{R}_e(t))$$

$$f_l^{(h)}(t) = q_e Z \Theta(t - t_0) F_l(\mathbf{R}_h(t))$$

y usando la 3.14 y la 3.42, para $t_o = 0$:

$$X_l = \frac{1}{\hbar} \xi_l \int_0^T [-r^l P_l(\cos \theta) + r_h^l P_l(\cos \theta_h)] dt$$

y para nuestro caso

$$\begin{aligned} r &= r_o + vt \\ \theta &= \theta_o = \theta_h = 0 \\ r_h &= r_o \end{aligned}$$

por lo tanto, efectuando la integración indicada:

$$X_l = -\frac{1}{\hbar} \xi_l \frac{(r_o + vT)^{l+1}}{l+1} + \frac{1}{\hbar} \xi_l r_o^l T$$

Y como el tiempo que tarda el proyectil en salir de la esfera es $T = (b - r_o)/v$, obtenemos a partir de la ecuación 3.15 para la esfera, también una suma de tres términos:

$$Q_l = Q_l^{(e)} + Q_l^{(h)} + Q_l^{(eh)} \quad (4.35)$$

donde cada uno de esos términos son

$$Q_l^{(e)} = \left(\frac{\xi_l}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{r_o + vt}{l+1} \right)^{2(l+1)} \quad (4.36)$$

$$Q_l^{(h)} = \left(\frac{\xi_l}{\hbar} \right)^2 (r_o^l T)^2 \quad (4.37)$$

$$Q_l^{(eh)} = -\left(\frac{\xi_l}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{r_o + vt}{l+1} \right)^{l+1} (r_o^l T) \quad (4.38)$$

La figura 4.16 muestra los resultados obtenidos para una esfera de aluminio, de 20 u.a. de radio (~ 1 nm), para los modos permitidos $l = 1, 2, 3, \dots$; el valor absoluto de todas las contribuciones crece monótonamente, cuando la coordenada donde se produce el par electrón-hueco, se aproxima a la superficie. Vemos también que las contribuciones decaen fuertemente a medida que el número l aumenta, lo cual es más notable en la contribución del electrón $Q_l^{(e)}$.

Otro rasgo destacable es que el término de interferencia $Q_l^{(eh)}$ es superior en valor absoluto a $Q_l^{(h)}$. Notemos también que a medida que l aumenta, la contribución electrónica decae fuertemente volviéndose cada vez mucho menor que la contribución del hueco; al mismo tiempo la interferencia electrón-hueco se vuelve el *término dominante* en la producción de plasmones de

superficie. Esto se nota claramente en la última de las gráficas de la figura 4.16, que muestra como las curvas se van deformando a medida que crece l . En efecto, aquí tampoco se puede hacer la distinción entre términos intrínsecos y extrínsecos

En resumen, hemos estudiado la emisión electrónica que da origen a la generación de plasmones en nanoestructuras de forma cilíndrica y esférica, bajo los formalismos *semi-clásico* y *hamiltoniano*, en ambos casos usando un *modelo dieléctrico* de la materia. Esto quiere decir que el comportamiento o *respuesta* eléctrica del material está regida por la *función dieléctrica* $\epsilon(\omega)$. Con ese modelo hemos llegado a la conclusión de que en algunos casos, el comportamiento obtenido para nanoestructuras difiere del que se obtiene para cuerpos macroscópicos. Esto es muy importante dado que nos obliga a tener cuidado al aplicar los métodos existentes a nanoestructuras.

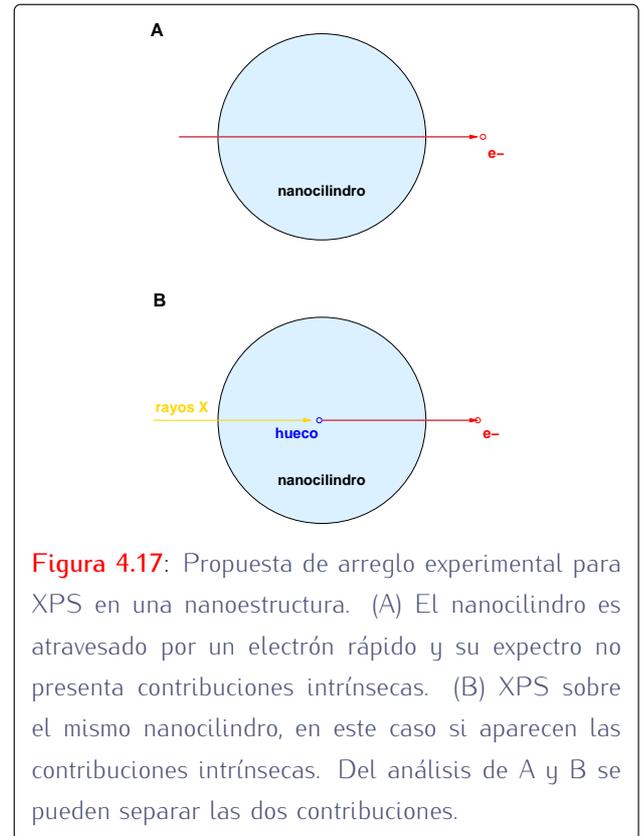


Figura 4.17: Propuesta de arreglo experimental para XPS en una nanoestructura. (A) El nanocilindro es atravesado por un electrón rápido y su espectro no presenta contribuciones intrínsecas. (B) XPS sobre el mismo nanocilindro, en este caso si aparecen las contribuciones intrínsecas. Del análisis de A y B se pueden separar las dos contribuciones.

En la figura 4.17 mostramos una propuesta para estudiar una nanoestructura cilíndrica usando EELS y XPS;

algo muy parecido a lo que mencionamos al principio de este capítulo^[64,65]. En (A) el cilindro es analizado por un haz de electrones energéticos que lo atraviesan; como no se producen huecos en el interior del cilindro, el espectro obtenido al recolectar los electrones, solo contiene contribuciones debido a la interacción con los electrones de la banda de conducción. En (B), el mismo nanocilindro es ahora sometido a un haz de rayos X, produciéndose un par electrón-hueco, y el fotoelectrón registrado luego, contiene información de las contribuciones tanto del hueco, del electrón como de interferencia entre ambos. Controlando las trayectorias de los haces en A y B, en principio, es posible hacer una separación de los procesos debido al electrón y debido al hueco.

4.5 Presentaciones en congresos y publicaciones

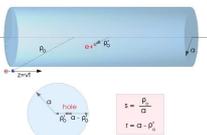
Los siguientes trabajos, relacionados con el contenido de este capítulo fueron presentados en conferencias, publicados o aceptados para publicación:

- ◆ **Electron emission from nanostructures**
J.A. García Gallardo, J.L. Gervasoni, and L. Kövér,
IUVSTA 2008. Caparica, Portugal.

ELECTRON EMISSION FROM NANOSTRUCTURES
J. García Gallardo, J.L. Gervasoni, L. Kövér
Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro (CNEA), Av. Bustillo 9700, cp. 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina
*also member of the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), Argentina
†Institute of Nuclear Research of the HAS (MTA RMKI), H-2610, Bem ter. H-2626 Debrecen, Hungary

Abstract
In this work we investigate in detail the effects due to the interaction between an electron and a stationary positive hole in the neighborhood of a nanostructured surface. In particular we study the hole-positron thermal rates at the nanostructured cylindrical or spherical geometries. Based on this information the possibility of surface and bulk plasmon excitations and consequently the energy loss of the incoming electron. We used an simple nanostructured system of Au and Ag, having strong plasmon peak in their electron energy loss spectra. We also study energy loss spectra of copper nanostructures using analytical formalism. The method described here is useful for studying plasmon excitation in nanostructures and understanding the electron spectra excited from these nanostructures (different from those of the same bulk material).

1. Introduction
The presence of a hole or electron vacancy (deficiency) affects considerably the process of plasmon generation in nanostructures. Now we will analyze the excitation of surface plasmons in an cylinder or hole, induced by an electron moving parallel to the axis of the cylinder (hole). In the presence of a hole in the material (see Fig. 1), however, in a realistic way, without assuming that the electron-hole pair has occurred suddenly.



2. Surface modes
The volume and surface plasmons were studied earlier extensively in the case of planar surfaces, making possible to use the image charge method. According to the classical formulation (Chelgoveri, 1993), the average number of surface plasmons excited when an electron passes with a velocity v parallel to the cylinder axis is:

$$Q_m^{(0)} = \frac{1}{\hbar \omega_m} \left| \frac{Z e \omega_m}{V} \int V_1(\omega) V_2(\omega) (K_0(K_1 \rho)) d\rho \right|^2 \quad (1)$$

where $K_1 = \frac{\omega_m}{v}$, $K_0 = \frac{\omega_m}{c}$, $V = \pi R_0^2 L$, and ρ is the order of the Bessel Modified functions of first and second kind, J_m, Y_m .

3. Hole on material
In addition, the hole is another source of plasmon excitation (3), such a contribution must be added to $Q_m^{(0)}$ (eq. 1), due that the electron sees (via the plasmon field) the ion (see, Figure 2):

$$Q_m^{(0)} = \frac{e^2}{4\pi \hbar \omega_m \alpha(\Gamma - \rho_0)} \left[1 - \exp(-2k_0(\Gamma - \rho_0)) \right]$$

4. Conclusions
As can be seen in figures 2 y 3, the contribution to the surface plasmon excitation, depends strongly on the distance between hole and surface.

5. References
(1) N.R. Arista, M.A. Fuentes, *Phys. Rev. B*, **63**, 155401 (2001)
(2) J.L. Gervasoni, N.R. Arista, *Phys. Rev. B*, **78**, 235302 (2008)
(3) J.L. Gervasoni, N.R. Arista, *Surf. Sci.*, **260** (1992) 329

- ◆ **Electron emission near nanocylinders of Al**
J.L. Gervasoni, J.A. García Gallardo and L. Kövér,
Journal of Physics: Conference Series, **194** (2009) 1132006.
- ◆ **External electron emission near nanocylinders**
J.A. García Gallardo, J.L. gervasoni, and L. Kövér,
Vacuum, **84** (2010) 258.
- ◆ **Surface plasmons excited by an electron-hole pair in nanocylinders**
J.A. García Gallardo, J.L. Gervasoni, and L. Kövér,
NanoSMAT 2010. Reims, France.

SURFACE PLASMONS EXCITED BY AN ELECTRON-HOLE PAIR IN NANOCYLINDERS
J.A. García Gallardo, J.L. Gervasoni, and L. Kövér
Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro (CNEA), Av. Bustillo 9700, cp. 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina
*also member of the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), Argentina
†Institute of Nuclear Research of the HAS (MTA RMKI), H-2610, Bem ter. H-2626 Debrecen, Hungary

Abstract
The plasmon excitation in nanostructures is a very important issue in many fields of nanotechnology. There are in the theoretical study of plasmon generation in nanocylinders. In the framework of a quantum-mechanical model we study the effect of the excitation of surface plasmons in nanocylinders by a sudden creation of an electron-hole pair. The electron and the hole travel independently with respect to the nanostructure. The average number of surface plasmons excited by the interaction of the pair, and the position of the hole, are considered for the excitation of the plasmon field.

1. Introduction
The excitation of surface and bulk plasmons by electron-hole pairs is a very important field of research with many applications. In particular, theoretical analysis of surface and volume plasmons of noble metal nanostructures. In this work we study the excitation of surface plasmons in nanocylinders by an electron-hole pair. The electron and the hole travel independently with respect to the nanostructure. The average number of surface plasmons excited by the interaction of the pair, and the position of the hole, are considered for the excitation of the plasmon field.

2. Theoretical description
According to the quantum-mechanical model developed previously [1], the interaction between the hole and the electron and the excitation of surface plasmons in nanocylinders is described by the following equations:

$$\nabla^2 \psi = -k^2 \psi \quad (1)$$

$$\psi = \sum_{m=0}^{\infty} \left[A_m J_m(k_1 \rho) + B_m Y_m(k_1 \rho) \right] \cos(m\phi) \quad (2)$$

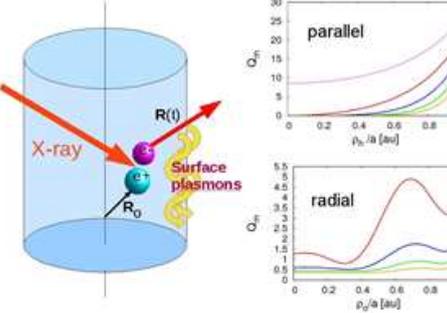
where $k_1 = \frac{\omega}{v}$, $k_0 = \frac{\omega}{c}$, ρ is the order of the Bessel Modified functions of first and second kind, J_m, Y_m .

3. Results
The average number of surface plasmons excited by the interaction of the pair, and the position of the hole, are considered for the excitation of the plasmon field.

4. Conclusion
The average number of surface plasmons excited by the interaction of the pair, and the position of the hole, are considered for the excitation of the plasmon field.

References
(1) J.L. Gervasoni, N.R. Arista, *Phys. Rev. B*, **78**, 235302 (2008)
(2) J.L. Gervasoni, N.R. Arista, *Surf. Sci.*, **260** (1992) 329

- ◆ **Surface plasmon excitations in cylindrical nanorods by electron-hole pair creation**
J.A. García Gallardo, J.L. Gervasoni, and L. Kövér,
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (en prensa), Vol. 12 (2012) doi:10.1166/jnn.2012.6765.

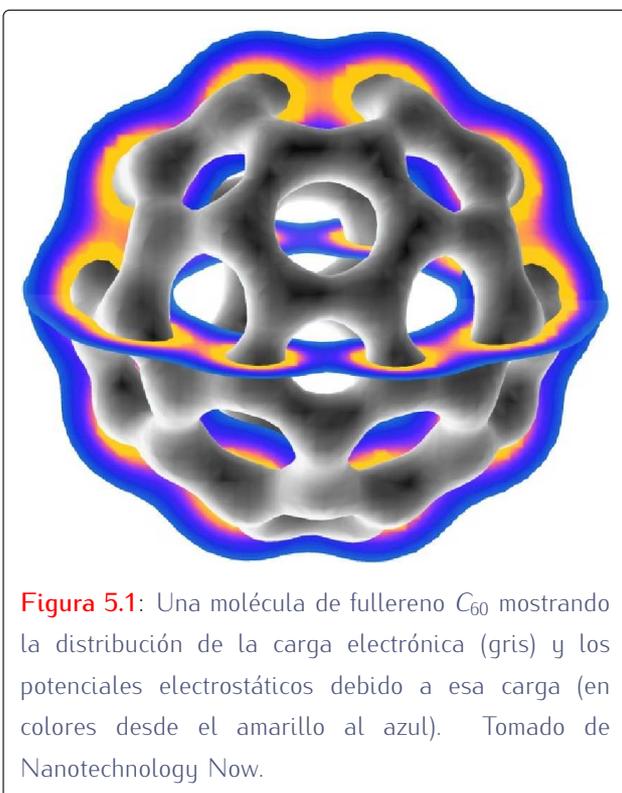


parallel

radial

5

Un modelo para la relación de dispersión en nanoestructuras



5.1 Motivación

En capítulos anteriores, vimos como resolver el problema de encontrar la cantidad de plasmones producidos en un medio material al ser atravesado por una partícula cargada. Al resolver las ecuaciones electrostáticas, tanto en el formalismo semiclásico como en el hamiltoniano, es preciso tener en cuenta la función dieléctrica ϵ , que aparece al aplicar condiciones de contorno como las

ecuaciones 3.39 y 3.40. Esto constituye la esencia del modelo dieléctrico; todas las propiedades eléctricas del material están contenidas en la función $\epsilon(\omega, k)$. En el capítulo 4 por ejemplo, empleamos ϵ en la aproximación de *polo de plasmones*. Pero, resulta que tal función, como se deduce de la ecuación 2.3^[79], constituye una propiedad macroscópica, esto es, no tiene en cuenta los *campos locales* debido a la no homogeneidad del material, resultado de las variaciones de la densidad electrónica y de su interacción con la red iónica; algo que ya fue advertido con anterioridad para esta función dieléctrica^[80-82]. Consideraciones similares fueron hechas también para la función dieléctrica de Lindhard^[83-85], aunque en este último caso se hicieron algunas extensiones del modelo RPA, para incorporar campos locales^[84,86-89].

