

Universidad Autónoma de Madrid  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada

**Dinámica estocástica clásica y cuántica  
de la difusión activada de  
adsorbatos interactuantes en superficies**

Memoria presentada por  
**María Ruth Martínez Casado**  
para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Dirigida por  
**Prof. Salvador Miret Artés y Dr. Ángel S. Sanz Ortiz**  
Departamento de Física Atómica, Molecular y de Agregados  
Instituto de Física Fundamental  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 14 de Octubre de 2008



*A mis padres y a mi abuela Emilia,  
por su apoyo constante.*



## Agradecimientos

Para comenzar esta Memoria de Investigación, me gustaría expresar mi agradecimiento:

Al Profesor Salvador Miret-Artés, por creer en mí y darme la oportunidad de realizar este trabajo, por su fuerza y entusiasmo, por sus buenas ideas y por sus ánimos en los malos momentos.

Al Doctor Ángel S. Sanz, por su paciencia al enseñarme, por su dedicación y determinación, por la pasión por la Ciencia que me ha transmitido y por saber exigirme para que diera lo mejor de mí en este trabajo.

A la Universidad de Bochum (Alemania) y, en particular, al Profesor Christof Wöll, por financiar este trabajo, así como a la Doctora Franziska Traeger, por todo lo aprendido a su lado y por ayudarme siempre que lo he necesitado.

A la Doctora María Pilar de Lara-Castells, por darme la oportunidad de comenzar en un campo tan interesante como es la estructura electrónica, por su comprensión y por su amistad.

A los Profesores Gerardo Delgado-Barrio, Pablo Villarreal y Carmela Valdemoro, por sus sabios consejos y su calidad humana.

A los Doctores Octavio Roncero, José Campos-Martínez, Gustavo García Gómez-Tejedor, Alberto García-Vela, Marta Hernández, Tomás González Lezana, Rita Prosmiiti, Estela Carmona, Massimiliano Bartolomei, Agustín Grau, Germán Rojas, Patricia Barragán y Alexandre Zanchet, por tan buenos ratos compartidos.

A mis compañeros de despacho, Ricardo, Pedro, Maykel y Jesús, por todas las risas compartidas y por contribuir a crear un ambiente de trabajo tan agradable.

A mis antiguos compañeros, David, José Luis, Álvaro, Sergio y Susana, por toda la ayuda que me prestaron en mis comienzos.

Al personal administrativo del Instituto de Física Fundamental, María Jesús, Adela, Luis y Josefina, por resolverme tantos y tantos problemas.

A Ángel, por estar siempre ahí y darme la estabilidad emocional necesaria para realizar este trabajo, con mis mayores esperanzas para el futuro.

A mi hermana por prestarse a ayudarme con la corrección del manuscrito y en todas las cosas que he necesitado, y por su apoyo en los malos momentos.

Y por supuesto, a mis padres, a mi tía María Jesús y a mi abuela, que siempre han creído que este trabajo era posible y no han cesado de animarme en todo momento.

A todos vosotros, muchas, muchas gracias.

# Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Técnicas experimentales</b>	<b>7</b>
2.1. Microscopía de campo iónico . . . . .	8
2.2. Microscopía por efecto túnel . . . . .	9
2.3. Difracción de neutrones . . . . .	11
2.4. Dispersión casi-elástica de átomos de helio . . . . .	14
2.4.1. Técnica de tiempos de vuelo . . . . .	17
2.4.2. Técnica del eco de espín de $^3\text{He}$ . . . . .	21
2.5. Resultados experimentales . . . . .	25
2.5.1. Na-Cu(001) . . . . .	27
<b>3. Descripción teórica de la difusión activada de adsorbatos interactuantes</b>	<b>39</b>
3.1. Teoría de la respuesta lineal . . . . .	40
3.1.1. Teoría de la respuesta lineal en la dispersión de neutrones . . . . .	40
3.1.2. Teoría de la respuesta lineal en la dispersión de átomos de helio . . . . .	45
3.2. Métodos para calcular las variables posición y velocidad	57
3.2.1. Ecuaciones diferenciales . . . . .	57
3.2.2. Formalismo de Langevin . . . . .	59
3.3. Aproximación de adsorbatos interactuantes aislados . .	65
3.3.1. Ruido blanco gaussiano . . . . .	66
3.3.2. Ruido “shot” . . . . .	68
3.3.3. Relación entre recubrimiento y fricción colisional	72

---

3.3.4.	Descripción analítica de la difusión en la superficie	74
3.3.5.	Correcciones cuánticas a la aproximación ISA	85
3.3.6.	Modelo de dos baños para la aproximación ISA	88
<b>4.</b>	<b>Resultados obtenidos con el modelo ISA</b>	<b>91</b>
4.1.	Aspectos computacionales	91
4.1.1.	El algoritmo numérico	91
4.1.2.	Parámetros utilizados en la simulación	94
4.2.	Corrugación baja: El modelo de la superficie plana	94
4.3.	Modelo de potencial de adsorbato-superficie periódico.	97
4.3.1.	Coefficientes de difusión	98
4.3.2.	Perfiles de línea	99
4.3.3.	Contribución de trayectorias difusivas y ligadas	103
4.4.	Dinámica cuántica	105
<b>5.</b>	<b>Conclusiones finales y perspectivas futuras</b>	<b>113</b>
<b>A.</b>	<b>Ecuación de Liouville y funciones de correlación</b>	<b>119</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>123</b>
	<b>Listado de figuras</b>	<b>135</b>







---

# Capítulo 1

---

## Introducción

La difusión y vibración de adsorbatos (átomos o pequeñas moléculas) que presentan modos de baja frecuencia son procesos elementales muy importantes en física de superficies, pues nos proporcionan información muy valiosa sobre la naturaleza de las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-substrato. Además, llegar a un buen entendimiento de estos procesos constituye un paso preliminar en el estudio de fenómenos más complicados como la catálisis heterogénea [1], la epitaxia molecular [2], el crecimiento de cristales, la deposición química en fase vapor [3], la desorción asociativa [4] o la fabricación de nanoestructuras [5], por ejemplo. Para estudiar la difusión en superficies se han utilizado diferentes técnicas experimentales. Una de las más comunes, por ser químicamente inerte, es la *dispersión casi-elástica de átomos de He* (QHAS, del inglés *quasi-elastic He atom scattering*) [6–14]. Esta técnica ha sido usada para caracterizar diferentes sistemas adsorbato/metal, como el Na/Cu(001) [12, 13], el CO/Cu(001) [11, 14] o el CO/Pt(111) [15, 16]. De estos casos, la difusión de átomos de Na (con recubrimientos diferentes) sobre Cu(001) ha sido uno de los más analizados experimentalmente. Por este motivo, el sistema Na/Cu(001) se ha convertido en un paradigma dentro de los estudios teóricos de la difusión en superficies.

En los experimentos de QHAS, las medidas del *tiempo de vuelo* (TOF, del inglés *time of flight*) [10–14, 17–19] se convierten en espec-

tros de transferencia energética, los cuales abarcan un amplio rango de energías y nos permiten observar diferentes picos en el espectro correspondiente:

1. Un pico prominente alrededor de la transferencia cero de energía, llamado *pico casi-elástico* o pico Q, que da información acerca del proceso de difusión.
2. Picos debidos al intercambio de energía con los fonones de la superficie, como la *onda Rayleigh* (RW, del inglés *Rayleigh wave*) y la *resonancia longitudinal* (LR, del inglés *longitudinal resonance*), que aportan información acerca de la dispersión inelástica con la superficie.
3. Finalmente, picos más débiles a bajas transferencias de energía (procesos de creación y aniquilación) que se atribuyen a traslaciones y rotaciones frustradas de los adsorbatos paralelas a la superficie y corresponden a los *modos T* y *R* y sus armónicos [20].

La magnitud observable en este tipo de experimentos es el llamado *factor de estructura dinámico* o *ley de dispersión*, que da las formas o perfiles de línea correspondientes a los picos Q y T. Recientemente, se han realizado experimentos de dispersión mediante la técnica de *eco de espín* con átomos de He (HeSE, del inglés *helium spin echo*) [21–26] y con neutrones (NSE, del inglés *neutron spin echo*) [27–29]. Esta técnica nos abre nuevas oportunidades experimentales, pues permite realizar medidas que antes nos eran inaccesibles en la longitud subnanométrica y escalas de tiempo de nanosegundos. Con ella se han estudiado una gran variedad de sistemas como el Cs/Cu(001) [25], el benceno/grafito [30] o el benceno/Cu(001) [30].

Hay muchas formas de estudiar teóricamente la difusión en superficies. Una de ellas consiste en expresar las magnitudes observables experimentalmente en términos de funciones de correlación. En 1954, Van Hove [31] desarrolló una teoría para la dispersión de neutrones donde el observable en este tipo de experimentos, *la sección eficaz*, se expresa en función del factor de estructura dinámico. Esta teoría se ha generalizado para estudiar la difusión en superficies con haces de He en vez de neutrones. En 1994, John Ellis y Peter Toennies llevaron a

---

cabo [32] una simulación de dinámica molecular que describía el movimiento de un adsorbato aislado de Na sobre la superficie de Cu. Con el fin de entender mejor el proceso de difusión, descompusieron la energía que se transfiere entre el adsorbato y el substrato como la suma de la energía cinética del adsorbato y una energía potencial efectiva dada por un potencial bidimensional. El decaimiento lineal, que se observa en la función de correlación de esta energía, nos indica que las escalas de tiempo involucradas en la dinámica del adsorbato son más largas que las asociadas a la vibración térmica de la superficie. Por ello, el sistema adsorbato-substrato se puede considerar como markoviana; es decir, su futuro está determinado por el presente y no por su pasado. En la mayoría de sistemas se puede asumir esta aproximación, ya que la energía de Debye de las excitaciones de la superficie es mayor que el modo de vibración de baja frecuencia del adsorbato (modo T) y, por tanto, el amortiguamiento puede considerarse como instantáneo (efectos de memoria despreciables). Esto nos permite simplificar el estudio teórico, sustituyendo la interacción adsorbato-substrato por un ruido blanco gaussiano y, por tanto, tratar el sistema mediante métodos estocásticos dentro del formalismo de Langevin [33].

A recubrimientos bajos, las interacciones entre adsorbatos pueden ignorarse, lo que nos permite trabajar dentro de la llamada aproximación de *adsorbatos aislados* (SA, del inglés *single adsorbate*). En este caso, la difusión se caracteriza por tener en cuenta sólo la interacción adsorbato-substrato, descrita por dos contribuciones: (1) una fuerza determinista, dada por un potencial adiabático que simula la interacción a temperatura cero, y (2) una fuerza estocástica, que da cuenta de los efectos vibracionales inducidos por la temperatura en los átomos que forman la superficie (y, por tanto, en los adsorbatos). Esta aproximación es equivalente a considerar la difusión de los adsorbatos como un proceso browniano. En estos cálculos dinámicos, los parámetros que definen el potencial de interacción se eligen casi siempre de forma que se obtenga un buen acuerdo con el experimento. Esta forma de proceder tiene la desventaja de que dichos potenciales no son únicos, ya que puede haber muchas formas que nos lleven a los mismos resultados. En principio, sólo los cálculos *ab initio* nos pueden dar potenciales únicos. Gracias a esta aproximación, se observó lo que se ha denominado *efecto de estrechamiento por desplazamiento* (MNE, del

inglés *motional narrowing effect*) [34–37]. Este efecto permite expresar los cambios producidos en el perfil de línea en función de diferentes parámetros, como la fricción de la superficie, la transferencia de momento paralelo, y/o la estructura de la red (barrera de activación, período, etc.).

Cuando aumenta el recubrimiento, las interacciones adsorbato-adsorbato no pueden despreciarse. En este caso, se introducen potenciales de interacción de pares en simulaciones que combinan la dinámica molecular con la formulación estocástica de Langevin (LMD, del inglés *Langevin molecular dynamics*) [12], donde el número de ecuaciones a resolver es, en general, elevado (aumenta como  $2N$ , donde  $N$  es el número de adsorbatos considerados, típicamente del orden de 400–500). En estas simulaciones, a la hora de dar cuenta de la interacción entre el adsorbato y el sustrato, se vuelve a utilizar la aproximación markoviana que mencionábamos antes. La interacción adsorbato-adsorbato suele describirse mediante un potencial repulsivo dipolo-dipolo [38]. En particular, la llamada *fórmula de despolarización de Topping* relaciona la fuerza del dipolo con el recubrimiento [39]. Este tipo de interacción se atribuye a la repulsión electrostática entre los dipolos, que se debe a la transferencia de carga de los adsorbatos al sustrato. Un inconveniente importante en este tipo de simulaciones es que requieren mucho tiempo de cálculo. Además, la interpretación de los resultados numéricos es muy difícil, ya que no es posible realizar o desarrollar tratamientos analíticos sencillos y, por tanto, hay que recurrir a funciones de ajuste empíricas (esto es, obtenidas a partir del ajuste de los cálculos numéricos a los experimentos). Las discrepancias numéricas, que se han encontrado entre los resultados experimentales y los de LMD a la hora de calcular el ensanchamiento que aparece en los picos Q y T al aumentar el recubrimiento, eran hasta ahora un problema abierto [13]. No obstante, se ha mostrado [24] que se puede llegar a un buen acuerdo con el experimento utilizando modelos simples, donde se permite al adsorbato moverse de forma perpendicular a la superficie. A pesar de ello, sigue existiendo una cierta ambigüedad en la interpretación y utilización de dichos modelos (compárese los resultados de la referencia [24] con los de la [26]).

Lo que se propone en esta Memoria es una descripción puramente estocástica para el tratamiento de interacciones a recubrimientos

---

intermedios. Esta descripción, que se ha denominado modelo de *adsorbato aislado interactuante* (ISA, del inglés *interacting single adsorbate*) [37,40–42], está enmarcada dentro del formalismo de Langevin y se basa en la teoría del ensanchamiento colisional de las líneas espectrales desarrollada por Van Vleck y Weisskopf [43] y la teoría cinética de los gases [44]. Dentro de esta aproximación, la difusión se describe mediante una ecuación estándar de Langevin, donde la parte determinista y los efectos vibracionales de la temperatura de la superficie se consideran igual que en la aproximación SA, mientras que, para dar cuenta de la interacción adsorbato-adsorbato, se utiliza un *ruido “shot” blanco* (*white shot noise*, en inglés) [41]. Este ruido sustituye al potencial dipolo-dipolo de las simulaciones LMD. En este modelo tenemos, así, dos tipos de procesos markovianos independientes. El primero se debe a la presencia del sustrato: la escala de tiempo de las excitaciones del sustrato es mucho más corta que la escala de tiempo del movimiento del adsorbato (la frecuencia máxima de la excitación del sustrato es del orden de 20–30 meV y la frecuencia vibracional característica del adsorbato es del orden de 4–6 meV). El segundo es debido a la presencia de la interacción adsorbato-adsorbato, que se simula mediante una *fricción colisional*, donde el tiempo de colisión es mucho más corto que la frecuencia entre dos colisiones consecutivas. Haciendo esto, los dos ruidos pueden considerarse blancos y no correlacionados, lo que nos permite aplicar la ecuación estándar de Langevin para realizar la simulación. En este modelo, no consideramos la fricción electrónica (excitación electrón-hueco) de la red, por lo que la fricción de la superficie quedará reducida a la fricción fonónica, derivada de las fluctuaciones térmicas de la superficie. Por tanto, de acuerdo con el *teorema de fluctuación-disipación*, la fricción total puede considerarse como la suma de la fricción colisional y fonónica. Como se defiende en esta Memoria, la aproximación ISA proporciona un buen acuerdo entre teoría y experimento hasta recubrimientos de al menos el 20%. Así, aunque los cálculos de primeros principios son importantes, a recubrimientos moderados el modelo ISA permite dar una visión complementaria de los movimientos de difusión y vibración de baja frecuencia. Por último, al igual que en la aproximación SA, la incorporación de la fricción electrónica, a nivel teórico, podría considerarse simplemente aditiva. Debido a la naturaleza cuántica del

problema, que cobra importancia a tiempos cortos y bajas temperaturas, el modelo ISA ha sido generalizado a su versión cuántica. Aunque, debemos notar que con este modelo se describe la difusión activada, no la mediada por efecto túnel.

Esta Memoria se ha organizado de la siguiente manera. En el capítulo 2 se describirán las técnicas experimentales que se utilizan para medir los procesos de vibración y difusión de adsorbatos en superficies, explicando sus ventajas e inconvenientes. En particular, nos centraremos en la técnica QHAS, que permite medir ambos procesos conjuntamente. Además, se mostrarán datos experimentales referentes al sistema Na/Cu(001), que es el que se ha utilizado como sistema de referencia en este trabajo. En el capítulo 3, se expondrán los diferentes métodos teóricos que se han empleado para estudiar estos experimentos. Además, en este el capítulo se desarrollará en detalle la aproximación ISA, explicando qué puede aportar al estudio de la difusión y porqué obtiene mejores resultados que otras técnicas. En el capítulo 4, se mostrarán los resultados obtenidos con el modelo ISA para el sistema Na/Cu(001). Por último, en el capítulo 5, se expondrán las conclusiones derivadas de este trabajo, así como los proyectos futuros consecuencia del mismo.



---

## Capítulo 2

---

### Técnicas experimentales

Las técnicas experimentales para el estudio y caracterización de superficies pueden clasificarse atendiendo al tipo de difusión que sean capaces de medir, es decir, lenta o rápida. Así, la *microscopía de campo iónico* (FIM, del inglés *field ion microscopy*) [45–47] y la *microscopía por efecto túnel* (STM, del inglés *scanning tunneling microscopy*) [48–53], aunque tienen la gran ventaja de contar con resolución atómica, están restringidas a la difusión lenta ( $D \sim 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/s) y sólo nos proporcionan “fotos instantáneas” de la posición de los átomos difundidos en sus posiciones de equilibrio a diferentes tiempos.