La figura 5.1 muestra una molécula de fullereno. Esta molécula es una de las nanoestructuras mas famosas, y de las mas estudiadas en la actualidad^[11]. En ella mostramos, en gris, la densidad debida a la carga electrónica, y en colores que van del amarillo al azul, el potencial electrostático debido a esa distribución de cargas; el amarillo indica zona de alto potencial, el naranja indica un potencial intermedio, el rojo menos, etc, y así hasta llegar al azul que representa el más bajo. Observando la parte gris, vemos que en una nanoestructura la distribución de carga electrónica puede variar mucho de un punto a otro, y describirla mediante propiedades

macroscópicas puede carecer de sentido. El caso del fullereno es muy gráfico pero no es el único; los nanotubos de carbono, son otras de las estructuras frecuentemente estudiadas para conocer, por ejemplo la pérdida de energía de partículas cargadas que las atraviesan^[90,91].

En este contexto, sin embargo, hace ya casi medio siglo, una serie de teoremas postulados por P. Hohenberg, W. Kohn y L. Sham.^[92,93] demostraron que las propiedades de un sistema microscópico pueden expresarse en términos de la densidad de carga electrónica, sin que necesariamente se pierda información. Esos teoremas, que dieron origen a la poderosa *teoría de la densidad funcional*^[94–98], nos permiten ahora desarrollar un modelo en el que las características del nanosistema estén expresadas en función de la densidad local en lugar de la función dieléctrica macroscópica $\epsilon(\omega)$.

En este capítulo desarrollamos un modelo para estudiar las oscilaciones colectivas del gas de electrones que se basa en considerar la densidad local de carga. Como primer resultado obtendremos una expresión aproximada para la relación de dispersión de una nanoestructura cualquiera. Finalmente utilizaremos este modelo para hallar la relación de dispersión de un nano-anillo de aluminio.

5.2 Modelo teórico

En este caso el hamiltoniano por unidad de volumen adquiere la forma^[7]:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu,\nu} \frac{\rho_o^{(m)}}{2} \Upsilon_\mu \Upsilon_\nu + \frac{\alpha}{2} \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \frac{\partial R_\nu}{\partial x_\nu} + \mathcal{V}(\mathbf{x}) \quad (5.1)$$

donde

$$\Pi_\mu = \Upsilon_\mu \rho_o^{(m)}(\mathbf{x})$$

y $\rho_o^{(m)}(\mathbf{x})$ es la densidad (de masa) del sistema, α es como antes, el factor de elasticidad y la energía potencial electrostática $\mathcal{V}(\mathbf{x})$ viene dada por

$$\mathcal{V}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \phi(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) \quad (5.2)$$

Suponemos que la densidad de carga iónica permanece estática y que el sistema efectúa pequeñas oscilaciones:

$$\delta\rho = -\rho_o^- \Delta(\mathbf{x})$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) &= \delta\rho + [\rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x})] \\ &= \rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x}) [1 + \Delta(\mathbf{x})] \end{aligned} \quad (5.3)$$

y como

$$\Delta(\mathbf{x}) = \sum_{\mu} \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu}$$

tenemos

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x}) \left[1 + \sum_{\mu} \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \right] \quad (5.4)$$

Como lo que estudiamos son oscilaciones colectivas, conviene trabajar en el espacio de los momentos, para lo cual escribimos:

$$\Upsilon_\mu(\mathbf{x}) = \sum_k V_k^\mu e^{-ik \cdot \mathbf{x}} \quad (5.5)$$

$$R_\mu(\mathbf{x}) = \sum_k Q_k^\mu e^{ik \cdot \mathbf{x}}$$

Entonces, teniendo en cuenta que las ondas de plasma son longitudinales (o sea $Q_k \parallel \mathbf{k}$), la ecuación 5.4 se convierte en

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_k \left\{ [\rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x})] \frac{e^{-ik \cdot \mathbf{x}}}{N} - ik Q_k \rho_o^-(\mathbf{x}) \right\} \quad (5.6)$$

donde $N = \sum_k 1$.

Por otro lado

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{x}) &= \sum_k \phi_k e^{ik \cdot \mathbf{x}} \\ \Rightarrow \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{x}) = \sum_k (-k^2) \phi_k e^{ik \cdot \mathbf{x}}$$

y como también

$$\nabla^2(\mathbf{x}) = -4\pi\rho(\mathbf{x})$$

resulta

$$4\pi\rho(\mathbf{x}) = \sum_k \phi_k k^2 e^{ik \cdot \mathbf{x}} \quad (5.8)$$

Y reemplazando $\rho(\mathbf{x})$ en 5.8 por su valor dado en 5.6, despejamos ϕ_k :

$$\phi_k = \frac{4\pi}{k^2} \left\{ [\rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x})] \frac{e^{-ik \cdot \mathbf{x}}}{N} - ik Q_k \rho_o^-(\mathbf{x}) \right\}$$

expresión que junto con 5.7 y 5.6 nos permiten escribir con el factor la ecuación 5.2:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\mathbf{x}) &= \left(\frac{1}{2} \sum_k \phi_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \right) \rho(\mathbf{x}) \\ &= 2\pi \sum_k \left(\frac{1}{k^2 N} \right) [\rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x})]^2 \\ &\quad - 2\pi \sum_{k,k'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} Q_k Q_{k'} \\ &\quad - 2\pi i \sum_k Q_k \rho_o^-(\mathbf{x}) [\rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x})] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \\ &\quad \times \left(\frac{1}{k} + k \sum_q \frac{1}{qN} \right) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Y ahora, teniendo en cuenta 5.5 y 5.9 reescribimos la ec. 5.1:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{k,k'} V_k V_{k'} \chi(k, k') - \frac{1}{2} \sum_{k,k'} Q_k Q_{k'} k k' \delta_{k,-k'} \\ &\quad - 2\pi \sum_{k,k'} Q_k Q_{k'} \xi(k, k') - 2\pi i \sum_k Q_k v(k) + \epsilon_o \end{aligned} \quad (5.10)$$

con

$$\chi(k, k') = \int \rho_o^{(m)}(\mathbf{x}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{x} \quad (5.11)$$

$$\xi(k, k') = \frac{k'}{k} \int [\rho_o^-(\mathbf{x})]^2 e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{x} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} v(k) &= \left(\frac{1}{k} + k \frac{\mathfrak{H}_N^{(2)}}{N} \right) \\ &\quad \times \int \rho_o^-(\mathbf{x}) [\rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x})] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{x} \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\epsilon_o = 2\pi \frac{\mathfrak{H}_N^{(2)}}{N} \int [\rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x})] d^3\mathbf{x} \quad (5.14)$$

donde $\mathfrak{H}_N^{(2)}$ es número armónico de orden N de 2, definido por:

$$\mathfrak{H}_N^{(2)} = \sum_k^N \frac{1}{k^2}$$

Los términos primero y tercero de la ecuación 5.10 se pueden separar

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{k,k'} V_k V_{k'} \chi(k, k') &= \frac{1}{2} \sum_{k,-k} V_k V_{-k} \chi(k, -k) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{k,k',k' \neq -k} V_k V_{k'} \chi(k, k') \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$\chi(k, -k) = \int \rho_o^{(m)}(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}$$

y

$$\begin{aligned} 2\pi \sum_{k,k'} Q_k Q_{k'} \xi(k, k') &= 2\pi \sum_{k,-k} Q_k Q_{-k} \xi(k, -k) \\ &\quad + 2\pi \sum_{k,k',k' \neq -k} Q_k Q_{k'} \xi(k, k') \end{aligned} \quad (5.16)$$

con

$$\xi(k, -k) = \int [\rho_o^-(\mathbf{x})]^2 d^3\mathbf{x}$$

lo que nos permite escribir el hamiltoniano de la ecuación 5.10 como la suma de dos términos:

$$H = H_o + H_I$$

donde

$$\begin{aligned} H_o &= \frac{1}{2} \sum_k V_k V_{-k} \mu + \left[4\pi \int [\rho_o^-(\mathbf{x})]^2 d^3\mathbf{x} + \alpha k^2 \right] Q_k Q_{k'} \\ &\quad + \epsilon_o \end{aligned} \quad (5.17)$$

y

$$H_I = \sum_{k,k',k' \neq -k} \left\{ \frac{1}{2} P_k P_{k'} \chi(k, k') - 2\pi Q_k Q_{k'} \xi(k, k') \right\}$$

con

$$\mu = \int \rho_o^{(m)}(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \quad (5.18)$$

La expresión 5.17 nos indica que H_o representa un oscilador armónico^[7,54,55]; y de la misma obtenemos la relación de dispersión $\omega(k)$:

$$\omega_k^2 = \left\{ 4\pi \int [\rho_o^-(\mathbf{x})]^2 d^3\mathbf{x} + \alpha k^2 \right\} \mu^{-1} \quad (5.19)$$

Ahora aplicamos la segunda cuantización, definiendo los operadores V_k y Q_k de la forma:

$$V_k = i \sqrt{\frac{\omega_k}{2\mu}} (a_k^\dagger + a_{-k})$$

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{2\omega_k \mu}} (a_k + a_{-k}^\dagger)$$

donde a_k^\dagger y a_k son los operadores creación y absorción de plasmones del modo k , respectivamente. Con lo cual H_0 ahora queda:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum \omega_k \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right) + \epsilon_0$$

expresión que como sabemos, representa al oscilador armónico.

Entonces, con estos operadores, H_I se expresa:

$$\begin{aligned} H_I = & -\frac{1}{4\mu} \sum_{k,k',k' \neq -k} \sqrt{\omega_k \omega_{k'}} \chi(k, k') \\ & \times \left(a_k^\dagger a_{k'}^\dagger - a_k^\dagger a_{-k'} - a_{-k} a_{k'}^\dagger + a_{-k} a_{-k'} \right) \\ & -\frac{\pi}{\mu} \sum_{k,k',k' \neq -k} \frac{1}{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} \xi(k, k') \\ & \times \left(a_k a_{k'} + a_k a_{-k'}^\dagger + a_{-k}^\dagger a_{k'} + a_{-k}^\dagger a_{-k'}^\dagger \right) \\ & -\frac{2\pi i}{\sqrt{2\omega_k \mu}} \sum_k \left(a_k + a_{-k}^\dagger \right) v(k) \end{aligned} \quad (5.20)$$

Los dos primeros términos en la ecuación 5.20 son una colección de elementos extradiagonales en la matriz del hamiltoniano y el tercero parece ser un término de *dispersión* muy similar al de la perturbación entre electrones que se comportan cuánticamente frente a un campo de plasmones^[27]; solo que en este caso, el origen de la dispersión parece ser el potencial de interacción entre el ion y los electrones.

Si quisieramos resolver de forma exacta el hamiltoniano completo deberíamos buscar una forma de diagonalizarlo. Una manera sería por ejemplo, hallar una transformación canónica de los operadores a y a^\dagger a otros operadores que conviertan el hamiltoniano completo a una forma diagonal. Sin embargo, dada la forma densa que presenta el término de interacción H_I , la tarea de diagonalizar H puede volverse muy tortuosa. Hay que destacar que a pesar de esta dificultad el hamiltoniano total sigue siendo de *un solo cuerpo*. Otra manera de resolver el problema puede ser recurrir a la teoría de perturbaciones, tomando H_I como término perturbativo, camino que no seguiremos aquí; en cambio aplicaremos el modelo a un sistema sencillo donde las expresiones se simplifiquen de modo que podamos obtener alguna información relevante.

5.3 Plasmones en un arreglo unidimensional

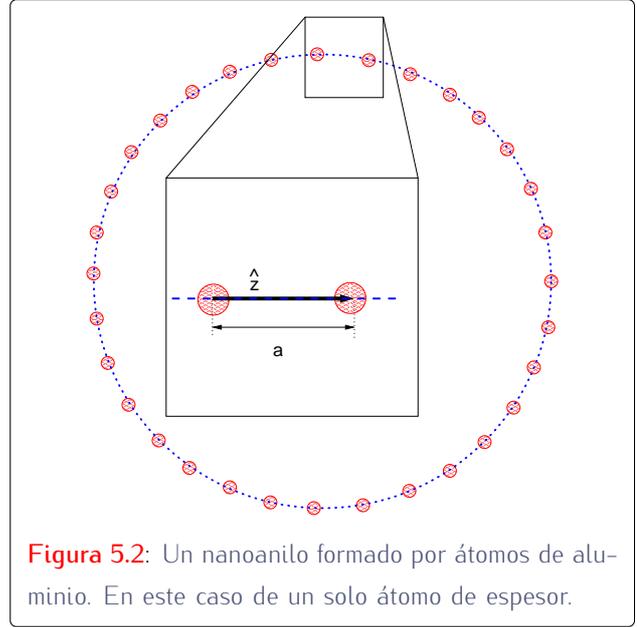


Figura 5.2: Un nanoanillo formado por átomos de aluminio. En este caso de un solo átomo de espesor.

En capítulos anteriores al estudiar la generación de plasmones en nanoestructuras, reconocíamos en el sólido dos cualidades bien definidas: el volumen y la superficie, haciendo esa distinción hablábamos de plasmones de volumen al observar las oscilaciones del gas de electrones *dentro* del material, mientras que cuando nos referíamos a la superficie, hablábamos de plasmones de superficie. Esa distinción es muy conveniente cuando estudiamos sólidos macroscópicos en cuya estructura interna no son relevantes los átomos individuales como sí lo es la estructura en su totalidad, pero el caso de un objeto formado por un arreglo *lineal* de átomos, es diferente ya que resulta complicado definir una superficie en él. No podemos pues, en tal caso distinguir claramente plasmones de volumen de plasmones de superficie. Las oscilaciones del gas de electrones se mueven a lo largo de la única dimensión posible y conforman *plasmones lineales*.

Este tipo de plasmones han sido estudiados con el modelo teórico de *gas unidimensional de electrones*, conformando los llamados *plasmones unidimensionales*^[99,100]

y se observan también experimentalmente por ejemplo, en nanohilos metálicos de *escala atómica* mediante dispersión inelástica de haces de electrones lentos^[101]. Lamentablemente hay pocos estudios sobre este tipo de plasmones que, junto con los *bidimensionales*^[102], se estudian considerando gases de electrones de menos dimensiones que la de un sistema real. No hay que confundir los plasmones bidimensionales con los de superficie, ni considerar que todos los plasmones lineales son unidimensionales; ya que por ejemplo, los plasmones de superficie, si bien corresponden a un fenómeno superficial, son el resultado de una distribución de carga volumétrica en torno a la interfaz. Los plasmones unidimensionales son un tipo de plasmones que se pueden generar en un arreglo unidimensional, pero, en nuestro caso, la distribución de carga es tridimensional, así que no podemos afirmar que estemos tratando con plasmones unidimensionales, aunque la diferencia no está muy clara todavía^[101].