La técnica QHAS se ha revelado como una herramienta útil para el estudio de la dinámica de los adsorbatos. Esta técnica nos da una información detallada de la estructura y los procesos dinámicos que ocurren en la superficie. Gracias a ella, las bajas frecuencias de vibración de un adsorbato, su acoplamiento con la superficie y la interacción entre adsorbatos se han podido medir en un amplio rango de temperaturas. Al contrario que las técnicas FIM y STM, la técnica QHAS nos aporta una visión indirecta del proceso, por lo que puede ser utilizada para estudiar movimientos de difusión más rápidos. En la tabla 2.1 se muestra una relación de las distintas técnicas mencionadas y el rango de coeficientes de difusión medidos con las mismas.

Aparte de las ya citadas, existen otras muchas técnicas experimentales para estudiar la difusión sobre superficies que no se van a descri-

Técnica	Rango de $D$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )
STM	$10^{-19} - 10^{-16}$
FIM	$10^{-19} - 10^{-16}$
QHAS	$10^{-14} - 10^{-9}$

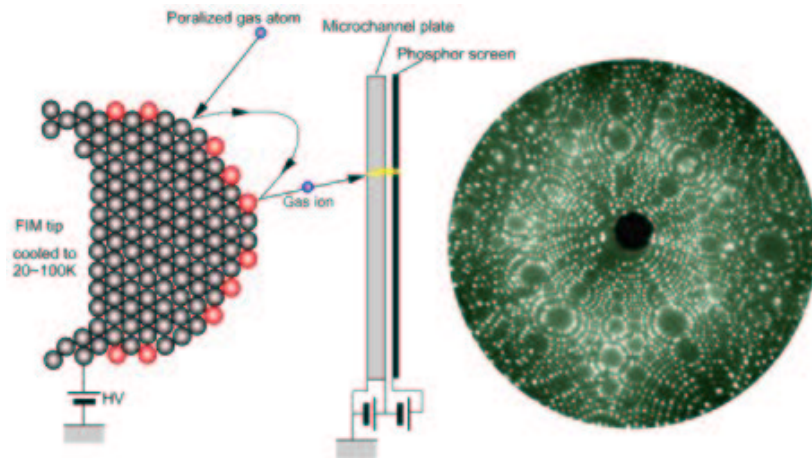
**Tabla 2.1.** Rangos de coeficientes de difusión que podemos medir con las técnicas mencionadas

bir aquí como, por ejemplo la *difracción de electrones de baja energía* (LEED, del inglés *low energy electron diffraction*) o el *microscopio de fuerza atómico* (FAM, del inglés *atomic force microscope*) [54–63]. A continuación se explicarán en detalle estas técnicas experimentales. Además, se presentarán los resultados experimentales del sistema Na/Cu(001) obtenidos con la técnica QHAS.

## 2.1. Microscopía de campo iónico

La *microscopía de campo iónico* fue la primera con la que se consiguió resolver espacialmente átomos individuales, obteniendo la primera medida directa de la difusión de adsorbatos en superficies. El método, que es una evolución de la *microscopía de emisión de campo* [64], fue desarrollado por Erwin Müller [65] y en 1951 se publicaron por primera vez imágenes de estructuras atómicas de tungsteno en *Zeitschrift für Physik* [66].

En la técnica FIM, cuyo esquema puede verse en la figura 2.1, se coloca una aguja de metal afilada en una cámara de ultra alto vacío que después se llena con un gas inerte (helio o neón, por ejemplo). La aguja se enfría hasta alcanzar temperaturas criogénicas (20–100 K) y se aplica un voltaje positivo que va de 5.000 a 10.000 voltios sobre la punta. Así, los átomos de gas absorbidos por la punta se ionizan por la acción del fuerte campo eléctrico que existe en las proximidades de ella, cargándose positivamente, lo que hace que sean repelidos por la punta. Con objeto de recoger estos iones repelidos, se coloca un detector. La imagen que forman estos iones puede tener la resolución suficiente como para mostrar átomos individuales en la superficie de la punta. Tras la primera medida, la punta se calienta rápidamente y



**Figura 2.1.** Esquema de funcionamiento de un microscopio de campo iónico.

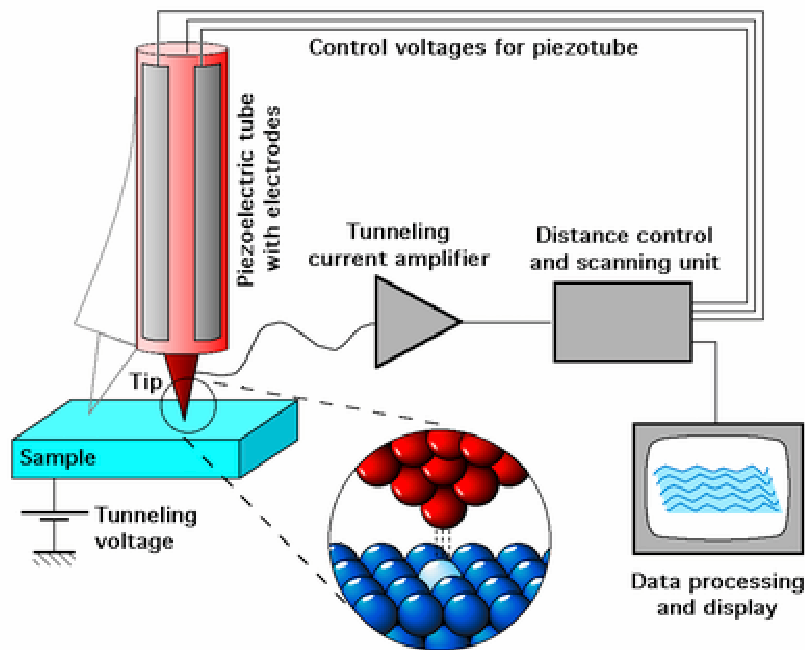
se mantiene a una temperatura alta durante un tiempo determinado. Entonces, se vuelve a enfriar y se repite la medida. Se asume que no existe difusión durante estos procesos de calentamiento y enfriamiento y que el período de calentamiento es lo suficientemente corto como para que los adsorbatos no experimenten muchos saltos.

Al contrario que los microscopios electrónicos, donde la resolución espacial se ve limitada por la longitud de onda de las partículas empleadas en la visualización, el microscopio de campo iónico funciona por proyección y alcanza resoluciones atómicas, con una magnificación aproximada de unos pocos millones de aumentos.

## 2.2. Microscopía por efecto túnel

La *microscopía por efecto túnel* es una técnica muy poderosa a la hora de estudiar las superficies a un nivel atómico. Fue inventada en 1981 por H. Rohrer y G. Binnig [67], del laboratorio IBM de Zurich. Debido a esta contribución, en 1986 fueron galardonados con el Premio Nobel de Física [68].

El funcionamiento de esta técnica está basado en el *efecto túnel* [69]. Según la mecánica clásica, un electrón no puede atravesar una barrera de potencial superior a su energía. Sin embargo, desde el pun-



**Figura 2.2.** Vista esquemática de un microscopio por efecto túnel.

to de vista de la mecánica cuántica, los electrones no están definidos por una posición precisa, sino por una nube de probabilidad. Por eso, es posible que en ciertos sistemas esta nube de probabilidad se extienda hasta el otro lado de la barrera de potencial. De este modo, el electrón puede atravesar la barrera y contribuir a generar una corriente eléctrica. A la intensidad de corriente generada se le denomina intensidad de corriente túnel y es el parámetro de control que nos permite estudiar la topografía de la superficie.

En una instalación cuyo fin es tomar medidas a escala atómica es necesario que el elemento que se use como sonda de medida tenga una resolución de esa misma escala. En un microscopio de efecto túnel la sonda es una punta conductora (por ejemplo, de wolframio). Para que sea lo más afilada posible, se realiza un tratamiento para eliminar los óxidos, ya que en condiciones ideales debe haber un sólo átomo en el extremo de la sonda.

En la figura 2.2 podemos ver el esquema de un microscopio por efecto túnel. La instalación consiste en un circuito eléctrico en el que están incluidos la muestra y la punta de medida. Como se ha señalado anteriormente, el parámetro de medida es la intensidad de corriente túnel. Esta intensidad apenas alcanza los nanoamperios y además es muy sensible tanto a la distancia como a la diferencia de potencial entre la punta y la muestra. Debido a esta sensibilidad, todo el sistema debe estar controlado electrónicamente. Es decir, la toma de medidas y los movimientos de la punta (realizados mediante un dispositivo piezoeléctrico con precisiones que pueden llegar a los 0,05 nm) están controlados por el usuario a través de las interfases correspondientes. Con esta técnica, la difusión atómica se observa en forma de película, donde se puede ver en detalle el mecanismo de difusión, que es de tipo “camino aleatorio” [70]; es decir, la partícula salta hacia delante y hacia atrás a lo largo de una superficie bien caracterizada. Estas medidas han demostrado que los átomos adsorbidos pueden, en un único salto, viajar más de una celdilla unidad de la red cristalina. Ambas técnicas, FIM y STM, están limitadas a procesos de difusión lenta. Para procesos de difusión más rápidos, deben utilizarse métodos indirectos, como la técnica QHAS.

### 2.3. Difracción de neutrones

Haciendo incidir radiaciones electromagnéticas, con longitudes de onda próximas al valor de las distancias interatómicas sobre un cristal cualquier, se producen diagramas de difracción a partir de los cuales es posible obtener información precisa sobre la posición de los átomos del cristal. Recordemos que, según la relación de Broglie, para una partícula que se mueve con cierta velocidad existe una longitud de onda asociada y, por tanto, puede dar lugar a diagramas de difracción cuando interacciona con la materia. Experimentalmente, este hecho fue confirmado por J. P. Thomson (hijo de J. J. Thomson) y A. Reid, quienes consiguieron diagramas de difracción de electrones a través de una lámina de oro [71]. Una curiosidad sobre estos experimentos es que J. J. Thomson ganó el Premio Nobel [72] por mostrar que el electrón presentaba características de partícula y J. P. Thomson lo ganó por mostrar que presentaba características ondulatorias. Con la

demostración de que las partículas aceleradas pueden producir diagramas de difracción se inició el estudio de las estructuras moleculares, dando lugar a las técnicas de difracción de neutrones y de electrones.

Aquí sólo vamos a tratar de las técnicas de difracción de neutrones [27–29] que, como veremos después, son las que dieron origen a las de difracción de átomos de He. Así pues, la primera característica de este método es que los neutrones que presentan longitudes de onda de 1 Å (del orden de las distancias interatómicas) deben poseer velocidades muy altas. Por ello, la fuente utilizada normalmente para producir neutrones con esas velocidades son los reactores nucleares. Como los reactores expelen neutrones con velocidades diferentes, una forma adecuada de producir una distribución gaussiana de velocidades es hacer pasar el haz de neutrones a través de una sustancia denominada *moderador*. Uno de los moderadores más comunes es el grafito. Homogenizar la velocidad de los neutrones es importante, porque cuanto más estrecho sea el rango de velocidades, más estrecho será el rango de intensidades. Controlando la velocidad del haz de neutrones, podremos producir diagramas de difracción de tipo Laue.

En la etapa de detección de los neutrones solía aparecer un problema. Originalmente, se hacía la detección mediante placas fotográficas, lo que limitaba el uso del método, ya que los neutrones no producen respuestas bien definidas en las mismas. Para evitar este problema, actualmente se utilizan una serie de contadores basados en reacciones nucleares con los que se busca la colisión del neutrón con algún átomo. Esta interacción libera radiación gama, protones o alguna otra partícula cargada, que son fácilmente detectadas en cámaras de ionización.

Una de las desventajas de la técnica es que el detector necesita de una fuente suficientemente intensa para producir buenos diagramas de difracción, lo que limita la técnica a sólo algunos laboratorios en el mundo, como el laboratorio Laue-Langevin de Grenoble. Sin embargo, su gran ventaja respecto a los rayos X, es que permite detectar con excelente precisión la posición de los átomos ligeros, como el hidrógeno y el deuterio, y es la única que permite obtener información sobre las características magnéticas de sólidos.

La gran diferencia entre los rayos X y la difracción de neutrones, no obstante, es que los primeros interaccionan con los electrones de los

átomos, mientras que los neutrones interactúan directamente con los núcleos. En esta interacción directa con los núcleos pueden ocurrir tres tipos de dispersión: *elástica*, *magnética* e *inelástica*. El primer tipo de dispersión es el más simple: los neutrones colisionan con los núcleos y son dispersados sin ninguna alteración significativa de intensidad o velocidad con el ángulo de deflexión. Como los núcleos atómicos presentan longitudes de onda de 1 Å, aproximadamente, no notamos ningún efecto de interferencia debido a las diferentes partes del núcleo. El poder dispersante de los neutrones por los elementos químicos es bastante diferente respecto al de los rayos X. En este último, cuanto más grande es el número de electrones en un átomo, mayor será su poder de dispersión. Con los neutrones no ocurre lo mismo ya que el poder dispersante de los neutrones aumenta muy despacio al pasar de núcleos ligeros a pesados. Esta propiedad es la que determina una visualización excelente de átomos ligeros como el hidrógeno.

Con relación al segundo tipo de dispersión, la dispersión magnética, podemos decir que los neutrones, aunque no poseen carga, no deben ser considerados como esferas inertes. Los neutrones, así como los electrones y protones, presentan un movimiento de rotación propio, el espín, generando un momento magnético sobre éste. De esta manera, si un átomo posee uno o más electrones con espines desemparejados, estos tendrán un momento magnético que, asociado con el momento magnético del núcleo atómico, interactuará con el momento magnético del neutrón, que será dispersado. Esta dispersión magnética es una función del ángulo de dispersión, de la longitud de onda del haz de neutrones y del ángulo entre los momentos magnéticos. Así, si utilizamos un haz de neutrones polarizados, podremos obtener información sobre la estructura magnética de los cristales.

Finalmente, mediante la técnica de difracción de neutrones se han obtenido detalles de las partículas en un cristal a través del análisis de los *difractogramas* correspondientes, presentando como característica la inalteración de la energía de los neutrones, como es el caso de la dispersión elástica. Sin embargo, es posible que los neutrones, al colisionar con los núcleos, presenten dispersiones en que ocurra alguna transferencia parcial de energía, resultando lo que se denomina dispersión inelástica. Esta pérdida o ganancia de energía de los neutrones ocurre a través de la variación de las energías vibracionales del

	helio	electrones	neutrones	rayos X
(1)	5–100	$(0,1-3) \times 10^5$	1–100	$(0,4-3) \times 10^7$
(2)	1	3–5	$\gg 1$	$\gg 1$
(3)	0,2	3	0,001	$> 8$
(4)	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$(0,1-1) \times 10^{-3}$	$10^{-4}$
(5)	$10^{-3}$	$10^{-23}$	$> 10^5$	$> 10^5$

**Tabla 2.2.** De arriba a abajo, en cada una de las filas de la tabla, se da: (1) el rango de energías de la sonda, (2) el número de capas que penetra, (3) la resolución en energías (meV) y (4) en momentos  $k$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) y (5) la máxima presión ambiental ( $P_a$ ).

crystal analizado. Los cálculos indican que la magnitud de un cuanto de energía suficiente para alterar los movimientos vibracionales en un cristal, presenta el mismo orden que la energía de los neutrones incidentes. Por tanto, midiendo las energías inicial y final de los neutrones se puede deducir la energía de las vibraciones de la red cristalina. Este efecto no se puede observar con los rayos X, ya que estos presentan una energía 100.000 veces mayor que los neutrones y, por consiguiente, cualquier dispersión será despreciada.

Con los neutrones no sólo se puede medir la transferencia de energía al cristal, sino que también se puede determinar el impulso y el sentido del movimiento del fotón creado o aniquilado. Así, pues, la aplicación de la técnica de difracción de neutrones ofrece una serie de datos que no pueden obtenerse mediante otras técnicas. Probablemente, el factor que limita más su aplicación, como fue mencionado anteriormente, es el hecho de que estas medidas están vinculadas a reactores nucleares, lo cual constituye una limitación difícil de ser superada.

Con objeto de establecer una mejor comparación entre los distintos tipos de sondas, en la tabla 2.3 se muestran diferentes características de las mismas.

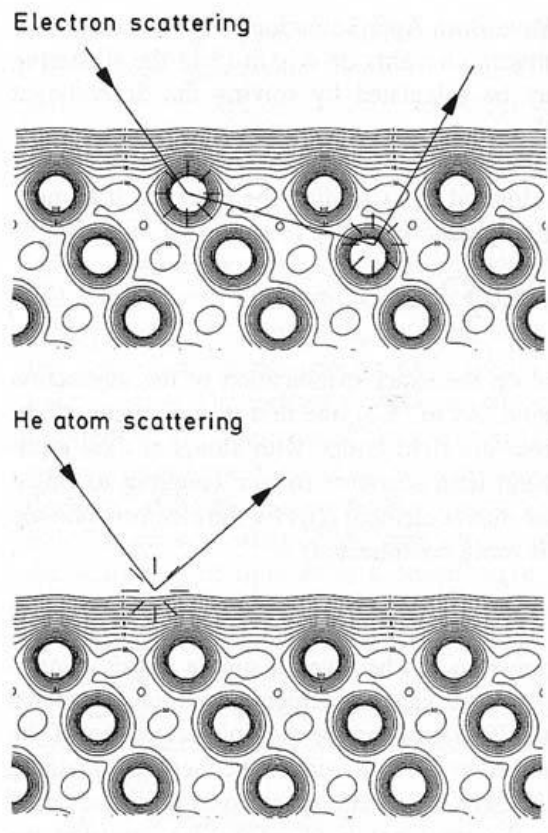
#### 2.4. Dispersión casi-elástica de átomos de helio

La técnica QHAS [10, 73] es el análogo en superficies de la difracción de neutrones con la que se han estudiado exitosamente las



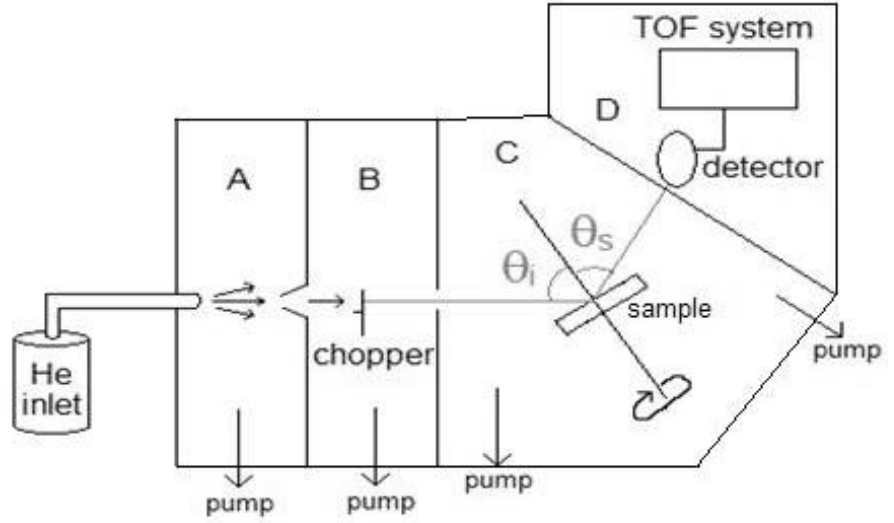
características de volumen de los materiales. En 1930, Estermann y Stern llevaron a cabo [74, 75] el primer experimento de difracción de átomos de helio sobre LiF (100) [76]. Sin embargo, la gran velocidad de dispersión del haz de helio, igual que comentamos en la sección anterior con la difracción de neutrones, constituía una gran limitación de la resolución experimental en esta técnica. Por eso, su popularidad no llegó hasta 1970, cuando se desarrollaron fuentes capaces de producir haces monocromáticos fuertes e intensos a alta presión. El interés en estudiar la colisión de gases enrarecidos con superficies sólidas apareció por su conexión con la aeronáutica. En 1970, se publicaron muchos trabajos en este campo [77], sin embargo no fue hasta 1980 cuando una tercera generación de fuentes de haces hizo posible estudiar los fotones de la superficie mediante *dispersión de átomos de He* (HAS, del inglés *He atom scattering*). Estas fuentes eran capaces de producir haces de átomos de helio con una resolución en energías de menos de 1 meV, haciendo posible resolver explícitamente los cambios de energía tan pequeños que se producen por la interacción inelástica de los átomos de helio con los modos vibracionales de la superficie. Esto permite utilizar la técnica HAS para investigar la dinámica de la red. La primera medida de la curva de dispersión de los fonones de la superficie fue en 1981 [78], lo que llevó a incrementar el interés en la aplicación de la técnica HAS en el estudio de la dinámica de la superficie.

Los enlaces en una superficie son diferentes a los que presenta el volumen del material. Por eso, si queremos describir de una forma precisa las características y propiedades de la superficie, es necesario comprender los mecanismos de enlace que tienen lugar en la superficie. Para ello, uno debe emplear una técnica que sea capaz de sondear sólo la superficie. Así, la partícula que incide (electrón, neutrón o átomo) debe ser capaz de “ver” la superficie o, dicho de otro modo, de obtener información acerca de la superficie. Si la penetración de la partícula en la muestra es demasiado profunda, la información obtenida puede venir tanto de la superficie como del volumen. La técnica HAS es la única técnica cuya penetración en la muestra se reduce a un número muy pequeño de capas, por lo que la información que nos proporciona proviene casi exclusivamente de la superficie. En la figura 2.3 podemos ver esquemáticamente la diferencia entre la difracción de electrones y la de átomos de He.



**Figura 2.3.** Comparación entre la penetración de átomos de He y la de electrones en una superficie.

Las ventajas que nos llevan a usar átomos de helio en vez de rayos X, neutrones o electrones para estudiar la estructura de la superficie y la dinámica de los fonones son muchas. Además de su ligereza (que, como hemos mencionado antes, les hace ser sondas ideales por no penetrar mucho en la superficie), también son neutros, por lo que no son sensibles a las cargas de la superficie. Como gas noble, el átomo de helio es químicamente inerte. Por tanto, cuando son utilizados a energías térmicas, como sucede en la mayoría de los casos, el haz de átomos de helio es una sonda inerte (química, eléctrica y mecánicamente). Esto le capacita para el estudio de la estructura y dinámica de la superficie



**Figura 2.4.** Montaje experimental para la utilización de la técnica QHAS.

de una gran variedad de materiales, incluidos aquéllos con superficies reactivas o metaestables. Los átomos de helio pueden sondear superficies hasta en presencia de campos magnéticos y durante el proceso de ultra alto vacío sin interferir en él.

#### 2.4.1. Técnica de tiempos de vuelo

Aunque para cada material se puede dar una disposición diferente, la estructura experimental básica para su estudio mediante la técnica QHAS consta de: una fuente de haces moleculares, una muestra que se sitúa dentro de una cámara de vacío, detectores para registrar los estados finales del haz y aparatos auxiliares que controlan el estado de la muestra durante el tiempo que dura el experimento.

En la figura 2.4 puede verse un esquema del montaje experimental. El haz atómico, que debe de ser monocromático, intenso y con una divergencia angular mínima, se crea mediante la expansión adiabática del helio a una presión de  $\sim 200$  bar, haciéndolo fluir por una “boquilla” de pequeño diámetro ( $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ ) [17, 21, 73, 79]. Una apertura

cónica entre A y B, llamada “skimmer”, extrae la parte central del haz de helio. En este punto, los átomos del haz se mueven con una velocidad casi uniforme. Contenido también en la zona B está el “chopper”, que es el responsable de generar las medidas de tiempos de vuelo que discutiremos más adelante. La cámara de dispersión (zona C) contiene generalmente el manipulador del cristal y otros instrumentos analíticos que pueden utilizarse para caracterizar la superficie del cristal. Con objeto de mantener limpia la superficie, la presión en la cámara debe de estar entre  $10^{-8}$  y  $10^{-9}$  Pa, lo que requiere el uso de bombas de vacío turbomoleculares o criogénicas. El manipulador permite optimizar las posiciones  $X$ - $Y$ - $Z$  del cristal. Una vez que el haz colisiona con la superficie del cristal, se dirige al detector (zona D), que esta conectado a un analizador de tiempos de vuelo para medir las pérdidas de energía.

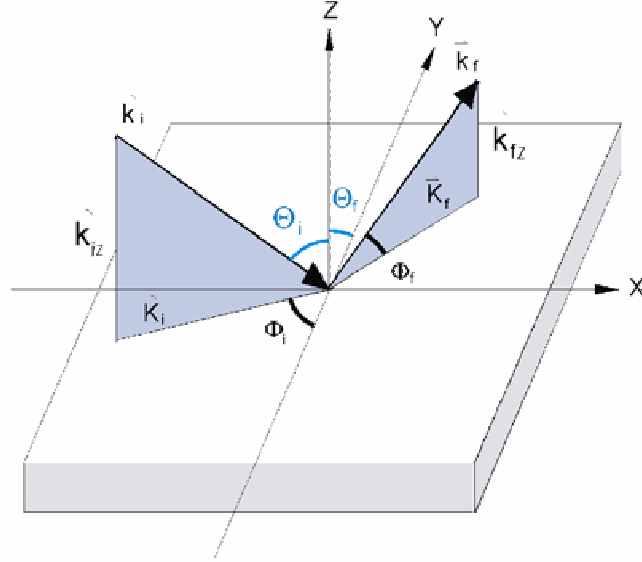
En la figura 2.5, se muestra un diagrama cinemático para el estudio de la dispersión de los átomos de He. Como puede observarse, la cinemática se encuentra completamente definida por los vectores de ondas inicial y final,  $\mathbf{k}_i$  y  $\mathbf{k}_f$ , respectivamente, así como por el ángulo incidente,  $\theta_i$ . En la mayoría de los aparatos experimentales se mantiene constante el ángulo  $\theta_{SD}$  entre la fuente y el detector. Las componentes paralelas a la superficie de los vectores de ondas incidente y final son  $\mathbf{K}_i$  y  $\mathbf{K}_f$ , respectivamente.

En condiciones donde predomina la dispersión elástica, las posiciones angulares relativas de los picos de difracción reflejan las propiedades geométricas de la superficie. Es decir, las posiciones de los picos de difracción revelan la simetría del espacio bidimensional que caracteriza la superficie observada del cristal. La dispersión elástica está gobernada por dos condiciones cinemáticas: la conservación de la energía y la ley de Bragg [80],

$$E_f = E_i, \quad (2.4.1)$$

$$\mathbf{K}_f = \mathbf{K}_i + \mathbf{G}, \quad (2.4.2)$$

respectivamente, donde  $\mathbf{G}$  es el vector de la red recíproca. Mediante la construcción de la denominada esfera de Ewald [80] se determinan los picos de difracción que tienen que detectarse, así como los ángulos de dispersión a los que deben aparecer. El patrón de difracción que



**Figura 2.5.** Cinemática de la dispersión de haces por superficies.

se observa, por tanto, viene determinado por la periodicidad de la superficie, de forma similar a como sucede en la dispersión de Bragg de electrones y rayos X.

La presencia de defectos en la superficie, como los adsorbatos, hace que cuando el haz incidente sea dispersado por los mismos pierda coherencia, esto da lugar a la dispersión casi-elástica [17, 21, 73, 79]. Para estudiar este tipo de dispersión es necesario llevar a cabo un análisis energético de los átomos dispersados, que se realiza mediante la técnica de TOF. El TOF se define como el tiempo que tarda un pulso de haz de He desde que sale del “chopper” hasta que alcanza el detector. Los átomos de He que pierden energía al interactuar con la superficie son más lentos y tardan más tiempo en llegar al detector; en cambio, los átomos que al interactuar con ésta ganan energía llegan antes. La distribución de TOFs que se recoge en el detector es transformada a un espectro de transferencia energética, resultando un conjunto de picos que dan reflejo de todos los procesos elementales que ocurren en la superficie. En un espectro típico de transferencia

energética se observan tres tipos de picos:

1. Un pico de alta intensidad (pico central en la figura 2.6) cuyo máximo corresponde a una transferencia energética casi nula (pico Q).
2. Diferentes picos (no aparecen en la figura 2.6) debidos al intercambio energético del átomo de He con los fonones de la superficie (RW [81] y LR), que aportan información acerca de la dispersión inelástica que tiene lugar en la superficie (creación y aniquilación de fonones).
3. Picos débiles (a la izquierda y derecha del pico central en la figura 2.6) que corresponden a los adsorbatos que quedan atrapados en los pozos de potencial experimentando un movimiento vibracional (*traslación y rotación frustrada*), y son llamados modos T y R. Su primera medida mediante QHAS tuvo lugar en 1986 [19].

En la dispersión casi-elástica, debemos modificar las relaciones cinemáticas que teníamos antes para la elástica. Así, la conservación de la energía cumplirá la relación

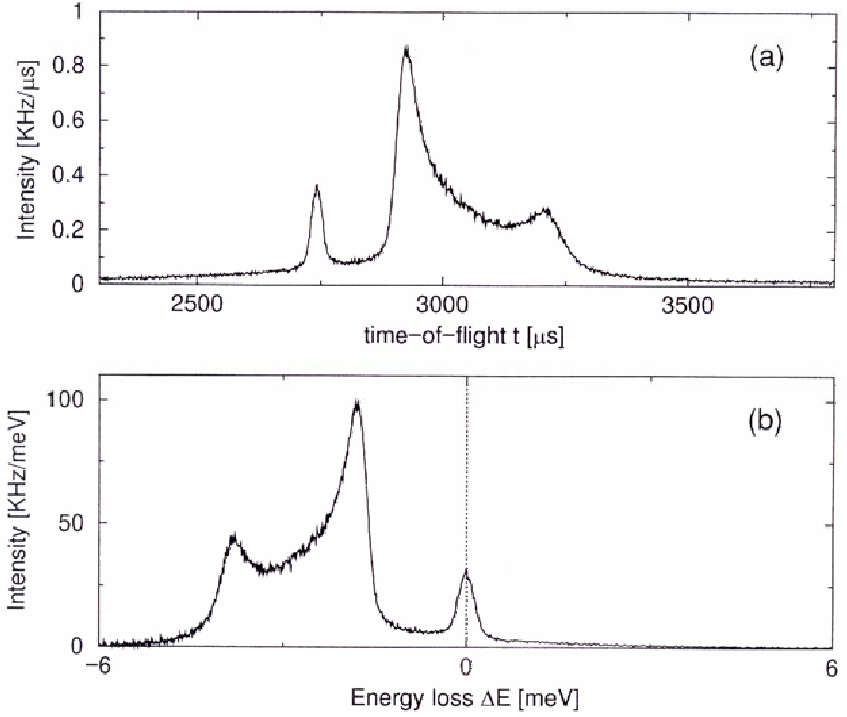
$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} + \Delta E, \quad (2.4.3)$$

donde  $\Delta E = \hbar\omega$ . Si el haz atómico gana energía al entrar en contacto con la superficie ( $\Delta E > 0$ ), se produce la aniquilación de un fonón, y si la pierde ( $\Delta E < 0$ ), se produce su creación. Al perder o ganar energía, el haz atómico saldrá de la superficie con una velocidad diferente a la que entró, provocando así los desfases en tiempos de llegada que se detectan mediante los TOFs. Por otra parte, la transferencia de momento paralelo vendrá dada por

$$\Delta \mathbf{K} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i, \quad (2.4.4)$$

ya que a los recubrimientos considerados, T y R no son modos dispersivos.

Si cambiamos los ángulos de dispersión o la energía del haz incidente, es posible hacer un muestreo de la colisión inelástica a diferentes valores de la energía y de la transferencia de momento, obteniendo una

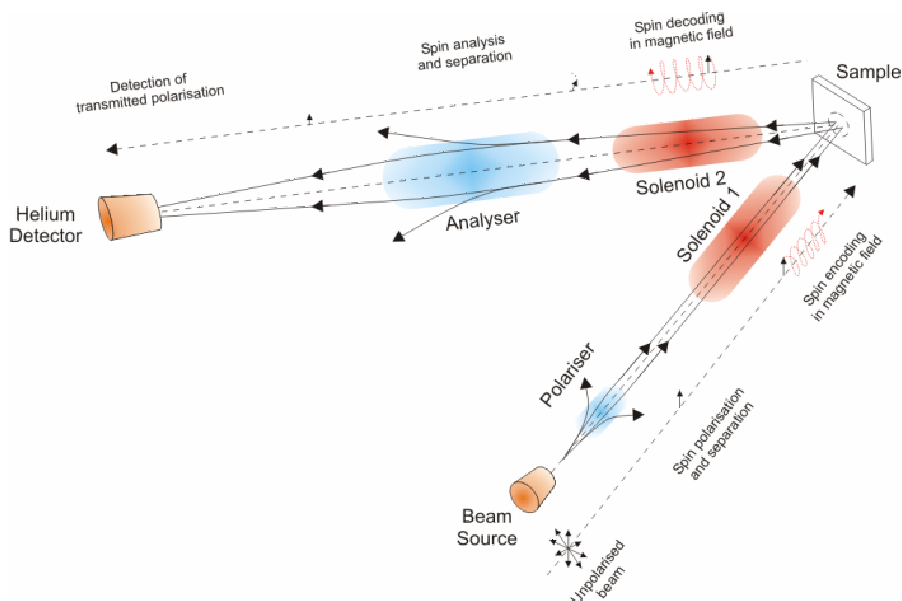


**Figura 2.6.** (a) Espectro de tiempos de vuelo. (b) El mismo espectro convertido en un espectro de transferencia energética.

información completa de las relaciones de dispersión de los modos de la superficie. El análisis de estas curvas de dispersión nos da la información que buscábamos acerca de la estructura de la superficie y sus enlaces.

#### 2.4.2. Técnica del eco de espín de $^3\text{He}$

A mediados de los 90, en el Instituto de Física de la Universidad de Heidelberg, se desarrolló [82–84] una nueva técnica de haces moleculares que mejoró la resolución de los espectrómetros de tiempos de vuelo en unos 4 órdenes de magnitud. Esta técnica, conocida como *eco de espín de  $^3\text{He}$*  (He3SE, del inglés *helium-3 spin echo*) [21–23, 85–91],



**Figura 2.7.** Esquema de la técnica de eco de espín.

es un análogo directo del eco de espín de neutrones, desarrollado por Mezei [92]. El He3SE obtiene esa resolución tan fina utilizando la precesión del espín de la resonancia magnética nuclear como un reloj interno en cada átomo individual dentro del haz. La mejor forma de explicar el principio que rige un experimento de He3SE, que está ilustrado en la figura 2.7 y se desarrolla actualmente en el grupo de Física de Superficies del laboratorio Cavendish de Cambridge, es por medio de una descripción semiclásica. Tras la producción de un haz de He en una fuente supersónica estándar, se hace pasar el haz a través de un multipolo magnético con la finalidad de polarizar el espín nuclear de los átomos de He. Dependiendo de la naturaleza del dipolo magnético, a veces es necesario pasar el haz a través de un campo dipolar para asegurarse de que el espín de todos los átomos está situado en la misma dirección macroscópica, que es perpendicular al eje del haz. El haz se dirige entonces a través de un campo magnético solenooidal paralelo a la dirección del haz.