5.3.1 Nano-anillo de aluminio

La ventaja principal de la geometría anular proviene de su simetría y periodicidad; si pensamos en un arreglo de átomos a modo de *collar de perlas* iguales y equidistantes, cada átomo es completamente equivalente a cualquier otro, no hay bordes, ni extremos, además si la cantidad de átomos es lo suficientemente grande, localmente podemos desprejir la curvatura y el collar se parece a un arreglo lineal, como lo muestra la figura 5.2. Esto se traduce en simplicidad a la hora de aplicar nuestro modelo teórico.

Experimentalmente hablando, desde hace tiempo se obtienen nanoanillos de carbono^[103], pero también, más recientemente de óxido de zinc a partir de nanocintas a las que se les da curvatura mediante campos magnéticos^[104], de Zn_2SnO_4 a partir de un método de evaporación^[105], y también de aluminio, usando como *molde*, nanotubos de carbono^[106]. Estos nano-anillos no obstante, no son estables, ya que ni bien se separan del molde, se desarmen o forman un *zizgag*, debido a que esta forma minimiza la energía potencial de la cadena^[107] (ver figura 5.3).

Nuestro propósito es ahora aplicar el modelo al

nanoanillo de aluminio de un solo átomo de espesor, tomando como parámetros geométricos, valores experimentales reales^[106].

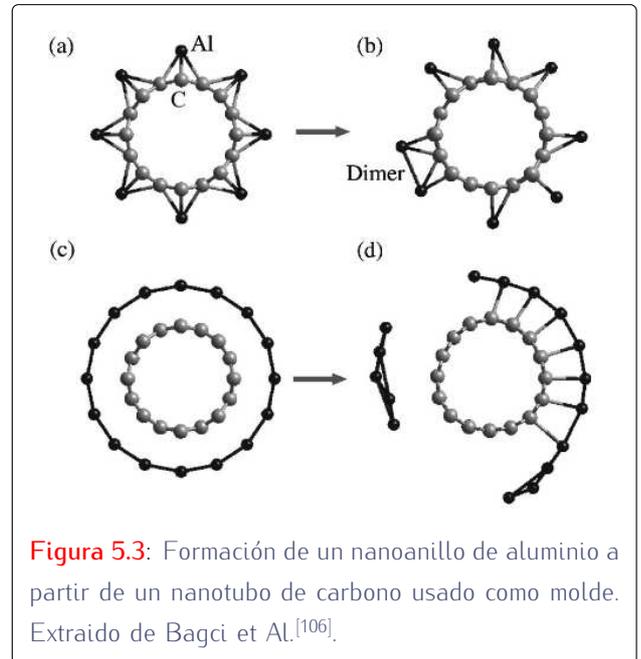


Figura 5.3: Formación de un nanoanillo de aluminio a partir de un nanotubo de carbono usado como molde. Extraído de Bagci et Al.^[106].

Entonces, esta geometría presenta una periodicidad que nos evita problemas de contorno, de modo que:

$$R_{\mu}(x + a) = R_{\mu}(x)$$

que de acuerdo con la segunda de las ecuaciones 5.5 nos da

$$\sum Q_k^{\mu} e^{ik \cdot x} = \sum Q_k^{\mu} e^{i(k \cdot x + k \cdot a)}$$

El vector a está en la dirección del eje que localmente coincide con el *hilo del collar*, que es la misma que la dirección de k ; la magnitud de a es la distancia que hay entre átomos y por lo tanto:

$$e^{ika} = 1$$

de lo que se desprende que los valores permitidos para k son

$$k = 2\pi n/a \quad (5.21)$$

con $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ y por lo tanto si ahora consideramos localmente el anillo es recto, la dirección de a coincide con el eje z :

$$a = a\hat{z}$$

La periodicidad del sistema tiene la ventaja adicional, que en lugar de integrar las expresiones 5.11, 5.12, 5.13 y 5.14 en todo el espacio ocupado por el anillo, basta con integrar en una *celda* o porción donde hay un solo átomo, y luego multiplicar por el número de átomos n_a :

$$\int_{\text{anillo}} \dots = n_a \int_{\text{celda}} \dots$$

El hamiltoniano no perturbado no cambia, pero la expresión 5.19 es ahora:

$$\omega_k^2 = \left\{ 4\pi \int [\rho_o^-(\mathbf{x})]^2 d^3\mathbf{x} + \alpha k^2 / n_a \right\} \mu^{-1} \quad (5.22)$$

y el termino perturbativo H_I , solo cambia su último término:

$$- 2\pi i n_a \sum_k (a_k + a_{-k}^\dagger) v(k)$$

en los otros términos el factor n_a que queda en el numerador se simplifica con el del denominador, que proviene de la integral de μ , dada por la ec. 5.18. De ahora en más, suprimiremos el subíndice *celda* y entenderemos que todas las integrales están restringidas a una celda.

Por otro lado, los factores χ , ξ y v de las ecuaciones 5.11, 5.12 y 5.13 son exponentes complejos de la forma $e^{i2\pi m z/a}$, donde m es un entero, y se pueden escribir en dos términos

$$e^{i2\pi m z/a} = i \sin\left(2\pi m \frac{z}{a}\right) + \cos\left(2\pi m \frac{z}{a}\right)$$

Sin embargo la densidad electrónica, como vemos en la figura 5.4, presenta el perfil de una función *par*, por lo tanto, la componente senoidal de esta expresión al ser integrada junto con potencias enteras de la densidad, se anula, dejando solo el coseno. Entonces, teniendo en cuenta la ec. 5.21, estos factores se convierten en:

$$\chi_{n,n'} = \int [\rho_o^{(m)}(\mathbf{x})] \cos\left[2\pi(n+n')\frac{z}{a}\right] d^3\mathbf{x} \quad (5.23)$$

$$\xi_{n,n'} = 2\pi \frac{n'}{n} \int [\rho_o^-(\mathbf{x})]^2 \cos\left[2\pi(n+n')\frac{z}{a}\right] d^3\mathbf{x} \quad (5.24)$$

$$v_n = \frac{\alpha n_a}{2\pi} \left(\frac{1}{n} + \frac{n \mathfrak{J}_N^{(2)}}{N} \right) \int \rho_o^-(x) (\rho_o^+(x) - \rho_o^-(x)) \times \cos\left[\frac{2\pi n z}{a}\right] d^3\mathbf{x} \quad (5.25)$$

que junto con la expresión 5.20 nos permite escribir H_I de la siguiente forma

$$H_I = l_1 \left(a_k^\dagger a_{k'}^\dagger - a_k^\dagger a_{-k'} - a_{-k} a_{k'}^\dagger + a_{-k} a_{-k'} \right) + l_2 \left(a_k a_{k'} + a_k a_{-k'}^\dagger + a_{-k}^\dagger a_{k'} + a_{-k}^\dagger a_{-k'}^\dagger \right) + i l_3 \left(a_k + a_{-k}^\dagger \right) v(k)$$

donde a los fines de cálculo, hemos separado los operadores de los *c-números* l_1 , l_2 e l_3 , que contienen toda la parte numérica del problema:

$$l_1(n, n') = -\frac{\sqrt{\omega_n \omega_{n'}}}{4\mu} \quad (5.26)$$

$$\times \int \rho_o^{(m)}(\mathbf{x}) \cos\left[2\pi(n+n')\frac{z}{a}\right] d^3\mathbf{x}$$

$$l_2(n, n') = -\frac{2\pi^2}{\mu \sqrt{\omega_n \omega_{n'}}} \frac{n'}{n} \quad (5.27)$$

$$\times \int (\rho_o^-(\mathbf{x}))^2 \cos\left[2\pi(n+n')\frac{z}{a}\right] d^3\mathbf{x}$$

$$l_3(n) = -\frac{\alpha n_a}{\sqrt{2\omega_n \mu n_a}} \left(\frac{1}{n} + n \frac{\mathfrak{J}_N^{(2)}}{N} \right) \quad (5.28)$$

$$\times \int \rho_o^-(\mathbf{x}) [\rho_o^+(\mathbf{x}) - \rho_o^-(\mathbf{x})] \cos\left[2\pi n \frac{z}{a}\right] d^3\mathbf{x}$$

Y a partir de la ec. 5.22 obtenemos los modos disponibles ω_n :

$$\omega_n^2 = \frac{4\pi \int [\rho_o^-(\mathbf{x})]^2 d^3\mathbf{x} + 4\pi^2 \alpha n^2 / a^2 n_a}{\int \rho_o^{(m)}(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}} \quad (5.29)$$

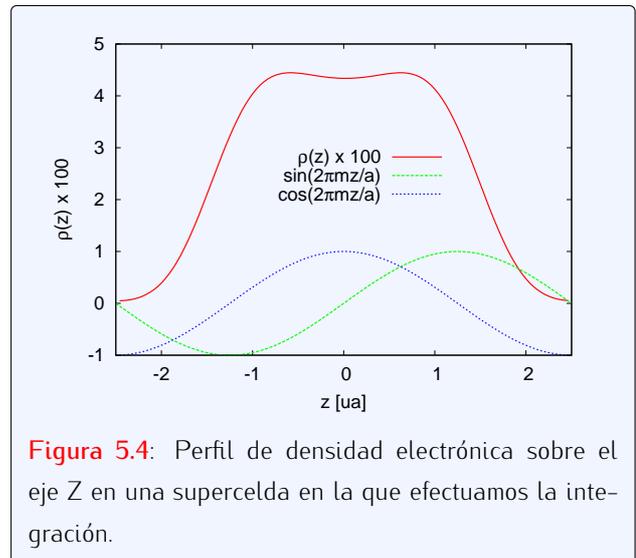


Figura 5.4: Perfil de densidad electrónica sobre el eje Z en una supercelda en la que efectuamos la integración.

Vemos que para hallar las frecuencias de oscilación del plasma en el nanoanillo, vamos a necesitar encontrar una aproximación al valor de la densidad de la carga electrónica ρ_o^- y de la densidad de masa $\rho_o^{(m)}$. Pero como se trata de dos propiedades de los mismos electrones, ambas están relacionadas

$$\frac{\rho_o^-(\mathbf{x})}{\rho_o^{(m)}(\mathbf{x})} = \frac{q_e}{m_e}$$

con la carga y la masa elemental.

La densidad de carga $\rho_o^+(\mathbf{x})$ en la ecuación 5.25, como ya lo dijimos, representa a los *carozos* atómicos. El átomo de aluminio posee trece electrones, de los que solo los $3s^2$ y $3p^1$ forman parte de la banda de conducción. El núcleo, de carga $+13q_e$ queda entonces apantallado por diez átomos, quedando el carozo con una carga neta de $+3q_e$. La cadena iónica que queda debajo de la nube atómica también puede sufrir variaciones de longitud, pero en todo caso serían muy pequeñas y las vamos a despreciar; de esta forma consideramos que los carozos iónicos son inmóviles y puntuales:

$$\rho_o^+(\mathbf{x}) = 3q_e \sum_j^{\text{anillo}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j)$$

donde \mathbf{x}_j es la coordenada de cada carozo. Desde luego, como nuestras integrales están restringidas a una sola celda, esta expresión se convierte en:

$$\rho_o^+(\mathbf{x}) = 3q_e \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_o) \quad (5.30)$$

donde \mathbf{x}_o es la coordenada del carozo de la celda.

Un asunto del que no hemos hablado aún pero que es importante, es la cantidad de modos N al cual se limitan las sumatorias de este capítulo, ya que no hemos puesto ninguna restricción. Pues bien, aplicamos el criterio de D. Pines para cuerpos macroscópicos, según el cual las sumatorias deben limitarse a un k tal que $k \ll k_c$ donde el valor *crítico* k_c viene dado por $k_c = \omega_p/v_F$, siendo v_F la velocidad de Fermi del sólido. La explicación de esta elección proviene del hecho de que valores mayores de k no corresponderían a modos colectivos, sino a colisiones individuales con los electrones de la banda de conducción^[27,108]. Desde luego, en este punto, tal criterio solo se puede aplicar de forma aproximada, hasta tanto

se calculen los valores numéricos de los modos. Hecha tal aclaración, escribimos esa expresión:

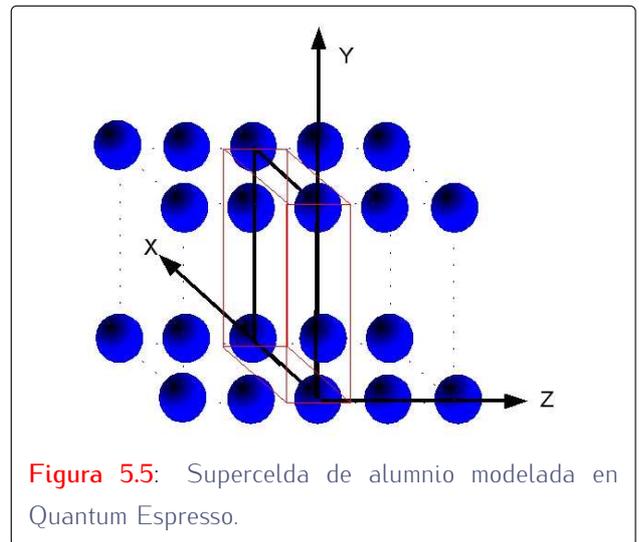
$$k_c = \frac{\omega_p m_e}{k_F \hbar}$$

que en unidades atómicas se reduce a $k_c = \omega_p/k_F$. Poniendo nuestros datos para el aluminio, $k_F = 0.92$ ua, $\omega_p = 15.3$, tendremos $k_c \approx 16.6$; o sea, el valor para n_c que proviene de la periodicidad de la geometría anular:

$$2\pi n_c/a \approx 16.6 \Rightarrow n_c \approx 13$$

donde hemos usado $a = 5$ ua. Por lo tanto, en principio, nuestras sumatorias deberán limitarse a algunos de los primeros modos, digamos $n = 0, \dots, 5$.

5.3.2 Cálculo de la densidad



El cálculo de la densidad de carga electrónica a partir de los orbitales atómicos incluso para un arreglo unidimensional de átomos reviste una complejidad excesiva e innecesaria ya que es posible aproximarla con técnicas computacionales como aquellas que implementan *densidad funcional*. En este trabajo calculamos la densidad electrónica usando el programa *Quantum Espresso*^[109]. Como dijimos, si tiene la suficiente cantidad de átomos, el anillo localmente se ve como una cadena lineal y esto es de gran utilidad, porque Quantum Espresso no permite anillos, si no solo estructuras periódicas, estas pueden ser celdas de cristales convencionales o de estructuras *no convencionales*, conocidas en la jerga de

QE como *superceldas* (*supercells*). Nuestra estrategia será la siguiente: en el fichero de entrada de QE, pediremos que calcule una supercelda ortogonal de base cuadrada formada por cuatro átomos de aluminio, separados entre sí por una distancia de 50 au. Esta celda se repite periódicamente en la dirección normal a esa base cuadrada con una separación entre átomo y átomo de 5 ua, distancia que es la que se espera que pueden estar separados los átomos en los nanohilos obtenidos experimentalmente^[106]. Es decir, con esta configuración tendremos 4 nanohilos separados entre sí por una distancia de 50 ua. distancia que elegimos ya que es suficiente para mantener la distribución electrónica de cada uno sin que interfieran los otros tres (ver figura 5.5).