El ángulo con el que cada espín de He gira en el campo viene dado por la relación

$$\phi_1 = \frac{\gamma}{v_1} \int B_1(z) dz, \quad (2.4.5)$$

donde  $\gamma$  es el radio giromagnético para el  $^3\text{He}$  ( $\gamma = 2\pi \times 32,433 \text{ MHz/T}$ ),  $B_1$  es el campo magnético en el solenoide y  $v_1$  es la velocidad de cada átomo particular de helio a lo largo del eje del haz (dirección  $z$ ). Como el haz ligeramente monocromático viaja a través del campo, cada espín individual del He evoluciona de diferente manera. Por esto, la polarización macroscópica del haz decae de la forma

$$P = \int f(\lambda) \cos \left[ \frac{m}{\hbar} \int B_1(z) dz \right] d\lambda, \quad (2.4.6)$$

donde  $\lambda$  representa la longitud de onda de de Broglie,  $f(\lambda)$  es la dispersión de longitudes de onda en el haz, y  $m$  es la masa del átomo de He. Una vez acabado el proceso de los espines, que suele llevar unas 3.500 rotaciones, los átomos se dispersan sobre la muestra objeto de estudio. Dependiendo de la naturaleza y geometría de dispersión de la muestra, algunos de los átomos dispersados serán pasados a través del segundo brazo del espectrómetro, donde experimentará un campo magnético antiparalelo que “desenrolla” de nuevo el espín. Si los campos solenoidales son idénticos, la rotación total del espín vendrá dada por

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 = \frac{\gamma m}{2\pi\hbar} (\lambda_1 - \lambda_2) \int B(z) dz, \quad (2.4.7)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren, respectivamente, a los solenoides 1 y 2 de la figura 2.7. Si existe transferencia de energía entre el átomo de helio y la muestra, entonces  $\lambda_1 \neq \lambda_2$  y, así, con campos idénticos podemos tener una rotación del espín finita. Para pequeñas transferencias de energía, el ángulo de rotación es linealmente proporcional a la transferencia de energía,  $\hbar\omega$ , de acuerdo con la relación [83]

$$\phi \approx \frac{\gamma m^2 \lambda^3 \int B(z) dz}{2\pi\hbar^2} \omega. \quad (2.4.8)$$

De aquí se deduce que, midiendo el ángulo de precesión del espín resultante, es posible medir el cambio en la energía del átomo de He. Como esta técnica es independiente de la dispersión de velocidades en el haz de He y la integral de campo magnético,  $\int B dz$ , puede hacerse más grande para magnificar el efecto de la rotación, es posible medir cambios de energía con una resolución muy alta. Se puede definir una constante de tiempo para esta relación, tal que  $\phi = \omega t_{se}$ , donde  $t_{se}$  es el tiempo de eco de espín, que cae dentro de la escala de tiempos en la que se lleva a cabo la dispersión [83].

Experimentalmente, la polarización macroscópica  $P$  del haz, se mide en el punto eco de espín como una función de la fuerza del campo solenoidal. Las diferentes fuerzas del campo corresponden a medidas en un rango de tiempos de eco de espín diferentes. Así, la polarización medida corresponde a la transformada de Fourier coseno en el tiempo del *factor de estructura dinámico* o a la transformada de Fourier espacial de la función de correlación de Van Hove,

$$P = \langle \cos \phi \rangle = \int S(\Delta \mathbf{K}, \omega) \cos(\omega t_{se}) d\omega = I(\Delta \mathbf{K}, t_{se}). \quad (2.4.9)$$

En la técnica QHAS, generalmente se mira la dependencia en  $\Delta \mathbf{K}$  del ensanchamiento del pico Q para caracterizar la dinámica del proceso de difusión. Sin embargo, usando ecos de espín se debe mirar a la transformada de Fourier de estos resultados que nos proporciona la polarización. En el caso de modelos de difusión simples, los experimentalistas esperan ver un decaimiento exponencial con  $\Delta \mathbf{K}$

$$I(\Delta K, t_{se}) = I(\Delta K, 0) e^{-\Gamma(\Delta K) t_{se}}, \quad (2.4.10)$$

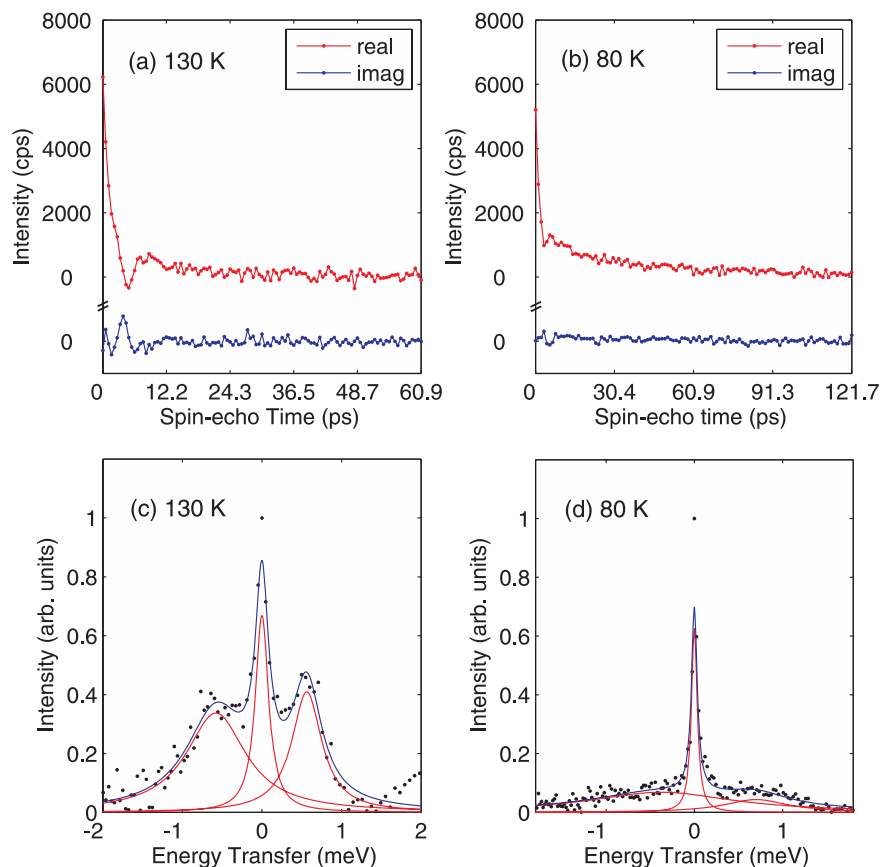
donde  $\Gamma(\Delta \mathbf{K})$  es la *anchura a mitad de la altura* (FWHM, del inglés *full width at half maximum*) del pico, ya que para ellos  $S(\Delta \mathbf{K}, \omega)$  es una lorentziana. De acuerdo con esto, en el caso de la difusión continua, el decaimiento tendrá una dependencia cuadrática en  $\Delta \mathbf{K}$ , mientras en el caso de la difusión por saltos,  $\Gamma(\Delta \mathbf{K})$  adquiere una forma periódica (de acuerdo al modelo simple desarrollado por Chudley-Elliot [93]).

Una de las ventajas de esta técnica es que nos brinda la posibilidad de obtener tanto la parte real como la imaginaria de  $I(\Delta K, t)$ . En la figura 2.8 podemos ver un ejemplo para el sistema Cs/Cu(001) [25], en el que se muestran las componentes real e imaginaria de la función

de dispersión intermedia de forma separada. En (a) ( $\Theta_{\text{Na}} = 0,044$  y  $T = 130$  K) se pueden observar oscilaciones tanto en la parte real como en la imaginaria para tiempos de eco de espín cortos. Estas oscilaciones se deben a átomos en la superficie que se están moviendo con un período determinado, como puede ser un modo vibracional particular o un fonón de superficie. El decaimiento de esta oscilación con el tiempo de eco de espín refleja la coherencia y tiempo de vida de esta vibración. En (b) se muestra una medida equivalente para una temperatura de 80 K. En este caso, la amplitud de la oscilación ha desaparecido casi por completo, dejando un decaimiento prácticamente exponencial en la parte real y una parte imaginaria casi plana. Esto indica que existe una difusión no periódica en la superficie que es equivalente a un ensanchamiento casi-elástico en el dominio de energías (debido a la presencia de otros adsorbatos). Para procesos de difusión simple (como el movimiento browniano), la polarización decae exponencialmente con el tiempo, permitiendo que la constante de decaimiento pueda ser ajustada a los datos. Esta es la aproximación experimental más utilizada a la hora de interpretar las medidas de la difusión. A priori, cabría esperar que hubiera una mayor difusión a 130 K, sin embargo la amplitud tan fuerte de las oscilaciones unido al hecho de que tanto estas como la difusión decaen en escalas de tiempo similares hace difícil ajustar una constante de decaimiento diferente para cada proceso. Por esto, con motivo de separar estas constantes, los experimentalistas prefieren trabajar en el dominio de energías aplicando la transformada de Fourier a las medidas y obteniendo el factor de estructura dinámico,  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ . El espectro de transferencia energética resultante para las temperaturas de 130 K y 80 K se muestra en (c) y (d), respectivamente. En ellas se pueden ver los diferentes picos Q para ambas temperaturas, haciéndose evidente su estrechamiento en 80 K, lo que indica una menor difusión. Para poder interpretar estos resultados, se desarrolló la versión cuántica de la aproximación ISA, que está explicada en detalle en el capítulo siguiente.

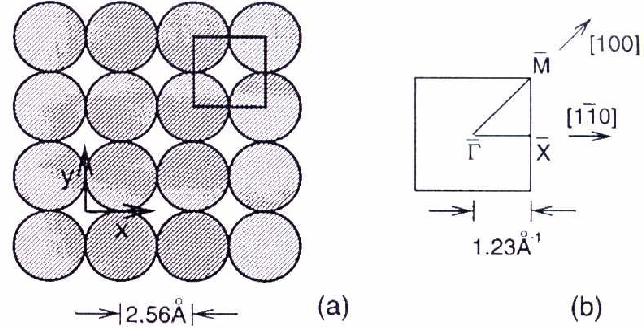
## 2.5. Resultados experimentales

Debido a las ventajas mencionadas antes, vamos a revisar ahora resultados obtenidos mediante la técnica QHAS. Con esta técni-



**Figura 2.8.** Medidas HeSE a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$  para un recubrimiento de 0,044 de Cs en Cu(001) a (a) 130 K y (b) 80 K ( $\Delta \mathbf{K} = -0,27 \text{ \AA}^{-1}$  y  $-0,31 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivamente). Las partes real e imaginaria de la polarización se muestran de forma separada. La oscilación en (a) corresponde al modo de los fonones, mientras que el decaimiento exponencial que esta presente tanto en (a) como en (b) corresponde al ensanchamiento del pico Q debido a la difusión. (c) y (d) muestran las transformadas de Fourier de (a) y (b) después de haber sido convertidas a escala energética.

ca se han estudiado experimentalmente numerosos sistemas, como el Na/Cu(001) [12, 13], el CO/Cu(001) [11, 14], el Cs/Cu(001) [25] y el CO/Pt(111) [15, 16]. Entre estos, en esta Memoria se ha escogido el



**Figura 2.9.** Superficie de Cu(001) en el espacio real (a) y la primera zona de Brillouin de la red recíproca (b). Las direcciones de difusión son la diagonal  $[100]$  y la paralela  $[1\bar{1}0]$ .

Na/Cu(001) como sistema modelo, que se explicará con más detalle a continuación.

### 2.5.1. Na-Cu(001)

La superficie de Cu(001) presenta dos direcciones de difusión [12]: diagonal  $[100]$  y paralela  $[1\bar{1}0]$ . En la figura 2.9, se muestran esquemáticamente ambas direcciones, así como la estructura de la superficie en el espacio real y recíproco.

Los resultados experimentales que se describirán a continuación se realizaron con un aparato de QHAS de alta resolución, con un ángulo fijo entre el haz incidente y el reflejado  $\theta_{SD} = 95,8^\circ$ , variando el ángulo del haz incidente ( $\theta_i$ ) con respecto a la normal a la superficie. La transferencia de momento paralelo viene dada, como se indicó anteriormente, por la relación cinemática

$$\Delta\mathbf{K} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i = \mathbf{k}_f \sin(\theta_{SD} - \theta_i) - \mathbf{k}_i \sin \theta_i, \quad (2.5.1)$$

donde  $\mathbf{k}_i$  y  $\mathbf{k}_f$  son los vectores de ondas inicial y final, respectivamente.

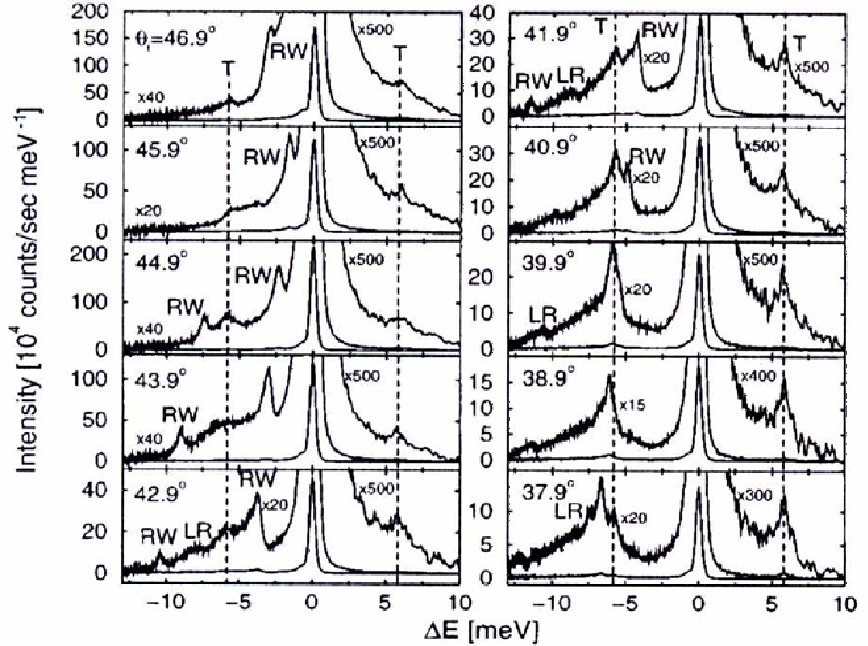
En la figura 2.10 se muestran varios espectros de tiempos de vuelo [12] a una recubrimiento de Na de  $\Theta = 0,047$  para un rango de ángulos menores que el del pico especular, que aparece a  $\theta_i = 47,9^\circ$  a una temperatura de la superficie  $T_s = 50$  K. A esta temperatura

tan baja la difusión es lo suficientemente lenta como para no afectar a la anchura de los picos, por lo que todos los rasgos elásticos e inelásticos están particularmente marcados. En particular, en esta medida a lo largo de la dirección [100], la energía del haz incidente es de 19,5 meV. El espectro mostrado en la figura 2.10 se ha transformado a una escala de transferencia energética que tiene su origen en el pico casi-elástico (correspondiente a la dispersión elástica de átomos de Na). Además de este pico, se observan varios picos inelásticos, los que aparecen a transferencias de energía positivas corresponden a los procesos de aniquilación de fonones y los que aparecen a transferencias de energía negativas corresponden a los de creación. Como se puede ver, la energía de los picos RW [81] cambia con el ángulo incidente, indicando dispersión, mientras que en el modo T (que aparece a  $\Delta E = \pm 5,8$ ) no se observa tal dispersión. Cuando el adsorbato se mueve a lo largo de la superficie, el pico central a  $\Delta E = 0$  se ensancha, por lo que los átomos de Na no experimentan una dispersión elástica real. Por este motivo, como se indicó anteriormente, a este pico se le denomina casi-elástico y su anchura se utiliza para determinar el movimiento difusivo del adsorbato. Esta Memoria se centrará únicamente en este pico y en los modos T, que describen el movimiento vibracional traslacional frustrado del adsorbato.

En la figura 2.11 se ven una serie de distribuciones de TOFs convertidas a escala energética [13] para unos recubrimientos de Na de  $\Theta = 0,028$  y  $0,18$  sobre Cu(001) y  $\Delta K = 0,86 \text{ \AA}^{-1}$  en la dirección [100]. La anchura del pico Q se encuentra enmascarada por la anchura intrínseca del instrumento de medida, ya que la anchura del pico es del mismo orden que la resolución energética del aparato. Así, para extraerla, los experimentalistas suponen que tiene la forma de una lorentziana y que, al convolucionarla con el perfil gaussiano de la función respuesta del instrumento, debe darnos la distribución energética medida experimentalmente. Esto es lo que se conoce como *perfil de Voight*. Explícitamente, la expresión utilizada es

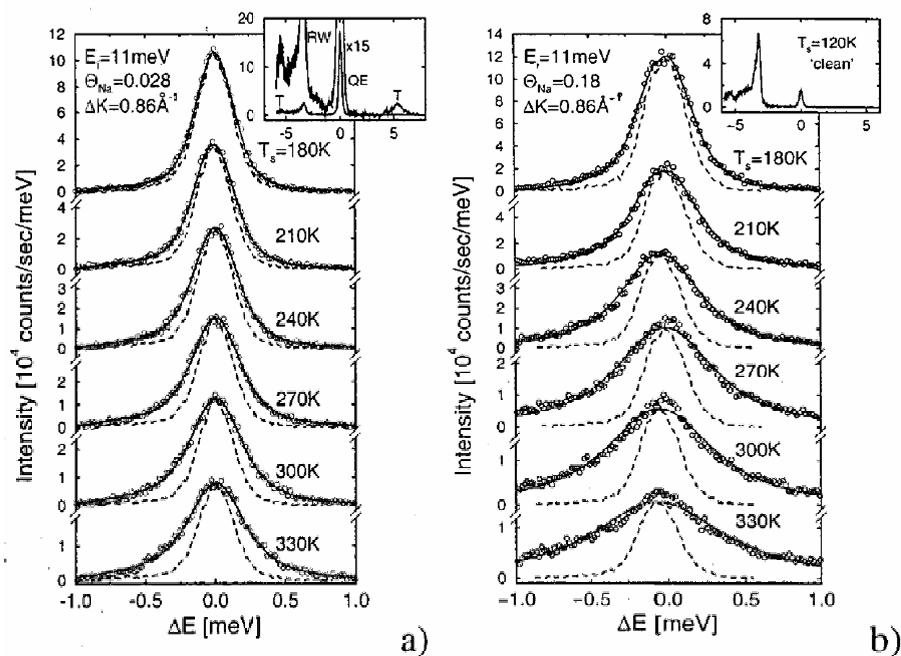
$$FT(I_{exp}) = FT(I_{resp}) \circ FT(L), \quad (2.5.2)$$

donde  $I_{exp}$  es la distribución energética medida experimentalmente,  $I_{resp}$  la función respuesta del instrumento (gaussiana) y  $L$  es la función lorentziana que representa el pico Q correspondiente a la difusión.