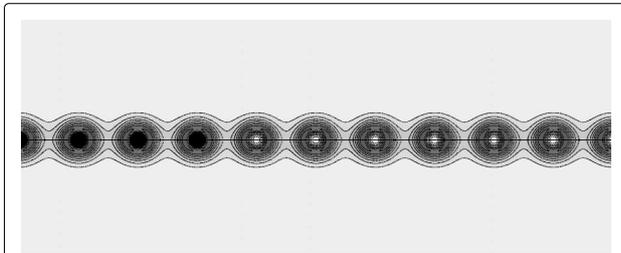


Figura 5.6: Esquema de la distribución de la densidad electrónica en un nanohilo de aluminio donde los átomos están separados por una distancia de $a = 5.0$ au.

Quantum Espresso cuenta con la herramienta `pw.x` que con las especificaciones de entrada dadas nos produce una matriz tridimensional con valores de la densidad. Las dimensiones de la matriz, indican el grado de refinamiento del cálculo y se define también en las especificaciones de entrada. Desde luego, mientras mayores sean las dimensiones de la matriz, mayor será el tiempo de cómputo^[110].

La figura 5.6 muestra la densidad electrónica en un segmento del nanohilo, obtenida con Quantum Espresso. Las zonas más oscuras indican mayor densidad. Los círculos oscuros en el centro de los cuatro primeros átomos muestran la ubicación del carozo iónico.

La matriz con la densidad es la entrada de otro programa (ver apéndice A) que permite calcular

numéricamente las integrales de la densidad electrónica. El algoritmo que usamos acá para integrar la densidad, es una variante tridimensional del algoritmo *del rectángulo*, y consiste en considerar la matriz `rho` (de tres dimensiones) dividida en *cubitos*, en cuyos vértices están los nodos con los valores de la densidad. De esta manera, a cada cubito de volumen $dx \ dy \ dz$ se le asigna una densidad que es el promedio de sus ocho vértices:

$$\begin{aligned} \text{rhom} = [& \text{rho}(i \ , \ j \ , \ k \) \\ & + \text{rho}(i+1, j \ , \ k \) \\ & + \text{rho}(i \ , \ j+1, k \) \\ & + \text{rho}(i \ , \ j \ , \ k+1) \\ & + \text{rho}(i+1, j+1, k \) \\ & + \text{rho}(i+1, j \ , \ k+1) \\ & + \text{rho}(i+1, j \ , \ k+1) \\ & + \text{rho}(i+1, j+1, k+1)]/8 \end{aligned}$$

De esta forma, el elemento *diferencial* de carga viene dado por

$$dq = \text{rhom} * dx * dy * dz$$

Hay que mencionar que cabe esperar que en las regiones alejadas de los nanohilos que componen la celda, la densidad se aproxime suavemente a cero; después de todo, elegimos el tamaño y la forma de celda por ese motivo. Pero, al analizar los valores numéricos de la densidad, observamos que no es así, oscilando entre valores positivos y negativos. Esto es un error de precisión de Quantum Espresso y se debe a que el programa `pw.x` descompone los autoestados electrónicos en

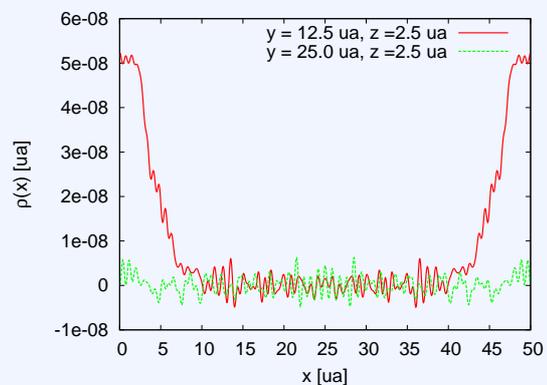


Figura 5.7: Oscilaciones en la densidad electrónica en zonas donde debería anularse suavemente.

ondas planas, que no se compensan completamente en la región de bajas densidades^[111]. La figura 5.7 muestra esta situación en dos coordenadas proximas al centro de la supercelda, donde se supone que la densidad se anula de forma suave. Solucionamos el inconveniente descartando los valores negativos, sin embargo este es un punto débil de la precisión del método.

Por una cuestión de conveniencia práctica, expresamos las magnitudes en unidades atómicas. El valor de la integral de la densidad electrónica

$$q = \int \rho_o^-(\mathbf{x}) dx dy dz$$

nos sirve como mecanismo de control, ya que, para cada *celda unidad* debe valer aproximadamente 3 [ua], que es el valor de la carga de los electrones libres en una celda de un átomo de aluminio. Nosotros obtenemos el valor aproximado $q = 2.95$ ua., para una celda formada por $1200 \times 1200 \times 120$ *cubitos* o elementos de integración.

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para la matriz $1200 \times 1200 \times 120$, que se corresponde con nuestra celda y $n_o = 16$ átomos. En esa tabla vemos que el valor obtenido para la frecuencia del plasma (segunda columna) es $\omega_o = 12.8eV$, que está justo entre los valores de $\omega_p = 15.3eV$ y $\omega_s = 11.1eV$ para el aluminio. Como vemos, el término en n^2 no hace una contribución significativa a los sucesivos valores de ω_n .

| n | ω_n [au] | ω_n [eV] | $I_3(n)$ |
|-----|-----------------|-----------------|----------|
| 0 | 0.4736686 | 12.84116 | - |
| 1 | 0.4736686 | 12.84116 | 1.91614 |
| 2 | 0.4736686 | 12.84116 | 0.77654 |
| 3 | 0.4736687 | 12.84116 | 1.27174 |
| 4 | 0.4736687 | 12.84116 | 1.77312 |
| 5 | 0.4736687 | 12.84116 | 2.27869 |

Tabla 1: Valores de ω a partir de la integración de una matriz de densidades de dimensión $1200 \times 1200 \times 120$.

En la última columna se halla el factor $I_3(n)$, que se obtiene de integrar numericamente la ecuación 5.28; claramente esos valores muestran que ese término *no* es despreciable lo que nos indica que la interacción entre la

red cristalina de la nanoestructura y los electrones libres es muy fuerte, y no puede ignorarse. Nótese además, que dado los valores de estas correcciones, niquiera un análisis perturbativo es aplicable^[54,55].

En la tabla 2 se hallan los factores $I_1(n, n')$ e $I_2(n, n')$ que se obtienen de integrar las ecuaciones 5.26 y 5.27 respectivamente. Los valores de I_1 y de I_2 son pequeños frente al valor de ω en la primera columna de la tabla 1, lo que justifica que los hayamos despreciado.

| n | n' | $I_1(n, n') \times 10^3$ | $I_2(n, n') \times 10^3$ |
|-----|------|--------------------------|--------------------------|
| 0 | 1 | 3.24694 | 0.00000 |
| 0 | 2 | -0.16748 | 0.00000 |
| 0 | 3 | 0.00785 | 0.00000 |
| 1 | 1 | -0.16748 | -4.49818 |
| 1 | 2 | 0.00785 | 0.00000 |
| 1 | 3 | 0.00259 | 0.00000 |
| 2 | 1 | 0.00785 | 8.17224 |
| 2 | 2 | 0.00259 | 0.00607 |
| 2 | 3 | 0.00159 | 0.00000 |

Tabla 2: Coeficientes $I_1(n, n')$ e $I_2(n, n')$, para valores n, n' tales que $n + n' = 1, \dots, 5$. Para la matriz de densidades de dimensión $1200 \times 1200 \times 120$.

Por otro lado, los valores obtenidos están muy por encima de la energía medida para plasmones unidimensionales (≈ 0.2 eV), además que en este caso no se cumple $\omega_o = 0$ como se espera para estos; por lo tanto, los plasmones lineales aquí calculados, no pueden considerarse unidimensionales^[101].

Mencionamos por último, que el tiempo de cómputo aproximado requerido por Quantum Espresso para producir la matriz de densidad, es de una semana.

En resumen, hemos presentado un método para estudiar nanoestructuras basandonos en sus densidades electrónicas, lo que nos permite describir a los cuerpos, no solo por su composición, sino también según su estructura iónica. Con este método pudimos hallar un

valor para los modos de oscilación del plasma, que es proximo a los valores de los de los plasmones de volumen y superficie. También encontramos que la cadena de iones debajo de la nube electrónica, que corresponde a la red cristalina de la estructura, interactúa de forma considerable con esa nube. La importancia de esta interacción, que contribuye al campo local mediante el *campo cristalino*, ya fue advertida en el pasado al remarcar las limitaciones del modelo dieléctrico^[81,83]. Desgraciadamente, y a los fines de comparación, no se reportaron hasta la fecha experimentos de excitación de plasmones en nanoanillos de este tipo.

Tenemos que señalar que el método presenta ciertos inconvenientes. Por empezar, no hay un programa informático que produzca una densidad electrónica con buena precisión; nosotros empleamos Quantum Espresso, que la genera como *subproducto* para sus cálculos internos, ya que, a pesar de que ajustamos todos los parámetros de entrada optimizándolo para nuestro propósito, no es el fin para el cual fue pensada la herramienta^[112]. Además, el tiempo de cálculo crece linealmente con el aumento de cada dimensión de la matriz de densidad, o lo que es lo mismo, crece cubicamente con un aumento proporcional de sus tres dimensiones^[110].

Otro aspecto a tener en cuenta, es que elegimos una geometría donde las integrales I_1 y I_2 son despreciables, esto puede no ser cierto para cualquier otra geometría, y en tal caso habrá que considerar el hamiltoniano completo $H = H_0 + H_I$, lo que implica tener en cuenta elementos de una matrix extradiagonal altamente densa, lo cual traería un trabajo teórico extra.

Por último, el factor elástico α que hemos empleado acá es el de aluminio *bulk* o macroscópico; y si bien

su contribución es practicamente despreciable en el nanoanillo que estudiamos, habría que tener en cuenta que los efectos de escala también influyen en él^[113].

5.4 Presentaciones en congresos y publicaciones

El siguiente trabajo, relacionado con el contenido de este capítulo fue presentado en la conferencia:

- ◇ Dispersion relation for collective electron oscillations in nanosystems. J.A. García Gallardo, J.L. Gervasoni. *Escuela de interacciones en nanosistemas, 2011. Rosario, Argentina.*

DISPERSION RELATION MODEL FOR COLLECTIVE ELECTRON OSCILLATIONS IN NANOSYSTEMS

J.A. García Gallardo¹, J.L. Gervasoni², J. J. Rodríguez³

¹Conicet, Instituto de Física de Rosario, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina. ²Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina. ³Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina.

Abstract: In this paper we propose a model for calculating the dispersion relation of collective electron oscillations in nanosystems. The model is used to find an approximation for the dispersion relation of collective electron oscillations in nanosystems. The dispersion relation is obtained by solving the eigenvalue problem of the Hamiltonian operator H in the space of collective electron oscillations. The Hamiltonian operator H is composed of the kinetic energy T and the potential energy V . The potential energy V is composed of the electron-electron interaction V_{ee} and the electron-ion interaction V_{ei} . The dispersion relation is obtained by solving the eigenvalue problem of the Hamiltonian operator H in the space of collective electron oscillations. The dispersion relation is obtained by solving the eigenvalue problem of the Hamiltonian operator H in the space of collective electron oscillations.

Introduction: In recent years many nanosystems of different shape, in which plasmon generation is of great importance, have been developed^[1]. For such systems, experimental design is required in order to find the plasmon dispersion relation. In the aim to find this dispersion relation for the plasmon modes, many models have been developed, using the most used model is the dielectric model^[2]. This model is based on the dielectric function which is a non-local property of the medium. Such function takes into account the variation of electronic density. In this work we develop a new model for calculating the collective electron oscillations dispersion relation from the local electronic density of the nanosystem. The model is applied to find the dispersion relation of a nanowire. The electronic density is obtained by solving the Schrödinger equation.

Charge density model: The local electronic density variation, $\delta n(\mathbf{r}, t)$, is described by the continuity equation which allows to express the charge density $\delta n(\mathbf{r}, t)$ in terms of the acceleration density $\delta \ddot{n}(\mathbf{r}, t)$. The acceleration density $\delta \ddot{n}(\mathbf{r}, t)$ is the second derivative of the charge density $\delta n(\mathbf{r}, t)$ with respect to the time t . The charge density $\delta n(\mathbf{r}, t)$ is expressed in terms of the acceleration density $\delta \ddot{n}(\mathbf{r}, t)$ by using the continuity equation.

The Hamiltonian model: For collective oscillations is convenient to work in the momentum \mathbf{k} space and to define the quantum-mechanical operators $\rho_{\mathbf{k}}$ and $\rho_{\mathbf{k}}^\dagger$. Then, dealing with longitudinal waves $\rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}\parallel}$ we write about the Hamiltonian of the system as:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{2} \rho_{\mathbf{k}}^\dagger \rho_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}^\dagger \right] + \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{2} \rho_{\mathbf{k}}^\dagger \rho_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}^\dagger \right] + \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{2} \rho_{\mathbf{k}}^\dagger \rho_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}^\dagger \right]$$

References:

- [1] Johnson, H. *Chem. Mater.* **1**, 2002, 306.
- [2] A. L. F. de M. Lopes, C. L. de M. Lopes, N. D. Souza, A. V. Abreu, M. H. de M. D. Lima, and F. Paes, *Surf. Sci.* **5**, 2000, 425.
- [3] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley & Sons, 1987.
- [4] S. Courtois, N. B. Smeets, *Phys. Rev. B* **68**, 2003, 201301.
- [5] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, W.A. Benjamin, Inc., 1963.

CONICET

6

Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado la generación de plasmones en nanoestructuras de diversas geometrías, a partir de la emisión electrónica producida en ellas, mediante la creación súbita de un par electrón-hueco.

En el capítulo 1 hemos explicado brevemente en que consisten las nanociencias, que avances se han logrado y que desafíos nuevos presenta, haciendo incapié en las técnicas de caracterización y en particular XPS. Hemos descrito también en que consiste esta técnica y cual es su relación con la emisión electrónica y la generación de plasmones.

En el capítulo 2, presentamos el formalismo semiclásico, que consiste en estudiar las estructuras mediante técnicas propias de la electrodinámica clásica; esto es, hallar los campos y potenciales eléctricos, a partir de distintas distribuciones de carga en los cuerpos, restringidos a las apropiadas condiciones de contorno, determinadas estas últimas por la geometría.

En el capítulo 3, hacemos una revisión del formalismo hamiltoniano, que utiliza precisamente, un hamiltoniano cuántico a partir del cual se pueden estudiar los autoestados y energía del sistema. En ese capítulo planteamos tal formalismo, adaptado para estudiar la emisión electrónica debida a la creación súbita de un par electrón-hueco, para cualquier geometría.

Los análisis hechos en estos tres primeros capítulos son el pilar del siguiente, donde los aplicamos, para obtener resultados nuevos.

En el capítulo 4, utilizamos los formalismos semiclásico y hamiltoniano del modelo dieléctrico para estudiar la emisión electrónica en nanoestructuras de geometría cilíndrica y esférica. El hecho de trabajar en nanoestructuras aumenta considerablemente la relación superficie/volumen lo que cambia de manera drástica la forma en que una partícula que atraviesa el medio, cede parte de su energía a éste. Los efectos de superficie y la proximidad con la misma, hacen que el modelo de los *tres pasos* no pueda considerarse válido en general; el cual tiene por finalidad contabilizar la pérdida de energía del fotoelectrón en tres escenarios diferentes que no se interfieren entre sí, lo que permite hacer una distinción entre procesos intrínsecos y extrínsecos.

Si la superficie está muy próxima al lugar donde el fotoelectrón es generado, estas tres etapas no pueden distinguirse con claridad, interfiriéndose mutuamente. Tal como lo observamos cuando, en ciertas circunstancias, el término de interferencia es de tal magnitud que no lo podemos despreciar. De esta forma, no podemos hacer una clara distinción del fenómeno en intrínseco y extrínseco.

Hemos propuesto también, un arreglo experimental que soluciona este inconveniente, al someter al mismo nanocilindro a dos técnicas diferentes: XPS y otra que no produzca pares e-h, por ejemplo EELS; comparando luego, ambos espectros para poder identificar que contribuciones corresponden al hueco. Esta propuesta está basada en un método que ya fue usado con anterioridad por otros autores.

En el capítulo 5 proponemos utilizar el hamiltoniano cuántico del nanosistema teniendo en cuenta la distribución local de carga iónica y electrónica en el mismo, en lugar de considerar la función dieléctrica ϵ . Esto nos conduce a una expresión para el hamiltoniano difícil de resolver de forma exacta, pero que contiene toda la información del sistema.

A pesar de la forma compleja que presenta el hamiltoniano, buscamos una estructura con una disposición sencilla de sus átomos, que simplifique los cálculos, con el fin de hallar la relación de dispersión de plasmones en la misma. La estructura propuesta es un nanoanillo de 16 átomos de aluminio en la que vemos, que dada su geometría, no es posible hacer una distinción clara entre superficie y volumen, y en la que probablemente,

solo sea posible excitar plasmones lineales. Sin embargo, este nuevo modelo nos plantea el desafío de hallar la distribución de carga, es decir, la densidad $\rho(\mathbf{x})$ en función de las coordenadas. Para obtenerla se utiliza el paquete de cálculo para densidad funcional *Quantum Espresso*.

Hay que mencionar, que hasta la fecha no se han reportado publicaciones experimentales que nos permitan hacer una comparación de los resultados obtenidos con mediciones hechas sobre nanocilindros, nano-esferas o nanoanillos. La principal dificultad a la hora de efectuar experimentos con nanoestructuras de este tipo tiene que ver con la manipulación de las mismas; ya que por ejemplo, es muy difícil aplicar técnicas de XPS individualmente a *una sola* de ellas.

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar, y en general, a toda la gente del Grupo de Materiales Metálicos y Nanoestructurados (MMN) del Centro Atómico Bariloche, por que sin ellos este trabajo no hubiera sido posible. En particular a mi directora, la Dra. Juana Gervasoni que con su constante entusiasmo me motivo a investigar de forma libre de cualquier preconceito teórico, y que me manifestó su total apoyo aún en los momentos más difíciles; a los Dres. Hugo Corso y Hernan Peretti quienes fueron los eventuales jefes de grupo durante mi estadía en el CAB, y quienes me brindaron siempre los materiales que fueron necesarios para el desarrollo de mi tesis. Al Dr. Fabricio Ruiz que me brindo acceso a su computadora para efectuar los calculos más pesados en QE, y quien junto con el Dr. Maximiliano Melinchuk compartieron conmigo algunas de las tardes más amenas en el Centro Atómico. A los Dres. Nestor Arista, Silvina Seguí y Sergio Moreno por su tiempo en las innumerables consultas a lo largo de los 4 años; y al dr. Javier Fuhr del gupo de Colisiones Atómicas por el tiempo que me brindó en la puesta a punto del paquete de cálculo Quantum Espresso.

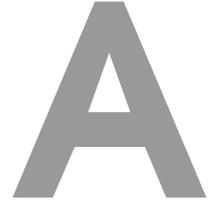
A la gente del Centro Atómico Bariloche y del Instituto Balseiro, que por 3 años fue también mi hogar, y a toda la CNEA en general por haberme brindado la posibilidad de trabajar en uno de los centros de investigación más prestigiosos del país.

Tengo también reservado un agradecimiento muy especial a mi codirector, el Dr. Raúl Mainardi, quien siempre estuvo para darme una mano no solo desde lo administrativo sino tambien desde lo moral.

Un agradecimiento también a la Srta. Viviana Zoilo del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva que me facilitó enormemente los tramites para acceder a las diversas escuelas de Nanomateriales de las que participé.

Por último quiero agradecer a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Secretaria de Ciencia y Técnica (SeCyT) de la Universidad Nacional de Córdoba, por las respectivas becas doctorales sin las cuales hubiera sido imposible llevar a término esta investigación.

Apéndices



Programas ForTran

Como ya se mencionó anteriormente, la mayoría de los cálculos realizados en esta tesis requieren de un considerable poder de cómputo, y los programas de cálculo habitual (llamados comunmente como *CAS*) del estilo del MAPLE, MATHEMATICA o MAXIMA, no disponen de la performance suficiente, como para efectuarlos de manera aceptable.

Por este motivo, la mayoría de tales cálculos fueron realizados en ForTran, y en algunos casos efectuando un procesamiento en paralelo.

A.1 Producción de plasmones en cilindros

En esta sección mostramos el código de los programas usados para evaluar las expresiones que aparecen en el capítulo 4. Todos ellos están en ForTran 77.

El listado que sigue a continuación muestra el programa que permite encontrar la cantidad de plasmones producidos por un electrón que se desplaza externa y paralelamente a un hueco que se genera en el interior del cilindro, usando el formalismo clásico:

```
INCLUDE '/home/lib/fortran/bessel_A.for'
PROGRAM HOLECLASS
C
C ESTE PROGRAMA CALCULA EL NUMERO PROMEDIO DE PLASMONES
C GENERADO POR UN HUECO CREADO SUBITAMENTE Y UN ELECTRON
C QUE PASA PARALELO A EL. USANDO UN MODELO CLASICO
C
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
CHARACTER QFILE*80, QFIL2*80, QFILT*80, QFILP*80, QFIL3*80
DIMENSION AI(0:50), ADI(0:50), AK(0:50), ADK(0:50)
DIMENSION OMEGAM(0:10), XM(0:10), BK(0:10)
DIMENSION QM(0:10), BIH(0:10), QH(0:10)

V=4.0
A=20.0
N=10
MAXMOD=2
```

```
OMEGAP=0.58
OMEGAM(0)=0.3352889
XM(0)=A*OMEGAM(0)/V
OMEGAM(1)=0.3731303
XM(1)=A*OMEGAM(1)/V
OMEGAM(2)=0.3925088
XM(2)=A*OMEGAM(2)/V
OMEGAM(3)=0.4013588
XM(3)=A*OMEGAM(3)/V
R=1.00000

QHIL2="QH.rh.dat"
OPEN (2, FILE=QHIL2)
MODE=0
DO WHILE (R.LT.3.0)
    DO RH=0.0, 1.0, 0.25
        CALL IKNA(N, XM(MODE)*R, NM, AI, ADI, AK, ADK)
        BK(MODE)=AK(MODE)
        CALL IKNA(N, XM(MODE)*RH, NM, AI, ADI, AK, ADK)
        BIH(MODE)=AI(MODE)
        CALL IKNA(N, XM(MODE), NM, AI, ADI, AK, ADK)
C EL Q DEL ELECTRON SIN LOS HUECOS
        QM(MODE)=((OMEGAP**2.0)/(OMEGAM(MODE)+V**2.0))
        &*XM(MODE)*ADI(MODE)*AI(MODE)*BK(MODE)**2.0
C EL Q DE LOS HUECOS
        QH(MODE)=DABS(((OMEGAM(MODE)**3.0)/OMEGAP**2.0)
        &-OMEGAM(MODE))*1.0/(2.0*V**2.0))
        &*(BIH(MODE)*BK(MODE)/(ADI(MODE)*AK(MODE)))
        &*(ADI(MODE)*AK(MODE)-AI(MODE)*ADK(MODE))
        WRITE(2,40) QH(MODE)
    ENDDO
    WRITE(2,45) R
    R=R+0.005
ENDDO

R=1.0
RH=0.5
QFILE="QH.out.dat"
QFILT="Qtot.out.dat"
QFILP="QpIn.out.dat"
QFIL3="QE.out.dat"
OPEN (3, FILE=QFILE)
OPEN (4, FILE=QFILT)
OPEN (5, FILE=QFILP)
OPEN (6, FILE=QFIL3)
C EL Q FIJO DEL HUECO DE LA APROXIMACION "PLANAR"
QPL=(1/(40*OMEGAM(0)*DABS(1-RH)*200))*(1-DEXP(-25.024*DABS(1-RH)))
DO WHILE (R.LT.3.0)
    DO MODE=0, MAXMOD
        CALL IKNA(N, XM(MODE)*R, NM, AI, ADI, AK, ADK)
        BK(MODE)=AK(MODE)
        CALL IKNA(N, XM(MODE)*RH, NM, AI, ADI, AK, ADK)
        BIH(MODE)=AI(MODE)
        CALL IKNA(N, XM(MODE), NM, AI, ADI, AK, ADK)
C EL Q DEL ELECTRON SIN LOS HUECOS
        QM(MODE)=((OMEGAP**2.0)/(OMEGAM(MODE)+V**2.0))
        &*XM(MODE)*ADI(MODE)*AI(MODE)*BK(MODE)**2.0
C EL Q DE LOS HUECOS
        QH(MODE)=DABS(((OMEGAM(MODE)**3.0)/OMEGAP**2.0)
        &-OMEGAM(MODE))*1.0/(2.0*V**2.0))
        &*(BIH(MODE)*BK(MODE)/(ADI(MODE)*AK(MODE)))
        &*(ADI(MODE)*AK(MODE)-AI(MODE)*ADK(MODE))
```

```

WRITE(3,40) QH(MODE)
WRITE(4,40) QH(MODE)+QM(MODE)
WRITE(5,40) QPL+QM(MODE)
WRITE(6,40) QM(MODE)
ENDDO
WRITE(3,45) R
WRITE(4,45) R
WRITE(5,45) R
WRITE(6,45) R
C WRITE(*,*) QPL
R=R+0.005
ENDDO
40 FORMAT(1X,1E15.7, $)
45 FORMAT(1X,1E15.7)
END

```

Como se observa de ese listado, la librería BESSEL A, permite evaluar de forma eficiente las funciones de Bessel modificadas y sus derivadas.

El cálculo de la producción de plasmones en el interior del nanocilindro requiere de mayor poder de cómputo, y es por eso que para tales casos se empleó un algoritmo paralelo, que en nuestro caso se implementó usando OpenMPI.

A continuación, se muestra el listado del programa que permite hallar la pérdida de energía en plasmones en trayectoria paralela.

```

INCLUDE 'bessel_A.for'
INCLUDE 'qsimp.for'
INCLUDE 'trigint.for'
PROGRAM CILPLAS
C
C ESTE PROGRAMA CALCULA EL NUMERO PROMEDIO
C DE PLASMONES GENERADO POR UN ELECTRON
C Y UNA VACANCIA QUE SE CREAN SUBITAMENTE
C EN UN NANOCILINDRO METALICO
C A PARTIR DE LA FORMULACION CLASICO-CUANTICA
C
C JORGE A.G. GALLARDO, GRUPO DE METALURGIA
C TEMADI, CENTRO ATOMICO BARILOCHE (2009)
C
C (!) VERSION PARALELA:
C ESTA VERSION REQUIERE DE UN SISTEMA MULTIPROCESADOR
C Y ALGUNA VERSION DE OMP INSTALADO.
C
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C
C character arg*70, OMEGAFILE*80, QFILE*80, DISPFIL*80
DIMENSION AI(0:50),ADI(0:50),AK(0:50),ADK(0:50)
DIMENSION BIA(0:2,0:50),DIA(0:2,0:50),BKA(0:2,0:50),DKA(0:2,0:50)
DIMENSION BIO(0:2,0:50),DIO(0:2,0:50),BKO(0:2,0:50),DKO(0:2,0:50)
DIMENSION BIH(0:2,0:50),DIH(0:2,0:50),BKH(0:2,0:50),DKH(0:2,0:50)
DIMENSION FUNC(0:2,0:50),TOT(0:50),OMEGA(0:50)
C
C NAMELIST/CYLINDER/A,OMEGAP,V,XL,M,PHI,RO,DRHOO
C NAMELIST/CALC/N,DX,XMIN,XMAX
C
C INCLUIOS LA LIBRERIA DE OPEN-MP PARA PROCESAMIENTO PARALELO
C INCLUDE 'omp_lib.h'
C
C LEER DATOS DEL SISTEMA A RESOLVER
C DESDE EL ARCHIVO TOMADO COMO ENTRADA
C
C
C PI=3.1415926535897932384
C nargs = iargc()
C IF(nargs.EQ.1) THEN
C call getarg( nargs, arg )
C OPEN (1,FILE=arg, ERR=3)
C READ(1,CYLINDER)
C READ(1,CALC)
C ELSE
1 WRITE(*,*) 'error! fichero no valido'
C END IF
C GOTO 4
3 WRITE(*,*) 'error! fichero no existe'
4 CONTINUE
C WRITE(*,*) 'Leyendo de la entrada...', arg
C
C CALCULAMOS EL TIEMPO DE RECORRIDO DEL ELECTRON