**Figura 2.10.** Espectros típicos de TOFs para un recubrimiento de Na de  $\Theta = 0,047$  en Cu(001) a  $T_s = 50$  K para 10 ángulos incidentes distintos. El espectro ha sido convertido a una escala de transferencia energética. La energía del haz incidente es de 19,5 meV orientada en la dirección [100]. Aparte del pico casi-elástico  $\Delta E = 0$ , se observan el resto de los picos inelásticos que aparecen en un experimento de QHAS (LR, RW y modo T).

En los tres casos,  $FT$  simboliza la transformada de Fourier de las funciones correspondientes. Así, pues, el único parámetro de ajuste es la anchura de la lorentziana, ya que la de la gaussiana es conocida experimentalmente. La curva resultante puede entonces ajustarse a los datos experimentales por mínimos cuadrados. Al aumentar el recubrimiento de Na sobre la superficie (de izquierda a derecha en la figura 2.11), apreciamos un ensanchamiento de los perfiles de línea (y también con el aumento de la temperatura), cuya explicación es uno de los objetivos de esta Memoria. Además, se mostrará que el perfil de



**Figura 2.11.** Espectro de transferencia de energía (pico Q) a diferentes temperaturas de la superficie y con dos recubrimientos de Na diferentes. Los círculos abiertos muestran los puntos experimentales, mientras que las líneas discontinuas muestran la función respuesta del instrumento. La línea sólida a través de los datos experimentales refleja un perfil de Voigt [convolución de la función respuesta del instrumento (función gaussiana) con un perfil lorentziano optimizado]. En el recuadro de la parte superior de la figura se representa el espectro de tiempos de vuelo ampliado para poder observar el modo T.

línea de los picos Q y T no tiene por qué ser una lorentziana, sino que es una función intermedia entre una lorentziana y una gaussiana, cuya forma depende de diferentes parámetros, como la fricción de la superficie, la transferencia de momento paralelo, y/o la estructura de la red (barrera de activación, período, etc.), esto es lo que se llama MNE.

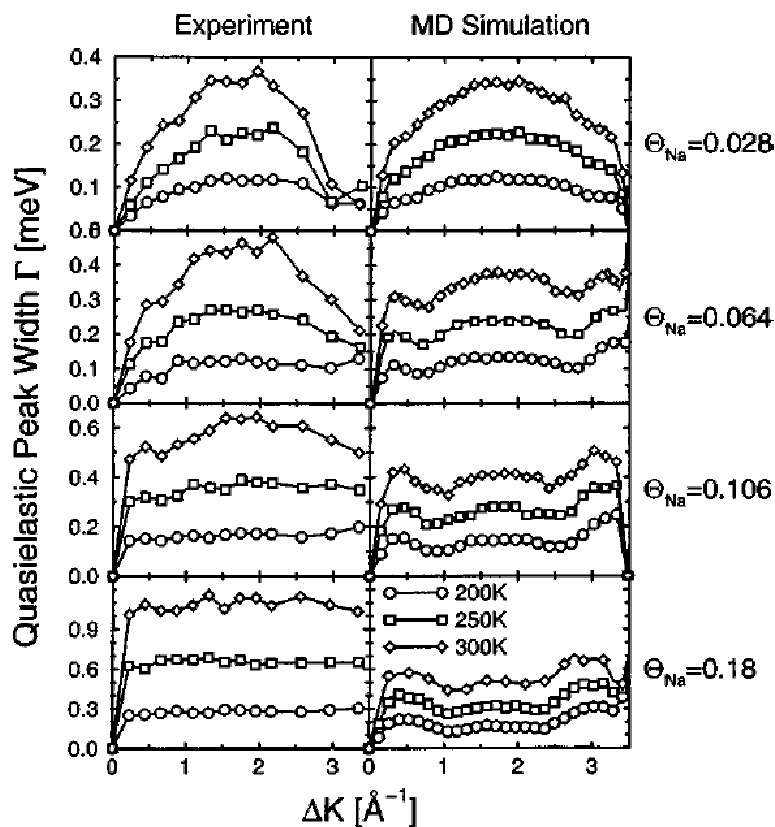
El recuadro de la figura 2.11 ilustra el espectro completo de tiempos de vuelo en el cuál, además del pico Q, también se aprecian las



estructuras inelásticas (modo T y RW). El tiempo de vida del modo traslacional frustrado se obtiene de la anchura del pico de creación en el espectro TOF después de ser transformado a una escala de transferencia energética. Igual que en el caso del pico Q, la forma de obtener resultados cuantitativos es utilizando técnicas de deconvolución. Si asumimos un decaimiento exponencial del estado vibracional con un tiempo de decaimiento  $\tau$ , el perfil de línea vendrá dado por una lorentziana. Además, la energía vibracional se puede identificar con el valor  $\Delta E$  en el centro de la lorentziana.

Obviamente, la calidad de estos ajustes que determinan las formas de línea del pico Q y el modo T dependen fuertemente de con qué precisión se determine la función respuesta del aparato. En el caso de la dispersión casi-elástica, la función respuesta puede ser determinada directamente midiendo el espectro TOF del pico de difracción especular. Como los procesos inelásticos contribuyen muy poco en este pico se puede considerar como puramente elástico. En el modo inelástico T, la resolución energética es ligeramente diferente a la de la dispersión elástica debido al diferente tiempo de vuelo de los átomos de helio dispersados inelásticamente. Esta dependencia de la resolución energética con el tiempo de vuelo es común a todos los métodos TOF. En el caso de la dispersión de helio, la dependencia de la resolución energética con respecto a las condiciones experimentales ha sido ampliamente estudiada tanto teórica [94, 95] como experimentalmente [94]. Además, la necesidad de encontrar un perfil de línea fiable que nos proporcione la anchura correcta ha llevado a la necesidad de estudiar modelos teóricos, demostrándose en algunos de ellos que en realidad esta forma varía entre una lorentziana y una gaussiana [93] y no exclusivamente a una lorentziana como se cree desde un punto de vista experimental.

Experimentalmente, también se ha podido medir la dependencia de la anchura del pico Q,  $\Gamma(\Delta\mathbf{K})$ , con la transferencia de momento paralelo. Esta dependencia es de gran interés a la hora de interpretar el comportamiento difusivo de las partículas adsorbidas sobre la superficie. En la figura 2.12 [13] se muestra un resultado muy ilustrativo de esta dependencia, ya que aparece una comparación entre los datos experimentales de la anchura del pico casi-elástico para varias temperaturas y recubrimientos de Na y los resultados de una simulación LMD. En este tipo de simulación (que se describirá más detalladamente el



**Figura 2.12.** Anchura del pico casi-elástico  $\Gamma$  en función de la transferencia de momento paralelo  $\Delta K$  para recubrimientos de Na de  $\Theta_{\text{Na}} = 0,028, 0,064, 0,106$  y  $0,18$  (de arriba a abajo) a temperaturas de 200 K (círculos), 250 K (cuadrados) y 300 K (rombos). En la izquierda aparecen los datos experimentales, que son comparados con el modelo teórico LMD, a la derecha.

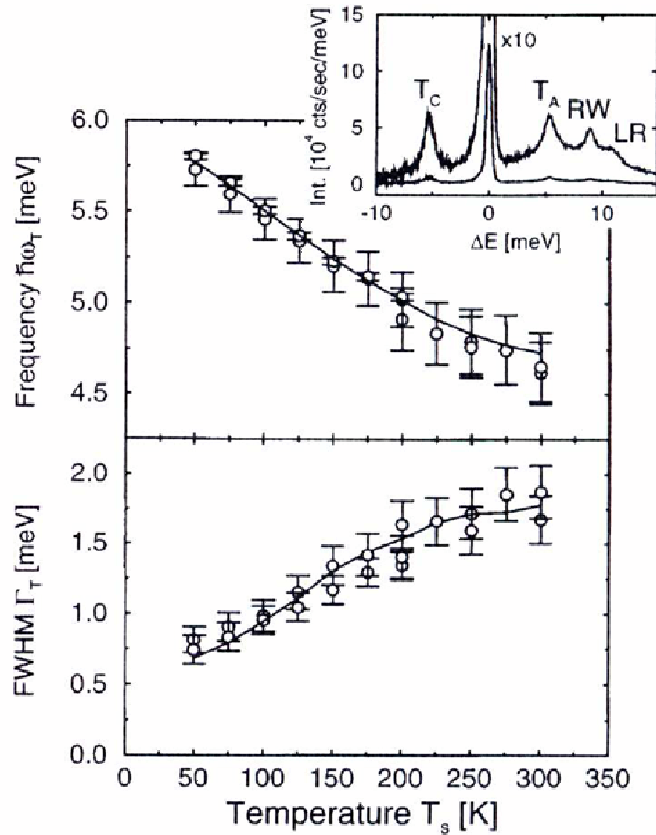
capítulo siguiente), la dinámica del adsorbato se describe mediante la ecuación de Langevin [12, 13], donde los efectos del sustrato vienen dados por el potencial de interacción (adsorción) abiabático y un término de fricción no adiabático, y la interacción entre adsorbatos se modela mediante una potencial repulsivo dipolo-dipolo. Como se puede apreciar, este método sólo reproduce la tendencia de la anchura

en función de  $\Delta\mathbf{K}$ , pero no es capaz de suministrar un acuerdo cuantitativo. Encontrar un modelo capaz de reproducir este valor ha sido hasta ahora uno de los problemas abiertos en el campo de la física de superficies y una de las motivaciones de esta Memoria. Para recubrimientos bajos, las interacciones entre adsorbatos son débiles y, por tanto, se puede utilizar el modelo de Chudley-Elliot para discutir las curvas de la anchura del pico casi-elástico,  $\Gamma(\Delta\mathbf{K})$ , en términos de modelos algebraicos simples. Como se explica en detalle en la referencia [96], en un modelo de difusión de saltos simple la anchura del pico puede describirse mediante la relación

$$\Gamma(\Delta\mathbf{K}) = 2\hbar \sum_{\mathbf{j}} \nu_{\mathbf{j}} [1 - \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{j})], \quad (2.5.3)$$

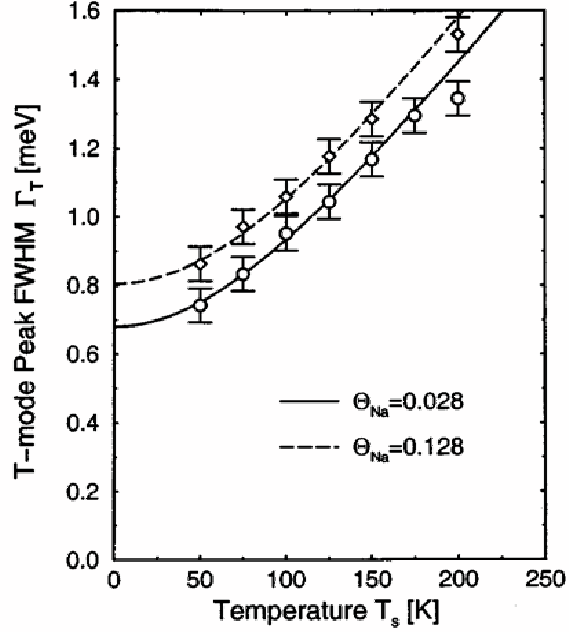
donde  $\nu_{\mathbf{j}}$  son las frecuencias o probabilidades de salto correspondientes a los vectores de salto  $\mathbf{j}$  ( $\mathbf{j}$  indica el número de celdas que salta el adsorbato durante el proceso difusivo). Como podemos ver en la figura 2.12, para recubrimientos superiores a 0,028, tanto los datos experimentales como la simulación LMD muestran que las curvas de  $\Gamma(\Delta\mathbf{K})$  se elevan más rápido con  $\Delta\mathbf{K}$  de lo que predice la ec. (2.5.3), sugiriendo así que hay una mayor cantidad de saltos largos.

La dependencia de la anchura energética y la posición en energía ( $\hbar\omega$ ) del modo T con la temperatura de la superficie está representada en la figura 2.13 [12]. En la parte superior de la figura puede verse cómo la posición del modo T experimenta un desplazamiento hacia el rojo (es decir, hacia frecuencias o energías más bajas) al aumentar la temperatura de la superficie. Sin embargo, en la parte inferior la anchura crece linealmente con ésta. Si extrapolamos la posición y anchura energética del modo T a 0 K, obtenemos los valores de 6 y 0,6 meV, que corresponden a la frecuencia natural de vibración del adsorbato y la anchura del pico, respectivamente. La comparación entre teoría y experimento para el desplazamiento y amortiguamiento del modo T, nos proporciona un test independiente de la validez de la superficie de energía potencial y el acoplamiento friccional determinados por los datos de QHAS. Como podemos ver, en el pico T aparece un ensanchamiento del perfil de línea con la temperatura (también aparecía en el pico casi-elástico, como hemos visto en la figura 2.12). Como es bien conocido, la extrapolación siempre presenta problemas



**Figura 2.13.** Dependencia de la FWHM del pico T frente a la temperatura. Los círculos abiertos muestran los datos experimentales y la línea continua el ajuste teórico realizado. La energía del haz incidente es 20 meV, con un ángulo incidente de  $57,9^\circ$  a lo largo de la dirección [100], y la recubrimiento de Na es  $\Theta = 0,028$ . La ventana superior nos muestra un espectro típico de TOFs a una temperatura de 125 K transformado a la escala de transferencia energética.

y, por tanto, los parámetros obtenidos pueden ser cuestionables. Sin embargo, con una teoría de “dephasing” simple, se pueden mejorar los valores de estos parámetros, ya que suministra una formulación analítica a bajas temperaturas [97].



**Figura 2.14.** Dependencia de la posición FWHM del pico T frente a la temperatura para los recubrimientos  $\Theta_{Na} = 0,028$  (línea sólida) y  $\Theta = 0,018$  (línea a trazos). La energía incidente es de 20 meV y la transferencia de momento paralelo de  $\Delta\mathbf{K} = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$ .

Por último, y debido al gran interés que presenta en esta Memoria, se muestra una gráfica (figura 2.14) en la que aparece de nuevo la dependencia de la FWHM del pico T con respecto a la temperatura, aunque esta vez para dos recubrimientos diferentes de Na ( $\Theta = 0,028$  y  $\Theta = 0,018$  [13]), donde se aprecia el ensanchamiento del perfil de línea del pico T al aumentar la recubrimiento de Na. Las curvas en la gráfica 2.14 representan el ajuste de los datos experimentales a la fórmula

$$\Gamma_T = [\Gamma_0^2 + (\alpha T)^2]^{0,5}, \quad (2.5.4)$$

donde  $\Gamma_0$  es una anchura intrínseca determinada por el intercambio de energía entre un adsorbato y los que le rodean y  $\alpha$  es una constante que proviene del ensanchamiento anarmónico.

La forma más directa de interpretar este ensanchamiento [98] es asumir transiciones vibracionales del adsorbato en la superficie, comportándose como un oscilador armónico donde las poblaciones siguen una distribución de Maxwell-Boltzmann. El ensanchamiento puede calcularse a partir del orden más bajo de la expansión anarmónica del potencial (anarmónico) de interacción Na-Cu como función de una coordenada de desplazamiento  $u_x$ ,

$$V(x) = \frac{m_{\text{Na}}}{2} \omega_0^2 u_x^2 (1 + \alpha u_x^2), \quad (2.5.5)$$

donde  $m_{\text{Na}}$  es la masa del Na,  $\omega_0$  la frecuencia fundamental del modo T y  $\alpha$  el parámetro de orden cuártico correspondiente a la anarmonicidad. Para este potencial, las constantes espectroscópicas en función del parámetro de anarmonicidad  $\alpha$  son

$$E(\nu) = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \nu \hbar \omega_0 - \chi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar \omega_0, \quad (2.5.6)$$

con

$$\chi_e = -\frac{\hbar \alpha}{2m_{\text{Na}} \omega_0}. \quad (2.5.7)$$

Como puede verse, la anarmonicidad lleva a un aumento lineal de la distancia entre los niveles de energía vibracionales con la temperatura, debido a la contribución de los estados cuánticos vibracionales,  $\nu$ , más altos del espectro. Las contribuciones no resueltas dan lugar a un ensanchamiento adicional del pico que origina un desplazamiento hacia transferencias de energía más altas. Este desplazamiento viene descrito por

$$\Delta E(T) = \frac{\sum_{\nu} \Delta E(\nu \rightarrow \nu + 1) e^{-E(\nu)/k_B T}}{\sum_{\nu} e^{-E(\nu)/k_B T}}. \quad (2.5.8)$$

En el límite de altas temperaturas [ $k_B \gg E(\nu)$ ], la ec. (2.5.8) se simplifica a  $\Delta E(T) = -\chi_e 2k_B T$ . Si asumimos como lorentzianas de anchura constante  $\gamma_0$  los perfiles de línea de los picos de los niveles vibracionales individuales  $\nu$ , la anchura total energética  $\Gamma(T)$  puede

caracterizarse mediante la relación

$$\Gamma(T) = \sqrt{\frac{\sum_{\nu} [\Delta E(\nu \rightarrow \nu + 1) - \Delta E(T)]^2 e^{-E(\nu)/k_B T}}{\sum_{\nu} e^{-E(\nu)/k_B T}}} + \gamma_0. \quad (2.5.9)$$

Sin embargo, la naturaleza del acoplamiento anarmónico del adsorbato con el sustrato no es tan obvia. Hasta ahora, no había ninguna teoría sólida que diera explicación a estos efectos experimentales observados en el modo T. En la presente Memoria, todos estos resultados experimentales han sido reinterpretados mediante una teoría dinámica (clásica y cuántica) dentro de un formalismo estocástico que tiene en cuenta el “dephasing” (pérdida de coherencia por transferencia de energía).