```

```

C EN TRAYECTORIA PARALELA AL EJE DEL CILINDRO
T=XL/V
C
C CALCULAMOS LOS PUNTOS DE LAS CURVAS
C PARA LA RAZON DE DISPERSION
WRITE(*,*) 'Buscando curvas de dispersion...'
DISPFIL="disp." // arg
OPEN (7,FILE=DISPFIL)
XATEST=0.0
DO WHILE (XATEST.LT.10.0)
CALL IKNA(N,XATEST*A,NM,AI,ADI,AK,ADK)
DO MODE=0,M
XU=OMEGAP*DSQRT(XATEST*A*ADI(MODE)*AK(MODE))
WRITE (7,727) XU
ENDDO
WRITE (7,728) XATEST*V,XATEST
XATEST=XATEST+0.00005
END DO
727 FORMAT(1X,1E15.7, $)
728 FORMAT(1X,1E15.7,1X,1E15.7)
C
C ENCONTRAMOS LOS MODOS DE SUPERFICIE
C OMEGA
WRITE(*,*) 'Calculando modos de superficie...'
OMEGAFIL="modos." // arg
OPEN (2,FILE=OMEGAFIL)
DO MODE=0,M
XA=0.0001
XB=10
DO WHILE (ABS(XB-XA).GT.0.00001)
XM=(XB+XA)/2
XMA=XM*A
CALL IKNA(N,XMA,NM,AI,ADI,AK,ADK)
FX=XM-(OMEGAP/V)**2.0*A*ADI(MODE)*AK(MODE)
IF(FX.GT.0) THEN
XB=XM
ELSE
XA=XM
ENDIF
END DO
OMEGA(MODE)=XM*V
WRITE (2,5) MODE, OMEGA(MODE)
ENDDO
5 FORMAT(1X,I3,1X,1E12.7)
C
C CALCULAMOS EL NUMERO DE PLASMONES DE SUPERFICIE
C GENERADOS, PARA CADA UNO DE LOS MODOS M
C WRITE(*,*) 'Calculando Numero de Plasmones de superficie...'
C
C X=XMIN
C tot=0.0
C mxit=(XMAX-XMIN)/(2*DX)
C NW=1
C IMAX=A/DRHOO
C DO I=0, IMAX
C RHOO=I*DRHOO
C RHOH=RHOO
C tot=0
C
C
C ZONA PARALELA: ESTE ES EL BUCLE CRITICO DEL PROGRAMA
C Y SE EJECUTA DE FORMA PARALELA EN VARIOS PROCESADORES.
C REQUIERE OPEN MP HABILITADO Y UN SISTEMA MULTI-CORE
C
C$OMP parallel do private (FUNC, FN,s ,AI,ADI,AK,ADK,BIA,DIA,BKA, DKA,
C$OMP& X01, B10,D10,BK0,DK0, BIH, DIH, BKH,DKH, XA1, XH1, X02, XH2,
C$OMP& XA2, XA3, XH3, X03, NM, X )
C$OMP default(none)
C$OMP shared (DX, A,RHOO,RHOH, N, OMEGA, T, V, mxit,
C$OMP& XMIN, M, PHI, XL, NW)
C$OMP& reduction ( + : TOT)
DO j=0, mxit
X=j*2.0*DX+XMIN
XA1=X*A
CALL IKNA(N,XA1,NM,AI,ADI,AK,ADK)
DO MODE=0, M
BIA(0,MODE)=AI(MODE)
DIA(0,MODE)=ADI(MODE)
BKA(0,MODE)=AK(MODE)
DKA(0,MODE)=ADK(MODE)
ENDDO
X01=X*RHOO
CALL IKNA(N,X01,NM,AI,ADI,AK,ADK)
DO MODE=0, M
BIO(0,MODE)=AI(MODE)
DIO(0,MODE)=ADI(MODE)
BKO(0,MODE)=AK(MODE)

```

```

        DKO(0,MODE)=ADK(MODE)
        ENDDO
XH1=X*RHOH
CALL IKNA(N,XH1,NM,AI,ADI,AK,ADK)
        DO MODE=0,M
        BIH(0,MODE)=AI(MODE)
        DIH(0,MODE)=ADI(MODE)
        BKH(0,MODE)=AK(MODE)
        DKH(0,MODE)=ADK(MODE)
        ENDDO

        DO MODE=0,M
        FUNC(0,MODE)=((2.0/(X*V-OMEGA(MODE)))*2.0*
& (DSIN((X*V-OMEGA(MODE))*T/2.0))*2.0
& +(2.0/(-OMEGA(MODE)))*2.0*(DSIN((-OMEGA(MODE))*T/2.0))*2.0
& -2.0*(DSIN((X*V-OMEGA(MODE))*T/2.0))*
& (DSIN((-OMEGA(MODE))*T/2.0))
& *DCOS(X*V*T/2)*(4.0/((OMEGA(MODE)-X*V)*OMEGA(MODE)))*
& (BKA(0,MODE)/BIA(0,MODE))*(BIO(0,MODE)**2.0)*(OMEGA(MODE)/XL)

ENDDO

XA2=(X+DX)*A
CALL IKNA(N,XA2,NM,AI,ADI,AK,ADK)
        DO MODE=0,M
        BIA(1,MODE)=AI(MODE)
        DIA(1,MODE)=ADI(MODE)
        BKA(1,MODE)=AK(MODE)
        DKA(1,MODE)=ADK(MODE)
        ENDDO
XO2=(X+DX)*RHO0
CALL IKNA(N,XO2,NM,AI,ADI,AK,ADK)
        DO MODE=0,M
        BIO(1,MODE)=AI(MODE)
        DIO(1,MODE)=ADI(MODE)
        BKO(1,MODE)=AK(MODE)
        DKO(1,MODE)=ADK(MODE)
        ENDDO
XH2=(X+DX)*RHOH
CALL IKNA(N,XH2,NM,AI,ADI,AK,ADK)
        DO MODE=0,M
        BIH(1,MODE)=AI(MODE)
        DIH(1,MODE)=ADI(MODE)
        BKH(1,MODE)=AK(MODE)
        DKH(1,MODE)=ADK(MODE)
        ENDDO

        DO MODE=0,M
        FUNC(1,MODE)=((2.0/(X*V-OMEGA(MODE)))*2.0*
& (DSIN((X*V-OMEGA(MODE))*T/2.0))*2.0
& +(2.0/(-OMEGA(MODE)))*2.0*(DSIN((-OMEGA(MODE))*T/2.0))*2.0
& -2.0*(DSIN((X*V-OMEGA(MODE))*T/2.0))*
& (DSIN((-OMEGA(MODE))*T/2.0))
& *DCOS(X*V*T/2)*(4.0/((OMEGA(MODE)-X*V)*OMEGA(MODE)))*
& (BKA(1,MODE)/BIA(1,MODE))*(BIO(1,MODE)**2.0)*(OMEGA(MODE)/XL)

ENDDO

XA3=(X+2*DX)*A
CALL IKNA(N,XA3,NM,AI,ADI,AK,ADK)
        DO MODE=0,M
        BIA(2,MODE)=AI(MODE)
        DIA(2,MODE)=ADI(MODE)
        BKA(2,MODE)=AK(MODE)
        DKA(2,MODE)=ADK(MODE)
        ENDDO
XO3=(X+2*DX)*RHO0
CALL IKNA(N,XO3,NM,AI,ADI,AK,ADK)
        DO MODE=0,M
        BIO(2,MODE)=AI(MODE)
        DIO(2,MODE)=ADI(MODE)
        BKO(2,MODE)=AK(MODE)
        DKO(2,MODE)=ADK(MODE)
        ENDDO
XH3=(X+2*DX)*RHOH
CALL IKNA(N,XH3,NM,AI,ADI,AK,ADK)
        DO MODE=0,M
        BIH(2,MODE)=AI(MODE)
        DIH(2,MODE)=ADI(MODE)
        BKH(2,MODE)=AK(MODE)
        DKH(2,MODE)=ADK(MODE)
        ENDDO

        DO MODE=0,M
        FUNC(2,MODE)=((2.0/(X*V-OMEGA(MODE)))*2.0*
& (DSIN((X*V-OMEGA(MODE))*T/2.0))*2.0
& +(2.0/(-OMEGA(MODE)))*2.0*(DSIN((-OMEGA(MODE))*T/2.0))*2.0
& -2.0*(DSIN((X*V-OMEGA(MODE))*T/2.0))*
& (DSIN((-OMEGA(MODE))*T/2.0))
& *DCOS(X*V*T/2)*(4.0/((OMEGA(MODE)-X*V)*OMEGA(MODE)))*
& (BKA(2,MODE)/BIA(2,MODE))*(BIO(2,MODE)**2.0)*(OMEGA(MODE)/XL)

ENDDO
& -2.0*(DSIN((X*V-OMEGA(MODE))*T/2.0))*
& (DSIN((-OMEGA(MODE))*T/2.0))
& *DCOS(X*V*T/2)*(4.0/((OMEGA(MODE)-X*V)*OMEGA(MODE)))*
& (BKA(2,MODE)/BIA(2,MODE))*(BIO(2,MODE)**2.0)*(OMEGA(MODE)/XL)

ENDDO
        DO MODE=0,M
        CALL trapzd(FUNC(0,MODE),FUNC(1,MODE),FUNC(2,MODE),
& XA1,XA2,XA3,S,NW)
        TOT(MODE)=TOT(MODE)+S
        ENDDO
END DO
C$OMP end parallel do
        QFILE="Q." // arg
        OPEN(3,FILE=QFILE)
        DO MODE=0,M
        WRITE(3,27) TOT(MODE)*XL/(2.0*PI)
        ENDDO
        WRITE(3,28) RHO0
        END DO
        WRITE(*,*) 'Listo.'
20 FORMAT(1X,I10,1E15.7)
25 FORMAT(1X,6E15.7)
27 FORMAT(1X,1E15.7, $)
28 FORMAT(1X,1E15.7)
30 FORMAT(1X,I5,1X,1E20.14,1X,1E20.14)
END

```

El caso de la trayectoria radial es similar al caso anterior, aunque las integrales son más difíciles de evaluar. El siguiente listado muestra los detalles del programa.

```

INCLUDE 'bessel_a.for'
INCLUDE 'qsimp.for'
INCLUDE 'trigint.for'
PROGRAM CILPLAS
C
C ESTE PROGRAMA CALCULA EL NUMERO PROMEDIO
C DE PLASMONES GENERADO POR UN ELECTRON
C Y UNA VACANCIA QUE SE CREAN SUBITAMENTE
C EN UN NANOCILINDRO METALICO
C A PARTIR DE LA FORMULACION CLASICO-CUANTICA
C
C *** PARA UNA TRAYETORIA RADIAL ***
C
C JORGE A.G. GALLARDO, GRUPO DE METALURGIA
C TEMADI, CENTRO ATOMICO BARILOCHE (2009)
C
C (!) VERSION PARALELA:
C ESTA VERSION REQUIERE DE UN SISTEMA MULTIPROCESADOR
C Y ALGUNA VERSION DE OMP INSTALADO.
C
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

        character arg*70, OMEGAFILE*80, QFILE*80, DISPFIL*80
        DIMENSION AI(0:50),ADI(0:50),AK(0:50),ADK(0:50)
        DIMENSION BIA(0:2,0:50),DIA(0:2,0:50),BKA(0:2,0:50),DKA(0:2,0:50)
        DIMENSION BIO(0:2,0:50),DIO(0:2,0:50),BKO(0:2,0:50),DKO(0:2,0:50)
        DIMENSION BIH(0:2,0:50),DIH(0:2,0:50),BKH(0:2,0:50),DKH(0:2,0:50)
        DIMENSION FUNC(0:2,0:50),TOT(0:50),OMEGA(0:50)
        DIMENSION ZRE(0:2,0:50),ZIM(0:2,0:50), YR(0:2,0:50),YI(0:2,0:50)
        NAMELIST/CYLINDER/A,OMEGAP,V,XL,M,PHI,RO,DRHO0
        NAMELIST/CALC/N,DX,XMIN,XMAX
C
C INCLUIAMOS LA LIBRERIA DE OPEN-MP PARA PROCESAMIENTO PARALELO
INCLUDE 'omp_lib.h'
C
C LEER DATOS DEL SISTEMA A RESOLVER
C DESDE EL ARCHIVO TOMADO COMO ENTRADA
C
        PI=3.1415926535897932384
        nargs = iargc()
        IF(nargs.EQ.1) THEN
                call getarg( nargs, arg )
                OPEN(1,FILE=arg,ERR=3)
                READ(1,CYLINDER)
                READ(1,CALC)
        ELSE
1         WRITE(*,*) 'error! fichero no valido'
        END IF
        GOTO 4
3         WRITE(*,*) 'error! fichero no existe'
4         CONTINUE
        WRITE(*,*) 'Leyendo de la entrada...', arg

```

```

C
C CALCULAMOS LOS PUNTOS DE LAS CURVAS
C PARA LA RAZON DE DISPERSION
C WRITE(*,*) 'Buscando curvas de dispersion...'
DISPFILE="disp." // arg
OPEN (7,FILE=DISPFILE)
XATEST=0.0
DO WHILE (XATEST.LT.10.0)
  CALL IKNA(N,XATEST*A,NM,AI,ADI,AK,ADK)
  DO MODE=0,M
    XU=OMEGAP*DSQRT(XATEST*A*ADI(MODE)*AK(MODE))
    WRITE (7,727) XU
  ENDDO
  WRITE (7,728) XATEST*V,XATEST
  XATEST=XATEST+0.00005
END DO
727 FORMAT(1X,1E15.7, $)
728 FORMAT(1X,1E15.7,1X,1E15.7)
C
C ENCONTRAMOS LOS MODOS DE SUPERFICIE
C OMEGA
WRITE(*,*) 'Calculando modos de superficie...'
OMEGAFILE="modes." // arg
OPEN (2,FILE=OMEGAFILE)
DO MODE=0,M
  XA=0.0001
  XB=10
  DO WHILE (ABS(XB-XA).GT.0.00001)
    XM=(XB+XA)/2
    XMA=XM*A
    CALL IKNA(N,XMA,NM,AI,ADI,AK,ADK)
    FX=XM-(OMEGAP/V)**2.0*A*ADI(MODE)*AK(MODE)
    IF (FX.GT.0) THEN
      XB=XM
    ELSE
      XA=XM
    ENDIF
  END DO
  OMEGA(MODE)=XM*V
  WRITE (2,5) MODE, OMEGA(MODE)
ENDDO
5 FORMAT(1X,1I3,1X,1E12.7)
C
C CALCULAMOS EL NUMERO DE PLASMONES DE SUPERFICIE
C GENERADOS, PARA CADA UNO DE LOS MODOS M
C WRITE(*,*) 'Calculando Numero de Plasmones de superficie...'
X=XMIN
tot=0.0
mxit=(XMAX-XMIN)/(2*DX)
NW=1
IMAX=A/DRHOO
C*****
DO I=0, IMAX
  RHOO=I*DRHOO
C
  RHOO=RO
  TMAX=(A-RHOO)/V
  tot=0
C*****
C
C ZONA PARALELA: ESTE ES EL BUCLE CRITICO DEL PROGRAMA
C Y SE EJECUTA DE FORMA PARALELA EN VARIOS PROCESADORES.
C REQUIERE OPEN MP HABILITADO Y UN SISTEMA MULTI-CORE
C
C$OMP parallel do private (FUNC, FN,s ,AI,ADI,AK,ADK,BIA,DIA,BKA, DKA,
C$OMP& X01, BIO,DIO,BKO,DKO, BIH, DIH, BKH,DKH, XA1, XH1, X02, XH2,
C$OMP& XA2, XA3, XH3, X03, NM, X, T, ZIM, ZRE, YR, YI, STC, STS )
C$OMP& default(none)
C$OMP& shared (DX, A,RHOO,RHOO, N, OMEGA, V, mxit,
C$OMP& DT, TMAX,
C$OMP& XMIN, M, PHI, XL, NW)
C$OMP& reduction ( + : TOT)
DO j=0, mxit
  X=j*2.0*DX+XMIN
  XA1=X*A
  CALL IKNA(N,XA1,NM,AI,ADI,AK,ADK)
  DO MODE=0, M
    BIA(0,MODE)=AI(MODE)
    DIA(0,MODE)=ADI(MODE)
    BKA(0,MODE)=AK(MODE)
    DKA(0,MODE)=ADK(MODE)
  ENDDO
  X01=X*RHOO
  CALL IKNA(N,X01,NM,AI,ADI,AK,ADK)
  DO MODE=0, M
    BIO(0,MODE)=AI(MODE)
    DIO(0,MODE)=ADI(MODE)
    BKO(0,MODE)=AK(MODE)
    DKO(0,MODE)=ADK(MODE)
    ZRE(0,MODE)=0.0
    ZIM(0,MODE)=0.0
  ENDDO
C*****
  DT=0.001
  T=0.0
  DO WHILE(T<TMAX)
    CALL IKNA(N,(X+DX)*(V*T+RHOO),NM,AI,ADI,AK,ADK)
    DO MODE=0,M
      YR(0,MODE)=AI(MODE)*DCOS(T*OMEGA(MODE))
      YI(0,MODE)=AI(MODE)*DSIN(T*OMEGA(MODE))
    ENDDO
    T=T+DT
    DO MODE=0,M
      YR(1,MODE)=AI(MODE)*DCOS(T*OMEGA(MODE))
      YI(1,MODE)=AI(MODE)*DSIN(T*OMEGA(MODE))
    ENDDO
    T=T+DT
    DO MODE=0,M
      YR(2,MODE)=AI(MODE)*DCOS(T*OMEGA(MODE))
      YI(2,MODE)=AI(MODE)*DSIN(T*OMEGA(MODE))
    ENDDO
    DO MODE=0,M
      CALL trapzd(YR(0,MODE),YR(1,MODE),YR(2,MODE),
      & T-2*DT,T-DT,T,STC,NW)
      CALL trapzd(YI(0,MODE),YI(1,MODE),YI(2,MODE),
      & T-2*DT,T-DT,T,STS,NW)
      ZRE(1,MODE)=STC+ZRE(0,MODE)
      ZIM(1,MODE)=STS+ZIM(0,MODE)
    ENDDO
  ENDDO
  DO MODE=0,M
    FUNC(0,MODE)=((ZRE(0,MODE))**2.0+(ZIM(0,MODE))**2.0
    & -(4/OMEGA(MODE))*BIO(0,MODE)*ZRE(0,MODE)
    & *DSIN(-OMEGA(MODE)*TMAX/2)*DCOS(OMEGA(MODE)*TMAX/2))*
    & (BKA(0,MODE)/BIA(0,MODE))*(OMEGA(MODE)/XL)
  ENDDO
C*****
  XA2=(X+DX)*A
  CALL IKNA(N,XA2,NM,AI,ADI,AK,ADK)
  DO MODE=0,M
    BIA(1,MODE)=AI(MODE)
    DIA(1,MODE)=ADI(MODE)
    BKA(1,MODE)=AK(MODE)
    DKA(1,MODE)=ADK(MODE)
  ENDDO
  X02=(X+DX)*RHOO
  CALL IKNA(N,X02,NM,AI,ADI,AK,ADK)
  DO MODE=0,M
    BIO(1,MODE)=AI(MODE)
    DIO(1,MODE)=ADI(MODE)
    BKO(1,MODE)=AK(MODE)
    DKO(1,MODE)=ADK(MODE)
    ZRE(1,MODE)=0.0
    ZIM(1,MODE)=0.0
  ENDDO
C*****
  DT=0.001
  T=0.0
  DO WHILE(T<TMAX)
    CALL IKNA(N,(X+DX)*(V*T+RHOO),NM,AI,ADI,AK,ADK)
    DO MODE=0,M
      YR(0,MODE)=AI(MODE)*DCOS(T*OMEGA(MODE))
      YI(0,MODE)=AI(MODE)*DSIN(T*OMEGA(MODE))
    ENDDO
    T=T+DT
    DO MODE=0,M
      YR(1,MODE)=AI(MODE)*DCOS(T*OMEGA(MODE))
      YI(1,MODE)=AI(MODE)*DSIN(T*OMEGA(MODE))
    ENDDO
    T=T+DT
    DO MODE=0,M
      YR(2,MODE)=AI(MODE)*DCOS(T*OMEGA(MODE))
      YI(2,MODE)=AI(MODE)*DSIN(T*OMEGA(MODE))
    ENDDO
    DO MODE=0,M
      CALL trapzd(YR(0,MODE),YR(1,MODE),YR(2,MODE),
      & T-2*DT,T-DT,T,STC,NW)
      CALL trapzd(YI(0,MODE),YI(1,MODE),YI(2,MODE),
      & T-2*DT,T-DT,T,STS,NW)
      ZRE(1,MODE)=STC+ZRE(0,MODE)
    ENDDO
  ENDDO