---

## Capítulo 3

---

### Descripción teórica de la difusión activada de adsorbatos interactuantes

Los resultados experimentales deben ser complementados con un modelo teórico que explique su comportamiento y la física que llevan detrás. Cuando uno estudia la dinámica de la difusión en superficies, puede enfocarlo desde varios puntos de vista. Uno de ellos es considerar las funciones de correlación en el tiempo como cantidades básicas. Las funciones de correlación en el tiempo [99] son funciones espaciotemporales que describen las fluctuaciones térmicas de un sistema, por ello, estas funciones pueden también describir la respuesta del sistema ante una perturbación externa débil. Esto ocurre porque los procesos dinámicos básicos que gobiernan cómo se disipan las fluctuaciones térmicas en espacio y tiempo son los mismos que determinan la respuesta del sistema. Por tanto, la equivalencia entre las fluctuaciones espontáneas y la respuesta lineal es la razón por la que las funciones de correlación en el tiempo son cantidades centrales en el estudio de los fenómenos de transporte. El resumen de los conceptos básicos de estas funciones puede verse en el apéndice. En este capítulo se mostrará cómo se pueden expresar las cantidades medibles de los experimentos de QHAS en términos de funciones de correlación, introduciendo los diferentes métodos teóricos que se utilizan para calcularlas, entre ellos, el modelo ISA, que es el objeto de esta Memoria.

### 3.1. Teoría de la respuesta lineal

El espectro de las fluctuaciones espontáneas de una variable es proporcional a la respuesta de la muestra frente a una perturbación externa que se acopla a la misma variable. Para la dispersión de neutrones, la sección eficaz es la medida de la respuesta de la muestra frente a los neutrones y, siguiendo a Van Hove, la sección eficaz se puede expresar en términos del espectro de fluctuaciones espontáneas en la variable que describe la interacción entre el átomo sonda y el material. La representación de Van Hove para la sección eficaz en términos de una función de correlación, el factor de estructura dinámico  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ , es un buen ejemplo del *teorema de fluctuación-disipación*, que describiremos a continuación. De hecho,  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  se describe frecuentemente como una función respuesta a pesar de que su forma explícita sea una función de correlación independiente de la sonda. La teoría de la respuesta lineal se puede utilizar para obtener expresiones de  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  explotando el teorema de fluctuación-disipación. En la literatura pueden encontrarse numerosas funciones que pueden ser utilizadas para calcular  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ . Entre ellas están la susceptibilidad generalizada  $\chi_{BA}(\omega)$ , la función de relajación  $R_{BA}(\Delta\mathbf{K}, t)$ , y las funciones de Green. Todas estas funciones están relacionadas mediante la teoría de la respuesta lineal. Curiosamente, en este campo no se ha utilizado ninguna de ellas y con el presente desarrollo teórico se pretende estimular las medidas experimentales correspondientes.

#### 3.1.1. Teoría de la respuesta lineal en la dispersión de neutrones

La teoría de dispersión cuasielástica de neutrones [100], que fue desarrollada por Van Hove [31], es para nosotros especialmente útil porque nos permite expresar la cantidad medible de los experimentos, la sección eficaz, en términos de una función de correlación, haciendo posible calcularla mediante procesos estocásticos. Es decir, lo que se hace es pasar de un problema de dispersión a otro de mecánica estadística [101–103]. En este apartado, se explicará el formalismo desarrollado para neutrones [104–106] puntualizando las diferencias fundamentales que existen con la dispersión de átomos de helio en el apartado siguiente.

Los neutrones son sondas especialmente útiles en la dinámica microscópica de líquidos. Su momento,  $\hbar k$ , y energía,  $\hbar\omega$ , están relacionados de la forma

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (3.1.1)$$

donde  $m$  es la masa del neutrón. De acuerdo con esta relación, cuando  $E$  es más o menos del orden de  $k_B T$  y, por tanto, comparable a las energías térmicas de las partículas en el líquido, la longitud de onda  $\lambda = 2\pi/k$  asociada al neutrón es aproximadamente  $2 \text{ \AA}$ , que es similar a la distancia entre partículas vecinas. En un experimento de dispersión típico, un neutrón de momento  $\hbar \mathbf{k}_i$  y energía  $\hbar\omega_i$  es dispersado en un ángulo sólido  $d\Omega$ . Si el momento y energía del neutrón después de la colisión son  $\hbar \mathbf{k}_f$  y  $\hbar\omega_f$ , y las transferencias de momento y energía del neutrón al blanco son  $\hbar \mathbf{k}$  y  $\hbar\omega$ , las leyes de conservación de la dinámica, como ya se dijo en el apartado 2.4.1, vendrán dadas por

$$\hbar\omega_{if} = E_f - E_i, \quad (3.1.2)$$

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f, \quad (3.1.3)$$

donde  $E_i$  y  $E_f$  son las energías iniciales y finales de la muestra, respectivamente. La probabilidad por unidad de tiempo para la transición  $|i, \mathbf{k}_i\rangle \rightarrow |f, \mathbf{k}_f\rangle$ ,  $W_{if}$ , donde  $|i\rangle$  y  $|f\rangle$  denotan los estados inicial y final de la muestra, respectivamente, viene dada por la “regla de oro” de Fermi,

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f, \mathbf{k}_f | V | i, \mathbf{k}_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{if}), \quad (3.1.4)$$

donde  $V$  representa la interacción entre el neutrón y la muestra. La sección eficaz para la dispersión dentro de un ángulo sólido  $d\Omega$  en un rango de transferencia de energía de  $\hbar d\omega$  se calcula promediando sobre todos los estados iniciales,  $|i\rangle$ , con sus correspondientes pesos estadísticos,  $p_i \propto \exp(-\beta E_i)$ , sumando sobre todos los estados finales,  $|f\rangle$ , permitidos por la conservación de la energía, multiplicando por la densidad de los estados finales del neutrón, es decir,

$$\frac{d\mathbf{k}_f}{(2\pi)^3} = \frac{k_f^2 dk_f d\Omega}{(2\pi)^3} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\hbar k_f d\omega d\Omega}{(2\pi)^3}, \quad (3.1.5)$$

y dividiendo, finalmente por el flujo de neutrones incidentes. Tras estas operaciones se llega a la expresión

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_i \sum_f p_i |\langle f, \mathbf{k}_f | V | i, \mathbf{k}_i \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{if}). \quad (3.1.6)$$

La sección eficaz se obtiene integrando sobre todas las transferencias de energía,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} d\omega. \quad (3.1.7)$$

Si asumimos que  $V$  viene dado por  $V(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar^2/m) \sum_{k=1}^N b_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ , siendo  $b_k$  la longitud de dispersión del  $i$ -ésimo núcleo, y los estados iniciales y finales del neutrón se toman como ondas planas, los elementos de matriz de la ec. (3.1.6) puede ser escritos como

$$\langle f, \mathbf{k}_f | V | i, \mathbf{k}_i \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N \langle f | \left( \sum_{k=1}^N b_k e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \right) | i \rangle. \quad (3.1.8)$$

Vamos ahora a considerar el caso en que todos los núcleos en la muestra tienen la misma longitud de dispersión. Entonces, sustituyendo la ec. (3.1.8) en la ec. (3.1.6) y la función  $\delta$  por su representación integral, obtenemos la expresión de la sección eficaz

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_i \sum_f \frac{p_i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\langle f | \rho_{\Delta\mathbf{k}} | i \rangle|^2 e^{i(\omega - \omega_{if})t} dt, \quad (3.1.9)$$

donde  $\rho_{\Delta\mathbf{k}}$  es la transformada de Fourier de la densidad microscópica [ $\rho_{\Delta\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ ] de la partícula que se puede escribir como

$$\rho_{\Delta\mathbf{k}} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}. \quad (3.1.10)$$

La ec. (3.1.9) se puede simplificar si tenemos en cuenta que

$$\begin{aligned} |\langle f | \rho_{-\Delta\mathbf{k}} | i \rangle|^2 e^{-i\omega_{if}t} &= e^{-iE_f t/\hbar} e^{iE_i t/\hbar} \langle i | \rho_{\Delta\mathbf{k}} | f \rangle \langle f | \rho_{-\Delta\mathbf{k}} | i \rangle \\ &= \langle i | \rho_{\Delta\mathbf{k}}(t) | f \rangle \langle f | \rho_{-\Delta\mathbf{k}}(0) | i \rangle. \end{aligned} \quad (3.1.11)$$

Esto hace que sólo permanezcan las sumas sobre los estados iniciales de la muestra (lo que es equivalente a tomar el promedio térmico) y sobre los estados finales (aprovechando la propiedad de cierre de un conjunto completo de estados cuánticos  $|j\rangle$ ,  $\sum_j |j\rangle\langle j| = 1$ ). El resultado final para la sección eficaz será entonces

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \rho_{\Delta\mathbf{k}}(t) \rho_{-\Delta\mathbf{k}} \rangle e^{i\omega t} dt = Nb^2 \frac{k_f}{k_i} S(\Delta\mathbf{k}, \omega), \quad (3.1.12)$$

donde la función respuesta,

$$S(\Delta\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \rho_{\Delta\mathbf{k}}(t) \rho_{-\Delta\mathbf{k}} \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (3.1.13)$$

tiene dimensiones de (energía)<sup>-1</sup> y se conoce como *ley de dispersión* o *factor de estructura dinámico*.

El factor de estructura dinámico puede expresarse en términos de la conocida como *función de van Hove* o *función de correlación de pares dependiente del tiempo*,  $G(\mathbf{r}, t)$ , de la forma

$$S(\Delta\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (3.1.14)$$

La función  $G(\mathbf{r}, t)$  puede separarse en dos términos, “self” ( $s$ ) y “distinct” ( $d$ ) (utilizaremos la terminología inglesa en este caso, aunque la equivalente en castellano sería “auto” y “distintiva”, respectivamente), como

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t). \quad (3.1.15)$$

El significado físico de la función de correlación de Van Hove procede de la magnitud  $G(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ , que es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula  $i$  en una región  $d\mathbf{r}$  alrededor del punto  $\mathbf{r}$  a un tiempo  $t$ , suponiendo que hay una partícula  $j$  en el origen a  $t = 0$ . La división entre “self” y “distinct” corresponde a suponer que  $i$  y  $j$  son la misma partícula o partículas diferentes, respectivamente. De acuerdo con su definición,  $G_s(\mathbf{r}, t)$  alcanza un máximo en  $t = 0$  y tiende a cero a medida que el tiempo aumenta, ya que la partícula pierde correlación consigo misma. Por otra parte, a  $t = 0$ ,  $G_d(\mathbf{r}, 0) \equiv g(\mathbf{r})$ , mientras que

se aproxima a la densidad promedio de partículas difundidas en el límite  $t \rightarrow \infty$ . Así, pues, podemos dividir la ec. (3.1.15) de la forma

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r}) \quad (3.1.16)$$

a  $t = 0$ , y como

$$G(\mathbf{r}, t) = \sigma \quad (3.1.17)$$

para un sistema homogéneo, con  $\|r\| \rightarrow \infty$  y/o  $t \rightarrow \infty$ . Para recubrimientos bajos ( $\Theta \ll 1$ ), cuando las interacciones entre partículas se pueden despreciar por la gran distancia entre ellas, la mayor contribución a la ec. (3.1.15) es  $G_s$  (las correlaciones entre partículas son despreciables y  $G_d \approx 0$ ). Sin embargo, para recubrimientos altos, se espera que  $G_d$  presente una contribución significativa en la ec. (3.1.15). La interpretación teórica correspondiente a la dispersión se suele realizar en términos de la aproximación de Vineyard [107], donde  $G_d$  se expresa como una convolución de  $G_s$ . Esta aproximación se sabe que falla a pequeñas distancias, donde la corrugación de la superficie tiene mayor importancia. A pesar de que en la dispersión de neutrones se han desarrollado métodos para mejorar la aproximación de Vineyard, en QHAS se ha dedicado poco esfuerzo a este fin.

Dentro de este marco, el factor de estructura dinámico puede escribirse como

$$S(\Delta\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta\mathbf{k}, t) e^{i\omega t} dt, \quad (3.1.18)$$

donde

$$I(\Delta\mathbf{k}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (3.1.19)$$

es la transformada de Fourier en posiciones de  $G(\mathbf{r}, t)$  y se denomina *función de dispersión intermedia*. En la ec. (3.1.24),  $\langle \cdot \rangle$  denota un promedio en trayectorias y  $r_j(t)$  la trayectoria de la  $j$ -ésima partícula sobre la muestra. Esta función también puede dividirse en dos sumandos, “distinct” ( $I_d$ ) y “self” ( $I_s$ ), dependiendo de si se tienen o no en cuenta los términos cruzados, respectivamente. Las transformadas de

Fourier de  $I_d$  y  $I_s$  dan lo que se llama *ley de dispersión coherente*,  $S_d(\Delta\mathbf{k}, \omega)$ , y *ley de dispersión incoherente*,  $S_s(\Delta\mathbf{k}, \omega)$ .

De la ec. (3.1.13) se puede extraer fácilmente lo que se conoce como la *condición de balance detallado*. Para obtener la relación requerida entre  $S(\Delta\mathbf{k}, \omega)$  y  $S(-\Delta\mathbf{k}, -\omega)$  debemos usar la identidad (ver [104])

$$\langle \rho_{\Delta\mathbf{k}}(t) \rho_{-\Delta\mathbf{k}} \rangle = \langle \rho_{-\Delta\mathbf{k}} \rho_{\Delta\mathbf{k}}(t + i\hbar\beta) \rangle, \quad (3.1.20)$$

en la ec. (3.1.13). Así, encontramos que

$$S(\Delta\mathbf{k}, \omega) = e^{\hbar\omega\beta} S(-\Delta\mathbf{k}, -\omega). \quad (3.1.21)$$

El significado físico de la ec. (3.1.21) es fácil de entender. Cuando los neutrones incidentes llegan al equilibrio térmico con la muestra, tras muchas colisiones con el núcleo, el número de neutrones que ganan una cierta energía es igual al número de electrones que pierden esa misma energía. La ec. (3.1.21) es una prueba matemática de esto, es decir, la probabilidad de que un neutrón pierda una energía  $\hbar\omega$  es igual a  $e^{\hbar\omega\beta}$  veces la probabilidad de que un neutrón gane una energía  $\hbar\omega$ .

### 3.1.2. Teoría de la respuesta lineal en la dispersión de átomos de helio

#### *Factor de estructura dinámico y función de dispersión intermedia*

La teoría de Van Hove para neutrones, aplicada inicialmente al estudio de la difusión en líquidos, puede generalizarse fácilmente a la difusión sobre superficies. En el caso del QHAS, nos interesa medir el *coeficiente diferencial de reflexión*, que puede expresarse de la forma

$$\frac{d^2\mathcal{R}(\Delta\mathbf{K}, \omega)}{d\Omega d\omega} = n_d F S(\Delta\mathbf{K}, \omega), \quad (3.1.22)$$

en analogía a la ec. (3.1.12). Esta magnitud nos da la probabilidad de que los átomos de He dispersados tras la colisión con la superficie alcancen un cierto ángulo sólido  $\Omega$  con un intercambio de energía  $\hbar\omega = E_f - E_i$  y una transferencia de momento paralelo a la superficie  $\Delta\mathbf{K} = \mathbf{K}_i - \mathbf{K}_f$ . En la ec. (3.1.22),  $n_d$  es la concentración de adsorbatos en la superficie y  $F$  es el *factor de forma atómico*, que depende del potencial de interacción entre los átomos prueba y los adsorbatos.

Las ecuaciones para la función de dispersión intermedia, la función de correlación de Van Hove y el factor de estructura dinámico son análogas a las que aparecían en neutrones, salvo por el cambio de notación al tratarse de dispersión de átomos de He en superficies. Dentro de este marco el factor de estructura dinámico puede ser escrito como

$$S(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta\mathbf{K}, t) e^{-i\omega t} dt, \quad (3.1.23)$$

donde

$$I(\Delta\mathbf{K}, t) = \langle e^{-i\Delta\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_j(0)} e^{i\Delta\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}'_j(t)} \rangle = \langle e^{-i\Delta\mathbf{K}\cdot\int_0^t v(t') dt'} \rangle. \quad (3.1.24)$$

En esta ecuación  $\mathbf{R}_j$  muestra la posición de la  $j$ -ésima partícula en la superficie. En los experimentos de la técnica QHAS, y con adsorbatos interactuantes, siempre se obtiene dispersión coherente.

La función de dispersión intermedia puede ser también expresada como una expansión a segundo orden en cumulantes en  $\Delta\mathbf{K}$ , quedando

$$I(\Delta\mathbf{K}, t) \approx e^{-\Delta K^2 \int_0^t (t-t') \mathcal{C}_{\Delta\mathbf{K}}(t') dt'}, \quad (3.1.25)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{\Delta\mathbf{K}}(\tau) &\equiv \langle v_{\Delta\mathbf{K}}(0) v_{\Delta\mathbf{K}}(\tau) \rangle \\ &\equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T v_{\Delta\mathbf{K}}(t) v_{\Delta\mathbf{K}}(t + \tau) dt \end{aligned} \quad (3.1.26)$$

es la *función de autocorrelación de la velocidad* proyectada en la dirección de la transferencia de momento paralelo (cuyo módulo es  $\Delta K \equiv \|\Delta\mathbf{K}\|$ ). La aproximación utilizada en la ec. (3.1.25) se denomina *aproximación gaussiana* [103]. Esta aproximación es exacta cuando las correlaciones de la velocidad a más de dos tiempos son despreciables, permitiendo reemplazar el promedio que actúa sobre la función exponencial en la segunda igualdad de la ec. (3.1.24) por un promedio sobre sus argumentos. Como se verá más adelante esta aproximación resulta de gran utilidad en la interpretación de los resultados numéricos. El factor de estructura dinámico es la magnitud observable de los experimentos y en QHAS viene caracterizado por una serie de picos.



Nosotros, en particular, estamos interesados en los perfiles de línea del pico Q asociado a la difusión, y el modo T, relacionado con el *movimiento de traslación frustrada* o de baja frecuencia del adsorbato.