```

```

        ZIM(1,MODE)=STS+ZIM(1,MODE)
        ENDDO
    ENDDO
    DO MODE=0,M
    FUNC(1,MODE)=((ZRE(1,MODE))**2.0+(ZIM(1,MODE))**2.0
& -(4/OMEGA(MODE))*BIO(1,MODE)*ZRE(1,MODE)
& *DSIN(-OMEGA(MODE)*TMAX/2)*DCOS(OMEGA(MODE)*TMAX/2))*
& (BKA(1,MODE)/BIA(1,MODE))*(OMEGA(MODE)/XL)
    ENDDO
C*****
XA3=(X+2*DX)*A
CALL IKNA(N,XA3,NM,AI,ADI,AK,ADK)
    DO MODE=0,M
    BIA(2,MODE)=AI(MODE)
    DIA(2,MODE)=ADI(MODE)
    BKA(2,MODE)=AK(MODE)
    DKA(2,MODE)=ADK(MODE)
    ENDDO
XO3=(X+2*DX)*RHOO
CALL IKNA(N,XO3,NM,AI,ADI,AK,ADK)
    DO MODE=0,M
    BIO(2,MODE)=AI(MODE)
    DIO(2,MODE)=ADI(MODE)
    BKO(2,MODE)=AK(MODE)
    DKO(2,MODE)=ADK(MODE)
    ZRE(2,MODE)=0.0
    ZIM(2,MODE)=0.0
    ENDDO
C*****
DT=0.001
T=0.0
DO WHILE(T<TMAX)
CALL IKNA(N,(X+2*DX)*(V+T+RHOO),NM,AI,ADI,AK,ADK)
    DO MODE=0,M
    YR(0,MODE)=AI(MODE)*DCOS(T*OMEGA(MODE))
    YI(0,MODE)=AI(MODE)*DSIN(T*OMEGA(MODE))
    ENDDO
    T=T+DT
    DO MODE=0,M
    YR(1,MODE)=AI(MODE)*DCOS(T*OMEGA(MODE))
    YI(1,MODE)=AI(MODE)*DSIN(T*OMEGA(MODE))
    ENDDO
    T=T+DT
    DO MODE=0,M
    YR(2,MODE)=AI(MODE)*DCOS(T*OMEGA(MODE))
    YI(2,MODE)=AI(MODE)*DSIN(T*OMEGA(MODE))
    ENDDO
    DO MODE=0,M
    CALL trapzd(YR(0,MODE),YR(1,MODE),YR(2,MODE),
& T-2*DT,T-DT,T,STC,NW)
    CALL trapzd(YI(0,MODE),YI(1,MODE),YI(2,MODE),
& T-2*DT,T-DT,T,STS,NW)
    ZRE(2,MODE)=STC+ZRE(2,MODE)
    ZIM(2,MODE)=STS+ZIM(2,MODE)
    ENDDO
    ENDDO
    DO MODE=0,M
    FUNC(2,MODE)=((ZRE(2,MODE))**2.0+(ZIM(2,MODE))**2.0
& -(4/OMEGA(MODE))*BIO(2,MODE)*ZRE(2,MODE)
& *DSIN(-OMEGA(MODE)*TMAX/2)*DCOS(OMEGA(MODE)*TMAX/2))*
& (BKA(2,MODE)/BIA(2,MODE))*(OMEGA(MODE)/XL)
    ENDDO
    WRITE(*,25),X,FUNC(2,1),FUNC(2,2),FUNC(2,3)
C*****
    DO MODE=0,M
    CALL trapzd(FUNC(0,MODE),FUNC(1,MODE),FUNC(2,MODE),
& XA1,XA2,XA3,S,NW)
    TOT(MODE)=TOT(MODE)+S
    ENDDO
END DO
C$OMP end parallel do
QFILE="Q." // arg
OPEN(3,FILE=QFILE)
DO MODE=0,M
WRITE(3,27)TOT(MODE)*XL/(2.0*PI)
ENDDO
WRITE(3,28)RHOO
END DO
WRITE(*,*)'Listo.'
20 FORMAT(1X,I10,1E15.7)
25 FORMAT(1X,4E15.7)
27 FORMAT(1X,1E15.7,$)
28 FORMAT(1X,1E15.7)
30 FORMAT(1X,I5,1X,1E20.14,1X,1E20.14)
END

```

En los últimos dos programas puede observarse el uso de las librerías QSIMP y TRIGINT, la primera sirve para efectuar integración por el método del trapecio y la segunda permite integrar funciones trigonométricas de forma eficiente.

A.2 Producción de plasmones en esferas

EL cálculo de la producción de plasmones en esferas sigue la misma idea que la de los cilindros, con la diferencia que al no haber aquí funciones de Bessel, ni integrales complejas, el código es más simple y la ejecución más rápida.

```

program spehelas
! *****
! produccion de plasmones en nanoesferas
! *****
implicit none
character(len=40) :: buffer, outh, oute, outeh, outt, outmod, outnl
real :: Qh, Qe, Qeh, b, omegap, v, r0, dr, T, xi2, r
real :: k, omega, kmax
real :: Pi = 3.14159265358979323846
integer :: l, lmin, lmax, lmink, lmaxk
integer :: M, N
integer :: nargs

namelist /sphere/b, omegap, v, r0
namelist /calc/lmin, lmax, lmink, lmaxk, kmax, dr

nargs = iargc()
if(nargs.eq.1) then
    call getarg( nargs, buffer)
    open(1,file=buffer)
    outh="h.out." // buffer
    oute="e.out." // buffer
    outeh="eh.out." // buffer
    outt="T.out." // buffer
    outmod="modes." // buffer
    outnl="mo.1." // buffer
    open(2,file=outh)
    open(3,file=oute)
    open(4,file=outeh)
    open(5,file=outt)
    open(6,file=outmod)
    open(7,file=outnl)
    read(1,sphere)
    read(1,calc)
    close(1)
    T=(b-r0)/v
    r=r0
    k=0.0
    do while(k<kmax)
        do l=lmink, lmaxk
            omegap=sqrt(1/(2.0*1+1.0))
            write(6,"(1X,1E15.7,$)") omegap
        enddo
        write(6,"(1X,1E15.7)", k)
        k=k+0.001
    enddo
    close(6)

    do l=lmink, lmaxk
        omegap=sqrt(1/(2.0*1+1.0))
        write(7,"(1X,1E15.7,1X,1I3)") omegap, l
    enddo
    close(7)

    do while(r<b)
        do l=lmin, lmax
            xi2=((2.0*Pi**2.0*omegap)/(b**3.0))*sqrt((2.0*1
+1.0)/1)*(1.0/((2.0*1+1.0)*b**(1-1.0)))

```

```

**2.0
Qe = xi2 * ((r+v*T)/(1+1.0)) ** (2.0*(1+1.0))
Qh = xi2 * ( r**1 * T ) ** 2.0
Qeh = -xi2 * (r**1*T) * ((r+v*T)/(1+1.0))**(1
+1.0)
write(2,"(1X,1E15.7, $)") Qh
write(3,"(1X,1E15.7, $)") Qe
write(4,"(1X,1E15.7, $)") Qeh
write(5,"(1X,1E15.7, $)") Qh+Qe+Qeh

enddo
write(2,"(1X,1E15.7)", r
write(3,"(1X,1E15.7)", r
write(4,"(1X,1E15.7)", r
write(5,"(1X,1E15.7)", r
r=r+dr

enddo
close(2)
close(3)
close(4)
close(5)

else
write(*,*) 'error! fichero no valido'
endif

end program spheplas

```

A.3 Integración de la matriz de densidad de carga

En el siguiente listado se muestra el código utilizado para integrar la matriz de densidad de carga producida por Quantum Espresso. El algoritmo de integración es una variante tridimensional del conocido método del rectángulo; pero en este caso el promedio se hace con los ocho vértices que encierran al cubo.

```

program density
! *****
! Integra la densidad de carga almacenada en una matriz
! para los terminos del hamiltoniano y la f. angular
! Jorge A.G. Gallardo
! TeMaDi 2011 - 2012
! *****
implicit none
real (kind = 8), allocatable :: rho(:,:,:)
real (kind = 8) :: PI, I1, I2, I3
real (kind = 8) :: mden,Dx,Dy,Dz,S, S2
real (kind = 8), allocatable :: Scos(:),S2cos(:)
real (kind = 8), allocatable :: w(:)
real (kind = 8) :: may, men, ion
real (kind = 8) :: Lx, Ly, Lz
real (kind = 8) :: ne, alpha, a
integer :: i, j, k, n, nAt, m,dimx, dimy,dimz
integer :: n1, n2
integer :: zcount, ncount
interface
real (kind = 8) function H2 (n)
integer :: n
integer :: m
end function H2
end interface
PI=3.14159265358979323846 d0
open(unit=1,file='./rho_matrix/rho_1200.dat', status='old')
open(unit=2,file='output_z.dat')
read(1,*) dimx, dimy, dimz
allocate (rho(dimx,dimy,dimz))
allocate (Scos(0:5))
allocate (S2cos(0:5))
allocate (w(0:5))
read(1,*) rho
close(1)
Lx=50.0d0
Ly=50.0d0
Lz=5.0d0
Dx=Lx/(dimx-1)

```

```

Dy=Ly/(dimy-1)
Dz=Lz/(dimz-1)
S =0.0d0
S2 =0.0d0
Scos=0.0d0
S2cos=0.0d0
nAt = 16 ! numero de atomos en la red
a = 5.0d0
ne=3.0d0/(Lx*Ly*Lz)
! calcular algunos parametros
alpha=ne*(0.00290d0)**2
write(*,*) "dimension: ",dimx,"x",dimy,"x",dimz
write(*,*) "ne=",ne, "alpha=", alpha
! calcular las integrales de densidad
zcount=0
ncount=0
may=0.0d0
men=0.0d0
do k=1, dimz-1
do j=1, dimy-1
do i=1, dimx-1
mden=(rho(i,j,k)+rho(i+1,j,k)+rho(i,j+1,k)+rho(i,j,k+1)+rho(i+1,j
+1,k)+rho(i+1,j,k+1)+rho(i+1,j,k+1)+rho(i+1,j+1,k+1))/8.0d0
if ((i.eq.1199).and.(j.eq.1199)) then ! seleccionar perfil de
densidad para GNUplot
write(2,*) k, mden
end if
if (k.eq.(dimz/2)) then
ion = mden
end if
if(mden.gt.0.0d0) then
S = S + mden*Dx*Dy*Dz
S2 = S2 + (mden**2.0d0)*Dx*Dy*Dz
do m = 0, 5
Scos(m) = Scos(m) + mden * dcos(4.0d0*PI*m*(k*Dz)/a) * Dx*Dy
*Dz
S2cos(m) = S2cos(m) + (mden**2.0d0) * dcos(4.0d0*PI*m*(k*Dz
)/a) * Dx*Dy*Dz
end do
if(mden.gt.may) then
may=mden
end if
else if(mden.eq.0.0d0) then
zcount=zcount+1
else if(mden.lt.0.0d0) then
if(mden.lt.men) then
men=mden
end if
ncount=ncount+1
end if
end do
end do
end do
write(*,*) "mayor=", may
write(*,*) "ion=", ion
write(*,*) "negativos=", ncount,"; ",int(100.0*ncount/(dimx*dimy*dimz))
,"%"
write(*,*) "nulos=", zcount,"; ",int(100*zcount/(dimx*dimy*dimz)),"%"
write(*,*) "mu =",S
write(*,*) "int (rho)2=",S2
write(*,*) "n w[au] w[eV] I3"
w(0) = dsqrt((4.0d0*PI*S2+4.0d0*(PI**2.0d0)*alpha*(dble(0)**2.0d0)/a
**2.0d0)/S)
write(*,'(I2,2D17.7)') n, w(0), w(0)*27.110d0 ! imprimimos para n = 0
do n=1, 5 ! imprimimos para n = 1,..., 5
w(n) = dsqrt((4.0d0*PI*S2+4.0d0*(PI**2.0d0)*alpha*(dble(n)**2.0d0)/a
**2.0d0)/S)
I3 = dble(nAt*a/dsqrt(2.0d0*w(n)*S*nAt))*((1/n)+n*H2(n)/5.0d0)*(3.0d0*
ion-S2cos(n))
write(*,'(I2,3D17.7)') n, w(n), w(n)*27.110d0, I3
end do
write (*,*) "
-----"
write(*,*) "n1,n2 w(n1+n2)[au] I1(n1+n2) I2(n1+n2)"
do n1= 0, 2
do n2= 1, 3
I1 = -dsqrt(w(n1)*w(n2))*Scos(n1+n2)/(4*S)
I2 = -2.0d0*(PI**2.0d0)*(n1/n2)*S2cos(n1+n2)/(S*dsqrt(w(n1)*w(n2)))
write(*,'(2I2,3D17.7)') n1,n2, w(n1+n2), I1, I2
end do
write (*,*) "
-----"
end do
deallocate (rho)
close(2)
end program density

real (kind = 8) function H2 (n)

```

```
! *****  
!   Calcula el numero armonico de n de dos  
! *****  
integer :: n  
integer :: m  
H2 = 0.0d0  
  
do m=1, n  
    H2 = H2 + 1.0d0/(dble(m)**2.0d0)  
end do  
return  
end function H2
```


Bibliografía

- [1] R.H. Ritchie. *Phy. Rev.*, **106**, 874, (1957).
- [2] García de Abajo. *Optical excitations in electron microscopy*. (2010). *Reviews of Modern Physics*, vol 82, Jan 2010.
- [3] Y. F. Zhang, L. S. Liao, W. H. Chan, S. T. Lee, R. Sammynaiken, T. K. Sham. *Phys. Rev. B*, **61**, 2000. 8298.
- [4] G. Compagnini, G. Patanè, M. Sinatra, O. Puglisi, V. Nicolosi, D. Mihailovic, D. Vengust, and Jure Strle. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2010. 393.
- [5] J. Johnson, H. Choi. *Nat. Mater.*, **1**, 2002. 106.
- [6] A. L. Falk, F. H. L. Koppens, C. L. Yu, K. Kang, N. D. Snapp, A. V. Akimov, M. H. Jo, M. D. Lukin, and H. Park. *Nat. Phys.*, **5**, 2009. 475.
- [7] C. Kittel. *Quantum Theory of Solids*. John Wiley & sons, 1963.
- [8] Richard Feynman. *There's Plenty of Room at the Bottom*. American Physical Society talk at Caltech, 1959.
- [9] N. Taniguchi. *On the Basic Concept of 'Nano-Technology'*. Proceedings of the International Conference on Production Engineering, 1974.
- [10] G. Binnig, H. Rohrer. *IBM J. of Res. and Devel.*, **30**, 1986.
- [11] H. Kroto, J. R. Heath, S. O'Brien, R. Curl and R. Smalley. *Nature*, **318**, 1985. 162.
- [12] Erik Drexler. *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. Doubleday publishing, 1986.
- [13] G. G. Hembree, J. A. Vernables. *Ultramicroscopy*, **47**, 1992. 109.
- [14] W. J. Pardee, G. D. Mahan, D. E. Eastman, L. Ley, F. R. McFeely. *Phys. Rev. B*, **11**, 1975. 3614.
- [15] S. Szunerits, Y. Coffinie, E. Galopin, J. Brenner, R. Boukherroub. *Electrochem. Comm.*, **12**, 2010. 438.
- [16] Y. Sohn K. T. Leung A. Radi, D. Pradhan. *ACS Nano*, **4**, 2010. 1553.
- [17] M. G. Silly F. Sirotti P. Reiss O. Renault K. Huang, R. Demadrille. *ACS Nano*, **4**, 2010. 4799.
- [18] M. Cheng C. Hemminger R. Penner F. Yang, S. Kung. *ACS Nano*, **4**, 2010. 5233.
- [19] Mark Levendorf Weiwei Cai Sang-Yong Ju Jonathan Edgeworth Xuesong Li Carl W. Magnuson Aruna Velamakanni Richard D. Piner Junyong Kang Jiwoong Park Shanshan Chen, Lola Brown and Rodney S. Ruoff. *ACS Nano*, **5**, 2011. 1321.
- [20] F. Yubero, J. P. Holgado, A. Barranco and A. R. González-Elípe. *Surf. Interface Anal.*, **34**, 2002. 201.
- [21] S. Tougaard. *Microsc. Microanal.*, **121**(2), 2005. 676.
- [22] I. Langmuir. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **14** 628, (1928).
- [23] C. G. Suits. *The Collected Works of Irving Langmuir*. Ed. New York: Pergamon, 1961.
- [24] L. Tonks. *Amer. J. Phys.*, **35** 857, (1967).
- [25] M. N. Hirsh and H. J. Oskam. *Gaseous Electronics*. Eds. New York: Academic, 1978.
- [26] J. L. Gervasoni. *Interacción de Partículas en movimiento con la materia*. Tesis doctoral. Instituto Balseiro, 1992.
- [27] D. Pines. *Elementary Excitations in Solids*. W.A. Benjamin, Inc., 1963.

- [28] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff. *Nature*, **391** 6668, (1998).
- [29] E. Hendry, F. J. García-Vidal, L. M. Moreno, J. Rivas, M. Bonn, A. Hibbins, M. Lockyear. *Phys. Rev. Lett.*, **100** 123901, (2008).
- [30] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen. *Nature*, **424** 824, (2003).
- [31] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique. *Rep. on Prog. in Phys.*, **70** 1, (2007).
- [32] F. J. García-Vidal, L. M. Moreno. *Invest. y Ciencia*, **oct** 66, (2008).
- [33] J. B. González-Díaz, A. García-Martín, J. M. García-Martín, A. Cebollada, G. Armelles, B. Sepúlveda, Y. Alaverdyan, M. Käll. *Small*, **4** 202, (2008).
- [34] G. X. Du, T. Mori, M. Suzuki, S. Saito, H. Fukuda, M. Takahashi. *Appl. Phys. Lett.*, **96** 081915, (2010).
- [35] H. M. Hiep, T. Endo, K. Kerman, Miyuki Chikae, Do-Kyun Kim, Shohei Yamamura, Y. Takamura, E. Tamiya. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **8** 331, (2007).
- [36] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green. *J. Appl. Phys.*, **101** 093105, (2007).
- [37] B. Liedberg, C. Nylander, I. Lundstrom. *Sensors and Actuators*, **4** 299, (1983).
- [38] R. L. Rich, D. G. Myszka. *Anal. Biochem.*, **361** 1, (2007).
- [39] M. O'Neil, J. Marohn, and G. McLendon. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1990. 4357.
- [40] P. Innes. *Proc. R. Soc. A*, **79** 442, (1907).
- [41] K. Siegbahn, K. I. Edvarson. *Nucl. Phys.*, **1** 137, (1956).
- [42] Zhibiao Wu, J.M. Dickey. *Appl. Surf. Sci.*, **171** 314, (2001).
- [43] L. Calliaria, M. Dapora, M. Filippia. *Surf. Sci.*, **601** 2270, (2007).
- [44] John D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [45] J. Lindhard, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. *Mat.-Fys. Medd.*, **8**, 1954. 28.
- [46] J.C. Ashley C.J.Tung, R. H. Ritchie and V.E. Anderson. *Inelastic interactions of swift electrons in solids*. Ph. D. Thesis., 1976.
- [47] W. Werner. *Phys. Rev. B*, **52** 2964, (1995).
- [48] J. L. Gervasoni, N. R. Arista. *Surf. Sci*, **260**, 1992. 329.
- [49] C. Denton, J. L. Gervasoni, R. O. Barrachina and N. R. Arista. *Phys. Rev. A*, **6**, 1998. 4498.
- [50] A. A. Lucas, E. Kartheuser and R.G. Badro. *Phys. Rev. B*, **2488**, (1970).
- [51] A. A. Lucas, M. Šunjić. *The J. of Vacuum Sci. and Tech.*, **9** 725, (1971).
- [52] M. Šunjić, A. A. Lucas. *Phys. Rev. B*, **719**, (1971).
- [53] P. L. Taylor, O. Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [54] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. John Wiley, 1998. 3rd. Ed.
- [55] J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1994.
- [56] J. L. Gervasoni, N. R. Arista. *Phys. Rev. B*, **68**, 2003. 235302.
- [57] G.D. Mahan. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **703**, (1973).
- [58] P. Steiner, H. Hochst, S. Hufner. *Z. Physik B*, **30**, 1978. 129.
- [59] M. Susaki, H. Horinaka and N. Yamamoto. *J. Appl. Phys.*, **31**, 1992. 301.
- [60] J.J. Chang and D.C. Langreth. *Phys. Rev. B*, **(10)** 4638, (1973).
- [61] D. Penn. *Phys. Rev. Lett.*, **38** 1429, (1977).
- [62] S. J. Srivastava, A. Bahadur. *J. of Phys. Sci.*, **12** 201, (2008).

- [63] S. D. Kevan. *Angle-Resolved Photoemission: Theory and Current Applications, Vol. 74*. Elsevier, 1992.
- [64] S. Tougaard, J. Kraaer. *Phys. Rev. B*, **43** 1651, (1991).
- [65] S. Tougaard. *QUASES: Software Package for Quantitative XPS/AES of Surface Nanostructures by Peak Shape Analysis (v 4.4)*. Univ. of Southern Denmark: Odense, Denmark, 2000.
- [66] J. L. Gervasoni. *Nucl. Ins. and Meth. in Phys. R. B*, **267**, 2009. 235.
- [67] J. L. Gervasoni and L. Kövér. *J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen.*, **161**, 2007. 134.
- [68] F. Yubero and S. Tougaard. *Phys. Rev. B*, **71**, 2005. 045414.
- [69] Chunsheng Li, Weiqiang Ji, Jun Chen and Zhanliang Tao. *Chem. Mater.*, **19**, 2007. 5812.
- [70] A. Rivacoba, P. Apell, N. Zabala. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **96** 465, (1995).
- [71] N. R. Arista, M. A. Fuentes. *Phys. Rev. B*, **63**, 2001. 165401.
- [72] J. L. Gervasoni, S. Seguí, N. R. Arista. *Rad. Eff. and Def. in Sol.*, **162**, 2007. 267.
- [73] J. L. Gervasoni, J.A. García Gallardo, L. Kövér. *J. of Phys.: Conf. Ser.*, **194**, 2009. 132006.
- [74] J.A. García Gallardo, J. L. Gervasoni, L. Kövér. *Vacuum*, **84**, 2010. 258.
- [75] A. A. Lucas. *Phys. Rev. B*, **20** 4990, (1979).
- [76] J. L. Gervasoni and L. Kövér. *Surf. Interf. Anal.*, **38**, 2006. 652.
- [77] T. Stöckli, J.M. Bonard, P.A. Stadelmann, A. Châtelain. *Z. Phys. D.*, **40** 425, (1997).
- [78] P. Apell, P.M. Echenique, R.H. Ritchie. *Ultramic.*, **65** 53, (1996).
- [79] N. R. Arista. *apuntes del curso Interacción de partículas con la materia*. Instituto Balseiro, 1993.
- [80] D. L. Johnson. *Phys. Rev. B*, **12** 3428, (1975).
- [81] D. E. Aspnes. *Am. J. Phys.*, **50** 704, (1982).
- [82] G. D. Mahan. *Many-Particle Physics 3Ed*. Springer, 2000.
- [83] K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land, A. Sjölander. *Phys. Rev.*, **12** 3428, (1975).
- [84] G. Y. Hu, R. F. O'Connell. *Phys. Rev. B*, **40** 3601, (1989).
- [85] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique. *Rep. Prog. Phys.*, **70** 1, (2007).
- [86] G. Y. Hu, R. F. O'Connell. *Phys. Rev. B*, **36** 5798, (1987).
- [87] S. L. Adler. *Phys. Rev.*, **126** 413, (1962).
- [88] N. Wiser. *Phys. Rev.*, **129** 62, (1963).
- [89] R. M. Pick. *Adv. in Phys.*, **19** 269, (1970).
- [90] A. Rivacoba, F. J. García de Abajo. *Phys. Rev. B*, **67** 085414, (2003).
- [91] Y. H. Song, D. Zhao, Y. N. Wang. *Phys. Rev. A*, **78** 012901, (2008).
- [92] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. rev*, **136**, 1964. B864.
- [93] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. rev*, **140**, 1965. A1133.
- [94] A. Salin. *A Course on Density Functional Theory*. Instituto Balseiro, 2002.
- [95] P. M. Echenique R. M. Nieminen and R. H. Ritchie. *Solid State Comm.*, **37** 779, (1981).
- [96] A. Gras-Martí, H. M. Urbassek, N.R. Arista, F. Flores. *Interaction Of Charged Particles with Solids and Surfaces*. NATO ASI Series, 1990.
- [97] T.L. Ferrel and R.H. Ritchie. *Phy. Rev. B*, **16**, 115, (1977).
- [98] P. M. Echenique, F. J. García de Abajo, V. H. Ponce, M. E. Uranga. *Nucl. Instr. and Meth. B*, **96** 583, (1995).
- [99] N. M. Hassan, V. V. Mkhitarian, and E. G. Mishchenko. *Phys. Rev. B*, **85**, 2012. 125411.

- [100] T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, S. Hasegawa. *Phys. Rev. Letters*, 86, 2001. 5747.
- [101] Tadaaki Nagao, Shin Yaginuma, Takeshi Inaoka and Toshio Sakurai. *Phys. Rev. Letters*, 97, 2006. 116802.
- [102] T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, S. Hasegawa. *Surf. Sci.*, 493, 2001. 680.
- [103] William M. Gelbart James R. Heath Tobias Voss-meyer, Sung-Wook Chung. *Adv. Mater.*, 10, 1998. 351.
- [104] Rusen Yang Zhong Lin Wang Xiang Yang Kong, Yong Ding. *Science*, 303, 2004. 1348.
- [105] H.J. Yuan X.Q. Yan D.F. Liu Y. Gao Z.P. Zhou L. Song L.F. Liu X.W. Zhao X.Y. Dou W.Y. Zhou G. Wang J.X. Wang, S.S. Xie. *Sol. State Comm.*, 131, 2004. 435.
- [106] V.M.K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, Z. Gedik and S. Ciraci. *Phys. Rev. B*, 66, 2002. 045409.
- [107] J. C. Zheng, Hui-Qiong Wang, A. T. S. Wee, C. H. Huan. *Intern. J. of Nanosci.*, 1 159, (2002).
- [108] R. H. Ritchie and R. E. Wilems. *Phys. Rev.*, 178 372, (1969).
- [109] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G., A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 2009. 395502.
- [110] R. H. Landau, M. J. Paéz, C.C. Bordeianu. *A Survey of Computational Physics*. Princeton University Press, 2012.
- [111] L. Paulatto. (*comunicación personal*), (2012).
- [112] J. Fuhr. (*comunicación personal*), (2011).
- [113] L. Pastor-Abia, M. J. Caturla, E. San Fabián, G. Chiappe, E. Louis. *Phys. Rev. B*, 78 153410, (2008).