Estudiando el perfil de línea del factor de estructura dinámico,  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  se puede obtener una información muy valiosa y completa sobre la dinámica y la estructura de los adsorbatos, así como su distribución sobre la superficie. La información experimental sobre correlaciones a larga distancia se obtiene de  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  considerando valores pequeños de  $\Delta\mathbf{K}$ , mientras que la información sobre correlaciones a tiempos largos se obtiene de transferencias pequeñas de energía  $\hbar\omega$ . Aparte de este tipo de información,  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  se puede utilizar también para determinar el potencial de adsorción adiabático,  $V(\mathbf{r})$ , que describe la interacción entre el adsorbato y el sustrato. El procedimiento estándar empleado consiste en empezar con un potencial modelo que contiene algunos parámetros ajustables. Los resultados de las simulaciones correspondientes tienen que encajar con las medidas experimentales de QHAS [es decir,  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ ] después de deconvolucionarlas con la función respuesta de aparato.

### *La susceptibilidad generalizada*

Si focalizamos la investigación en el comportamiento de un sistema bajo la perturbación de un campo externo al que el sistema está débilmente acoplado, podemos mostrar que la respuesta del sistema puede describirse en términos de las funciones de correlación en el tiempo del sistema en equilibrio. La derivación del resultado general requiere únicamente un cálculo directo del cambio producido en la variable  $B$  al aplicar una fuerza dependiente del tiempo y el espacio,  $F$ , conjugada a una variable  $A$ . Ambas,  $A$  y  $B$ , son funciones de las coordenadas y momentos de todas las partículas del sistema y el valor medio de  $B$  en el equilibrio se asume cero.

El hamiltoniano del sistema en presencia de un campo externo es [106]

$$H = H_0 + H'(t), \quad (3.1.27)$$

donde  $H_0$  caracteriza el sistema no perturbado y  $H'$  representa la

perturbación

$$H'(t) = - \int F(\mathbf{R}, t) \mathbf{A}(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R}. \quad (3.1.28)$$

El campo externo, puede considerarse siempre como una superposición de ondas planas monocromáticas. Como estamos interesados en la respuesta lineal del sistema, nos basta con considerar una sola onda plana,

$$F(\mathbf{R}, t) = F_{\Delta\mathbf{K}} e^{i(\Delta\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - \omega t)}. \quad (3.1.29)$$

Si insertamos la ec. (3.1.29) en la ec. (3.1.28), obtendremos

$$H'(t) = -\mathbf{A}_{\Delta\mathbf{K}}^* F_{\Delta\mathbf{K}} e^{-i\omega t}. \quad (3.1.30)$$

Como simplificación, hemos supuesto temporalmente que el campo externo es espacialmente homogéneo e ignoramos la dependencia en  $\Delta\mathbf{K}$ . Asumimos también que la perturbación es depreciable y que el sistema está en equilibrio estadístico en un pasado infinito ( $t = -\infty$ ). Así,  $H'(t)$  puede ser escrito como

$$H'(t) = -\mathbf{A}F(t) = -\mathbf{A}F_0 e^{-i(\omega+i\varepsilon)t}, \quad (3.1.31)$$

donde el factor  $\exp(\varepsilon t)$  (con  $\varepsilon > 0$ ) se incluye en la expresión para asegurar que  $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = 0$  (el límite  $\varepsilon \rightarrow 0$  se toma al final del cálculo). La evolución en el tiempo de la densidad de probabilidad en el espacio de fases,  $f(t) = f(\Gamma, t)$ , está determinada por la ecuación de Liouville (ver apartado A.1 del apéndice). Es decir,

$$\begin{aligned} \frac{df(t)}{dt} &= -iL f(t) = \{H_0 + H', f(t)\} \\ &= -iL_0 f(t) - \{A, f(t)\} F(t). \end{aligned} \quad (3.1.32)$$

Aquí estamos interesados únicamente en la repuesta a un campo externo débil, por tanto, podemos escribir la densidad de probabilidad como

$$f(t) = f_0 + \Delta f(t) \quad (3.1.33)$$

y linealizar la ec. (3.1.32) de la forma

$$\frac{\partial \Delta f(t)}{\partial t} = -iL_0 \Delta f(t) - \{A, f_0\} F(t). \quad (3.1.34)$$

Esta ecuación se integra de forma inmediata, resultando

$$\Delta f(t) = - \int_{-\infty}^t e^{-i(t-s)L_0} \{A, f_0\} F(s) ds. \quad (3.1.35)$$

El promedio de la variación en la variable  $B$  que resulta del cambio en la función de distribución viene dado por

$$\begin{aligned} \langle \Delta B(t) \rangle &= \iint \Delta f(t) B(\gamma) d\Gamma \\ &= - \iint d\Gamma \int_{-\infty}^t \{A, f_0\} B(t-s) F(s) ds, \end{aligned} \quad (3.1.36)$$

donde

$$B(t) = B(\gamma) = e^{itL_0} B(\Gamma). \quad (3.1.37)$$

Para ello hemos utilizado la propiedad hermítica del operador de Liouville con respecto al producto interno de  $\{A, f_0\}$  y  $B$ . La ec. (3.1.36) puede reescribirse de la forma

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \Phi_{BA}(t-s) F(s) ds \quad (3.1.38)$$

en términos de la función después del efecto  $\Phi_{BA}$ , definida como

$$\Phi_{BA}(t) = - \iint \{A, f_0\} B(t) d\Gamma. \quad (3.1.39)$$

A veces es conveniente utilizar como definición alternativa de la función después del efecto la expresión

$$\theta_{BA}(t) = \Phi_{BA}(t) \theta(t), \quad (3.1.40)$$

donde  $\theta(t)$  es la función escalón de Heaviside. Como  $\theta_{BA}(t) = 0$  para  $t < 0$ , el límite superior de la integral de la ec. (3.1.38) se puede extender a  $+\infty$ .

La definición de  $\Phi_{BA}(t)$  se puede expresar de una forma más simple teniendo en cuenta que

$$\{A, f_0\} = -\beta(iL_0A)f_0 = -\beta\dot{A}f_0, \quad (3.1.41)$$

por lo que la función después del efecto estará dada por

$$\Phi_{BA}(t) = -\beta\langle\dot{B}(t)A\rangle, \quad (3.1.42)$$

donde los promedios estadísticos se toman sobre el sistema no perturbado. Si el campo  $F(t)$  es monocromático, la expresión para la respuesta será

$$\begin{aligned} \langle\Delta B(t)\rangle &= \int_{-\infty}^t \Phi_{BA}(t-s)F_0e^{-i(\omega+i\varepsilon)s}ds \\ &= F_0e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(t)e^{i(\omega+i\varepsilon)t}dt, \end{aligned} \quad (3.1.43)$$

o, tomando el límite  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,

$$\langle\Delta B(t)\rangle = \chi_{BA}(\omega)F_0e^{-i\omega t}, \quad (3.1.44)$$

donde  $\chi_{BA}(\omega)$  es la *susceptibilidad generalizada*, que se define como

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\omega) &= \chi'_{BA}(\omega) + i\chi''_{BA}(\omega) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(t)e^{i(\omega+i\varepsilon)t}dt. \end{aligned} \quad (3.1.45)$$

La función respuesta puede ser interpretada como el límite de la transformada de Fourier de  $\Phi_{BA}$  definida en la parte superior del plano complejo,

$$\chi_{BA}(z) = \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(t)e^{izt}dt. \quad (3.1.46)$$

La ec. (3.1.38) se puede generalizar fácilmente al caso en que el campo externo depende del espacio y del tiempo. Si el sistema sin perturbar es espacialmente uniforme, la respuesta puede expresarse con la ayuda de la función  $\Phi_{BA}(\mathbf{R}, t)$  como

$$\langle\Delta B(\mathbf{R}, t)\rangle = \int_{-\infty}^t ds \int \Phi_{BA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t-s)F(\mathbf{R}', s)d\mathbf{R}' \quad (3.1.47)$$

o, en términos de las componentes de Fourier espaciales, como

$$\langle \Delta B_{\Delta \mathbf{K}}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \Phi_{BA}(\Delta \mathbf{K}, t-s) F_{\Delta \mathbf{K}}(s) ds, \quad (3.1.48)$$

donde

$$\Phi_{BA}(\Delta \mathbf{K}, t) = -\langle \{B_{\Delta \mathbf{K}}(t), A_{\Delta \mathbf{K}}\} \rangle. \quad (3.1.49)$$

Ahora, la susceptibilidad generalizada estará definida como

$$\chi_{BA}(\Delta \mathbf{K}, z) = \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(\Delta \mathbf{K}, t) e^{izt} dt. \quad (3.1.50)$$

La susceptibilidad generalizada está directamente relacionada con la transformada de Laplace,  $C_{BA}(\Delta \mathbf{K}, z)$ , de la función de correlación en el tiempo de las variables  $A$  y  $B$ . Si sustituimos la ec. (3.1.38) en (3.1.50) e integramos por partes, encontramos que

$$\chi_{BA}(\Delta \mathbf{K}, z) = \beta [C_{BA}(\Delta \mathbf{K}, t=0) + izC_{BA}(\Delta \mathbf{K}, z)]. \quad (3.1.51)$$

Cuando  $B = A$ , con  $z = \omega + i\varepsilon$ , ( $\varepsilon \rightarrow 0^+$ ), se tiene que

$$\begin{aligned} \chi_{AA}(\Delta \mathbf{K}, \omega) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Re}[C_{AA}(\Delta \mathbf{K}, \omega + i\varepsilon)] \\ &= \frac{k_B T}{\pi \omega} \chi''_{AA}(\Delta \mathbf{K}, \omega). \end{aligned} \quad (3.1.52)$$

Esta ecuación es una forma particular del teorema de fluctuación disipación. De hecho, el nombre se aplica a veces específicamente a esta relación entre el espectro de la función de autocorrelación de una variable dinámica y la parte imaginaria de la correspondiente susceptibilidad. El uso del término “disipación” está conectado con el hecho de que la energía absorbida del campo externo y después disipada como calor sea proporcional a  $\omega \chi''_{AA}(\Delta \mathbf{K}, \omega)$ .

Si nos centramos en el caso particular en el que las variables  $A$  y  $B$  son iguales, podemos olvidarnos de los subíndices y considerar el comportamiento de la susceptibilidad,  $\chi(\Delta \mathbf{K}, z) = \chi_{AA}(\Delta \mathbf{K}, z)$ , como función de la variable compleja  $z = \omega + i\varepsilon$ , con  $\varepsilon > 0$ . Restringiendo  $\varepsilon$  a valores positivos nos aseguramos de que  $\chi(\Delta \mathbf{K}, z)$  sea analítica en la

mitad superior del plano, pero no estará definida en la parte inferior, ya que la ec. (3.1.50) diverge.

Si el contorno  $C$  en el plano complejo es  $C = C_1 + C_2$ , donde  $C_1$  es el eje real y  $C_2$  es el semicírculo infinito en la mitad superior del plano, la aplicación de la integral de Cauchy muestra que

$$\chi(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{\chi(\Delta\mathbf{K}, z')}{z' - z} dz', \quad (3.1.53)$$

donde  $z$  es cualquier punto dentro de  $C$ . Por otra parte, como la variable compleja conjugada  $z^*$  está fuera de  $C$ , la función que aparece en el integrando de (3.1.53),  $\chi(\Delta\mathbf{K}, z')/(z' - z^*)$ , será analítica dentro y sobre este contorno ( $C$ ). Teniendo en cuenta esto, del teorema de Cauchy se sigue que

$$\int_C \frac{\chi(\Delta\mathbf{K}, z')}{z' - z^*} dz' = 0. \quad (3.1.54)$$

La contribución de las ecs. (3.1.53) y (3.1.54) al contorno  $C_2$  es cero, ya que  $\chi(\Delta\mathbf{K}, z)$  decae rápidamente como  $z \rightarrow \infty$ . Añadiendo cantidades que son cero a la parte derecha de la ec. (3.1.53) y deshaciéndonos de la integral alrededor de  $C_2$ , tendremos

$$\chi(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_1} \chi(\Delta\mathbf{K}, z') \left( \frac{1}{z' - z} + \frac{1}{z' - z^*} \right) dz', \quad (3.1.55)$$

ó

$$\chi(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_1} \chi(\Delta\mathbf{K}, z') \left( \frac{1}{z' - z} - \frac{1}{z' - z^*} \right) dz'. \quad (3.1.56)$$

Añadiendo la parte real de la ec. (3.1.55) a  $i$  veces la parte imaginaria de la ec. (3.1.56) y viceversa obtenemos, a su vez, las ecuaciones

$$\chi(\Delta\mathbf{K}, z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega)}{\omega - z} d\omega, \quad (3.1.57)$$

$$\chi(\Delta\mathbf{K}, z) = \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\Delta\mathbf{K}, \omega)}{\omega - z} d\omega. \quad (3.1.58)$$

Si hacemos  $\varepsilon \rightarrow 0$  en la ec. (3.4.51), de forma que  $\chi(\Delta\mathbf{K}, \omega + i\varepsilon) \rightarrow \chi'(\Delta\mathbf{K}, \omega) + i\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ , y usamos la identidad

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x - i\varepsilon} = P(1/x) + i\pi\delta(x),$$

donde  $P$  denota el valor principal de la función correspondiente, entonces

$$\chi(\Delta\mathbf{K}, \omega) = P \left[ \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + i\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega) \right]. \quad (3.1.59)$$

Esta ecuación incorpora la relación de Kramers-Krönig para  $\chi'(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  en términos de  $\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ . La relación inversa se obtiene operando de la misma manera para la ec. (3.4.52), que nos da

$$\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega) = -P \left[ \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\Delta\mathbf{K}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right]. \quad (3.1.60)$$

El hecho de que  $\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  sea una función impar de  $\omega$  nos permite reescribir la ec. (3.4.51) como

$$\chi(\Delta\mathbf{K}, z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega}{\omega^2 - z^2} \chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega) d\omega. \quad (3.1.61)$$

Si hacemos  $z^2 = u + iv$ , encontramos que

$$\text{Im}[\chi(\Delta\mathbf{K}, z)] = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v\omega}{(\omega^2 - u^2) + v^2} \chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega) d\omega. \quad (3.1.62)$$

La positividad de  $\omega\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  muestra que  $\text{Im}[\chi(\Delta\mathbf{K}, z)]$  desaparece sólo si  $v = 0$ , en cuyo caso  $z$  es puramente imaginaria. Pero de la ec. (3.1.61) se sigue que, en la mitad superior del eje imaginario,  $\chi(\Delta\mathbf{K}, z)$  no sólo es real sino también distinta de cero. Por esto, concluimos que  $\chi(\Delta\mathbf{K}, z)$  no tiene ceros para  $\text{Im}(z) > 0$ , de manera que  $\chi_{-1}(\Delta\mathbf{K}, z)$  comparte con la susceptibilidad la propiedad de ser analítica en la mitad superior del plano. también se debe notar que la representación espectral de  $\chi(\Delta\mathbf{K}, z)$ , dada por la ec. (3.1.58), permite una extensión de la susceptibilidad compleja en la mitad inferior del plano. La ec. (3.1.58) muestra que

$$\chi(\Delta\mathbf{K}, \omega - i\varepsilon) = \chi^*(\Delta\mathbf{K}, \omega + i\varepsilon). \quad (3.1.63)$$

Por lo tanto, la discontinuidad en  $\chi(\Delta\mathbf{K}, z)$  a lo largo del eje real está relacionada con  $\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  mediante

$$\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2i} [\chi(\Delta\mathbf{K}, \omega + i\varepsilon) - \chi(\Delta\mathbf{K}, \omega - i\varepsilon)]. \quad (3.1.64)$$

La ec. (3.1.61) muestra que  $\chi_{AA}(k, z)$  puede escribirse

$$\chi_{AA}(\Delta\mathbf{K}, \omega) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{2n}}{z^{2n}}, \quad (3.1.65)$$

y, así, podemos derivar una expresión general para los coeficientes  $a_{2n}$  usando el teorema de fluctuación-disipación y la definición

$$\langle \omega^{2n} \rangle_{AA} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n} C_{AA}(\omega) d\omega = (-1)^n C_{AA}^{2n}(0), \quad (3.1.66)$$

obteniendo

$$a_{2n} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n-1} \chi_{AA}''(\Delta\mathbf{K}, \omega) d\omega = \beta \langle \omega^{2n} \rangle_{AA}. \quad (3.1.67)$$

Sólo los términos pares contribuyen a la expansión (3.1.66), ya que  $\chi_{AA}''(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  es impar en  $\omega$ . La expansión es asintótica en el sentido de que es válida sólo si  $|z|$  es grande en comparación con todas las frecuencias características de sistema. El límite a frecuencia cero de  $\chi_{AA}(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ , o susceptibilidad estática  $\chi_{AA}(\Delta\mathbf{K})$ , se obtiene de la ec. (3.1.58) como sigue

$$\begin{aligned} \chi_{AA}(\Delta\mathbf{K}) &\equiv \chi_{AA}(\Delta\mathbf{K}, z=0) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{AA}''(\Delta\mathbf{K}, \omega)}{\omega} d\omega = \beta \int_{-\infty}^{\infty} C_{AA}(\Delta\mathbf{K}, \omega) d\omega \\ &= \beta C_{AA}(\Delta\mathbf{K}, t=0). \end{aligned} \quad (3.1.68)$$

Este resultado tiene un significado físico simple en el caso de que  $A$  sea la densidad local. Si  $\phi_k e^{-i\omega t}$  es una componente de Fourier de un potencial externo complejo que se acopla a la componente  $\rho_k$  de la densidad de la partícula, usando la ec. (3.1.44) mostramos que el cambio resultante en la densidad es

$$\langle \rho_k(t) \rangle = \chi_{\rho\rho}(\Delta\mathbf{K}, \omega) \phi_k e^{-i\omega t}. \quad (3.1.69)$$

La parte imaginaria de  $\chi_{\rho\rho}(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  está relacionada con el factor de estructura dinámico a través del teorema de fluctuación-disipación. En este caso particular, se puede escribir como

$$\chi_{\rho\rho}''(\Delta\mathbf{K}, \omega) = -\pi\beta\rho\omega S(\Delta\mathbf{K}, \omega). \quad (3.1.70)$$



La susceptibilidad estática se puede obtener fácilmente de la ec. (3.1.68), pero con un factor  $-\rho$  insertado, es decir,

$$\begin{aligned}\chi(\Delta\mathbf{K}) &= \chi_{\rho\rho}(\Delta\mathbf{K}, z=0) = -\beta\rho \int_{-\infty}^{\infty} S(\Delta\mathbf{K}, \omega) d\omega \\ &= -\beta\rho S(\Delta\mathbf{K}, \omega).\end{aligned}\quad (3.1.71)$$

### La función relajación

La función relajación,  $R_{BA}(\Delta\mathbf{K}, t)$ , describe el comportamiento de una variable cuando la perturbación externa ha desaparecido. Una expresión explícita de esta función se obtiene de la ec. (3.1.38) si hacemos que  $F(s)$  sea  $F_0 \exp(\varepsilon s)$  para  $t \leq 0$  y cero para  $t > 0$ . El cambio en el valor promedio de  $B$  inducido por esta perturbación discontinua es [104]

$$\begin{aligned}\langle \Delta B(\Delta\mathbf{K}, t) \rangle &= F_0 \int_{-\infty}^0 \Phi_{BA}(\Delta\mathbf{K}, t-s) e^{\varepsilon s} ds \\ &= F_0 \int_t^{\infty} \Phi_{BA}(\Delta\mathbf{K}, s) e^{\varepsilon(t-s)} ds,\end{aligned}\quad (3.1.72)$$

donde la función de relajación viene dada por

$$R_{BA}(\Delta\mathbf{K}, t) = \int_t^{\infty} \Phi_{BA}(\Delta\mathbf{K}, s) ds. \quad (3.1.73)$$

Notese que la ec. (3.1.72) es la misma que la ec. (3.1.43), pero sin la fase  $\exp(-i\omega t)$ , por simplicidad [104]. Si  $\tilde{R}_{BA}(\Delta\mathbf{K}, s)$  es la transformada de Laplace de  $R_{BA}(\Delta\mathbf{K}, t)$ ,

$$\tilde{R}_{BA}(\Delta\mathbf{K}, s) = \int_0^{\infty} R_{BA}(\Delta\mathbf{K}, t) e^{-st} dt, \quad (3.1.74)$$

utilizando la ec. (3.1.73) encontramos que, para  $s = (i\omega + \varepsilon)$  y  $\varepsilon \rightarrow 0^+$ ,

$$-R_{BA}(\Delta\mathbf{K}, 0) + s\tilde{R}_{BA}(\Delta\mathbf{K}, s) = \chi_{BA}(\Delta\mathbf{K}, \omega). \quad (3.1.75)$$

Una consecuencia directa de la ec. (3.1.75) es la relación entre la susceptibilidad  $\chi''_{BA}(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  y la parte real de la transformada de Fourier de la función relajación, que viene dada por

$$\omega \tilde{R}'_{BA}(\Delta\mathbf{K}, i\omega) = \chi''_{BA}(\Delta\mathbf{K}, \omega), \quad (3.1.76)$$

que a su vez puede relacionarse con  $S(\Delta\mathbf{K}, t)$  mediante la ec. (3.1.70),

### La función de Green

En caso de realizar el cálculo de la sección eficaz directamente de la ecuación de movimiento del operador que describe la interacción entre la sonda y el sustrato, es muy conveniente que el desarrollo se haga en términos de funciones de Green. La función de Green,

$$\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, t) = -i\theta(t)\langle[B(t), B^+]\rangle, \quad (3.1.77)$$

satisface la ecuación de movimiento

$$i\hbar\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, t) = \hbar\delta(t)\langle[B(t), B^+]\rangle + (-i)\theta(t)\langle[[B(t), H], B^+]\rangle. \quad (3.1.78)$$

Para derivar este resultado se ha utilizado la relación entre la derivada de la función escalón y la función delta,

$$\partial_t\theta(t) = \delta(t), \quad (3.1.79)$$

y la ecuación de movimiento para un operador de Heisenberg,  $i\hbar\partial_t A(t) = [A(t), H]$ . El término inhomogéneo de la parte derecha de la ec. (3.1.78) nos da la condición de contorno de la solución en términos de la transformada de Fourier de  $\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, t)$ .

Si definimos la transformada de Fourier como

$$\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, t)dt \quad (3.1.80)$$

y utilizamos la notación,

$$\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \langle\langle B; B^+ \rangle\rangle, \quad (3.1.81)$$

que resulta bastante conveniente, usando la representación integral estándar para la función delta en la ec. (3.1.78), obtenemos

$$\hbar\omega\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \hbar\langle[B, B^+]\rangle + \langle\langle[B, H]; B^+\rangle\rangle, \quad (3.1.82)$$

donde se ha empleado una notación mixta, escribiendo la función primaria de Green como en la ec. (3.1.80) y la función de Green más complicada, que viene de la evolución en el tiempo de  $B(t)$  en la ec. (3.1.77), en la notación especificada en la ec. (3.1.81).

La relación de  $\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  con la función de nuestro interés parte de la ecuación

$$S(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle B(t)B^+ \rangle dt. \quad (3.1.83)$$

Si insertamos la definición de  $\mathcal{G}(t)$  en la ec. (3.1.80) y utilizamos la representación integral de la función escalón, el resultado para  $\varepsilon \rightarrow 0^+$  será

$$\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - e^{-\hbar u \beta}}{(\omega - u + i\varepsilon)} S(\Delta\mathbf{K}, u) du. \quad (3.1.84)$$

Debido a que  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  es real obtenemos la deseada relajación entre las partes imaginarias de  $\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  y  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$

$$\mathcal{G}''(\Delta\mathbf{K}, \omega) = -\pi\hbar (1 - e^{-\hbar\omega\beta}) S(\Delta\mathbf{K}, \omega). \quad (3.1.85)$$

La relación entre las tres funciones que acabamos de ver será, por tanto,

$$\chi''(\Delta\mathbf{K}, \omega) = -\frac{1}{\hbar} \mathcal{G}''(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \omega \tilde{R}'(\Delta\mathbf{K}, i\omega), \quad (3.1.86)$$

donde observamos que, si la variable  $B$  es adimensional,  $\chi(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ ,  $\mathcal{G}(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ , y  $R(\Delta\mathbf{K}, i\omega)$  tendrán dimensiones de (energía)<sup>-1</sup>, (frecuencia)<sup>-1</sup> y (energía × frecuencia)<sup>-1</sup>, respectivamente.

A continuación se van a presentar los métodos que se pueden utilizar para calcular las variables posición y velocidad que, como acabamos de ver, son necesarias para obtener la magnitud observable,  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ .

## 3.2. Métodos para calcular las variables posición y velocidad

### 3.2.1. Ecuaciones diferenciales

Para resolver de forma completa un sistema macroscópico deberíamos resolver todas las ecuaciones microscópicas del sistema. Como esto no es posible, necesitamos utilizar una descripción estocástica

[108–113] , es decir, consiste en describir el sistema mediante variables macroscópicas que fluctúan. Una de las ecuaciones de movimiento más simples que determinan la distribución de estas variables macroscópicas sometidas a fluctuación es la *ecuación de Fokker-Planck* [114].

Como hemos visto antes, los promedios de estas variables estocásticas macroscópicas,  $x(t)$  y  $v(t)$ , se obtienen fácilmente si los procesos están bien descritos por ecuaciones de Langevin lineales (procesos con ruido aditivo), como en el caso del movimiento browniano y la mayoría de los procesos de difusión. El movimiento browniano descrito por la ecuación de Langevin queda bien definido por la ecuación de Fokker-Planck, pero ahora la variable estocástica  $X(t)$ , ya sea la posición  $x(t)$  o la velocidad  $v(t)$  de la partícula Browniana, es sustituida por una función densidad de probabilidad  $P(X, t)$  que describe la dinámica de un colectivo de partículas brownianas que interactúan entre sí . Estas funciones de densidad de probabilidad dependen del tiempo y de sus densidades de probabilidad iniciales. Por tanto, la ecuación de Fokker-Planck es una ecuación de movimiento que describe la evolución temporal de la función densidad de probabilidad  $P(X, t)$ . Si resolvemos esta ecuación partiendo inicialmente de una distribución  $P(X, 0)$ , se obtiene la función densidad de probabilidad  $P(X, t)$  para todos los tiempos o, lo que es lo mismo, una vez que esta función es conocida, se podrá conocer la posición media, así como la velocidad media de este colectivo de partículas para cualquier tiempo  $t$ . La forma más simple de esta ecuación fue derivada por Fokker [115] y Planck [116], siendo su forma más general [117]

$$\frac{\partial P(X, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial D_1(X)}{\partial X} + \frac{1}{2} \frac{\partial D_2(X)}{\partial X^2} \right] P(X, t), \quad (3.2.1)$$

donde  $D_1(X)$  es el *coeficiente de arrastre* y  $D_2(X)$  es el *coeficiente de difusión*. En el caso del movimiento browniano, el término de arrastre es lineal y el difusivo es constante. Si se resuelve partiendo de una distribución inicial  $P(X, 0)$  para  $t = 0$ , sujeta a unas condiciones de contorno apropiadas, uno es capaz de obtener una función de densidad de probabilidad  $P(X, t)$  para cualquier tiempo  $t$ . Una vez que se conoce tal función, se puede conocer la magnitud estocástica promedio para

este colectivo de partículas,

$$\langle X(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} X(t)P(X,t)dX. \quad (3.2.2)$$

Si tenemos ahora un movimiento browniano [118–122] bajo la influencia de un potencial periódico, debemos utilizar una ecuación de Fokker-Planck especial que fue introducida por Kramers [123–132]. En el caso unidimensional será una ecuación para la función de densidad de probabilidad en posiciones y velocidades, que toma la forma

$$\frac{\partial P(x, v, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial[\gamma v + f'(x)]}{\partial v} + \frac{\gamma k_B T}{m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] P(x, v, t), \quad (3.2.3)$$

donde  $f'(x)$  es la fuerza por unidad de masa debida al potencial por unidad de masa  $f(x)$ . En el caso en que la fuerza por unidad de masa sea lineal, la ecuación se resuelve exactamente. Si el coeficiente de fricción es alto, esta ecuación se reduce a la ecuación de Smoluchowski [133], que es una ecuación especial de Fokker-Planck definida únicamente para la función de distribución de las posiciones.

### 3.2.2. Formalismo de Langevin

A continuación, vamos a ver que, en general, es más fácil resolver una ecuación de tipo Langevin estándar que las ecuaciones en derivadas parciales.

#### *Ecuación generalizada de Langevin*

Si queremos encontrar una ecuación de movimiento exacta para  $A(t)$  procederemos considerando la evolución en el tiempo de la proyección de  $A(t)$  en  $A$  (la parte proyectada) y también la de la componente de  $A(t)$  normal a  $A$  [la parte ortogonal o  $A'(t)$ ]. La proyección de una variable arbitraria  $B$  en  $A$  puede escribirse formalmente en términos del operador lineal de proyección  $\mathcal{P}$  como

$$\mathcal{P}B(t) = A(A, A)^{-1}(A, B(t)), \quad (3.2.4)$$

donde el paréntesis  $(\cdot, \cdot)$  se usa para denotar el producto interno. En el caso de que sólo consideremos una variable, las cantidades en la parte

derecha de la ec. (3.2.4) son todas escalares. El operador  $\ell = 1 - \mathcal{P}$  proyecta en el subespacio ortogonal a  $A$ . Por tanto, la componente ortogonal  $A(t)$  será

$$A'(t) = \mathcal{Q}A(t). \quad (3.2.5)$$

Tanto  $\mathcal{P}$  como  $\mathcal{Q}$  satisfacen las propiedades fundamentales de los operadores de proyección, es decir,

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}, \quad \mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q}, \quad \mathcal{P}\mathcal{Q} = \mathcal{Q}\mathcal{P} = 0. \quad (3.2.6)$$

El concepto geométrico de “proyección” se puede identificar con el de “correlación” de la mecánica estadística. Específicamente, el producto interno de las variables  $A$  y  $B$  se identifica como la función de correlación en el tiempo en equilibrio de las dos cantidades

$$(A, B(t)) \equiv \langle B(t)A^* \rangle. \quad (3.2.7)$$

De aquí se deduce que los requerimientos del producto interno se satisfacen. Como el operador de Liouville es hermítico en el espacio de Hilbert de las variables dinámicas, tendremos que

$$(A, LB) = (LA, B). \quad (3.2.8)$$

La interpretación que hemos dado al producto interno significa que la proyección de  $A(t)$  en  $A$  es proporcional a  $Y(t)$ , la función de autocorrelación de tiempos normalizada de la variable  $A$ , es decir,

$$\mathcal{P}A(t) = Y(t)A, \quad (3.2.9)$$

con

$$\begin{aligned} Y(t) &= (A, A(t))(A, A)^{-1} \\ &= \langle A(t)A^* \rangle \langle AA^* \rangle^{-1} = \frac{C_{AA}(t)}{C_{AA}(0)}. \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

Las definiciones dadas por las ecs. (3.2.4)-(3.2.7) también aseguran que

$$(A, A'(t)) = 0. \quad (3.2.11)$$

Si derivamos primero una ecuación para la evolución en el tiempo de la parte proyectada  $Y(t)$ . En la notación de esta sección, la transformada de Laplace de la ec. (A.15) (ver apéndice) es

$$(z + L)\tilde{A}(z) \equiv (z + L)(\mathcal{P} + \mathcal{Q})\tilde{A}(z) = iA(0), \quad (3.2.12)$$

por lo que

$$\begin{aligned} \tilde{Y}(z) &= i(A, (z + L)^{-1}A)(A, A)^{-1} \\ &= i(A, \tilde{A}(z))(A, A)^{-1}. \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

Ahora proyectaremos la ec. (3.2.12) de forma paralela y perpendicular a  $A$  aplicando, respectivamente, los operadores  $\mathcal{P}$  y  $\mathcal{Q}$ ,

$$\begin{aligned} z\mathcal{P}\tilde{A}(z) + \mathcal{P}L\mathcal{P}\tilde{A}(z) + \mathcal{P}L\mathcal{Q}\tilde{A}(z) &= iA, \\ z\mathcal{Q}\tilde{A}(z) + \mathcal{Q}L\mathcal{P}\tilde{A}(z) + \mathcal{Q}L\mathcal{Q}\tilde{A}(z) &= 0. \end{aligned} \quad (3.2.14)$$

Podemos utilizar la ec. (3.4.77) para eliminar  $\mathcal{Q}\tilde{A}(z)$  de la ec. (3.4.76). Con la ayuda de las propiedades (3.2.6), y tomando el producto interno en ambas partes de la ec. (3.4.76) con  $A$ , encontramos que

$$\begin{aligned} z(A, A(z)) + (A, L\mathcal{P}A(z)) \\ - (A, L\mathcal{Q}(z + \mathcal{Q}L\mathcal{Q})^{-1}\mathcal{Q}L\mathcal{P}\tilde{A}(z)) &= i(A, A) \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

De las ecuaciones ecs. (A.15) (ver apéndice), (3.2.4) y (3.2.13) se sigue que este resultado también puede escribirse de la forma

$$(-iz - i\Omega)\tilde{Y}(z) + i(\mathbb{k}, (z + \mathcal{Q}L\mathcal{Q})^{-1}\mathbb{k})(A, A)^{-1}\tilde{Y}(z) = 1, \quad (3.2.16)$$

donde hemos definido la frecuencia  $\Omega$  como

$$i\Omega = (A, \dot{A})(A, A)^{-1} = \dot{Y}(0) \quad (3.2.17)$$

y la proyección ortogonal a  $A$  es

$$F = \mathcal{Q}\dot{A}. \quad (3.2.18)$$

La proyección  $\mathbb{k}$  se llama normalmente “fuerza aleatoria”. La terminología es convencional: si  $A$  es el momento de la partícula  $i$ , entonces

$\dot{A}$  es la fuerza total que actúa sobre  $i$  y  $\mathbb{k}$  es la parte de la fuerza que no esta correlacionada con el momento, en cuyo caso  $\mathbb{k}$  es la fuerza aleatoria de la teoría clásica de Langevin. La evolución en el tiempo de la variable aleatoria esta determinada por la ecuación

$$M(t) = e^{i\mathcal{Q}L\mathcal{Q}t}\mathbb{k}, \quad (3.2.19)$$

o su transformada de Laplace,

$$\tilde{M}(t) = i(z + \mathcal{Q}L\mathcal{Q})^{-1}\mathbb{k}. \quad (3.2.20)$$

Debido a la forma especial de su propagador,  $M(t)$  se mantiene para todos los tiempos en el subespacio ortogonal a  $A$ , es decir,

$$(A, M(t)) = 0. \quad (3.2.21)$$

Esto se puede probar fácilmente expandiendo la parte derecha de la ec. (3.2.19) en  $t$ , ya que es claro que cualquier término en la serie es ortogonal a  $A$ . Debemos notar también que  $M(t=0) \equiv \mathbb{k}$ . La función de autocorrelación de la fuerza aleatoria define la *función memoria* para la evolución de la variable dinámica  $A$ :

$$\xi(t) = (M, M(t))(A, A)^{-1} \quad (3.2.22)$$

ó

$$\tilde{\xi}(t) = (M, \tilde{M}(z))(A, A)^{-1} = i(\mathbb{k}, (z + \mathcal{Q}L\mathcal{Q})^{-1}\mathbb{k})(A, A)^{-1}. \quad (3.2.23)$$

La ec. (3.2.19) puede ser escrita en términos de la función memoria como

$$[-iz - i\Omega + \tilde{\xi}(z)]\tilde{Y}(z) = 1 \quad (3.2.24)$$

ó

$$\dot{Y}(t) - i\Omega Y(t) + \int_0^t \xi(t-s)Y(s)ds = 0. \quad (3.2.25)$$

La evolución en el tiempo de la componente ortogonal  $A'$  se obtiene de forma similar. A partir de la ec. (3.4.76), para  $\tilde{A}'(z) = \mathcal{Q}\tilde{A}(z)$  encontramos que

$$\begin{aligned} (z + \mathcal{Q}L\mathcal{Q})\tilde{A}'(z) &= -\mathcal{Q}L\mathcal{P}\tilde{A}(z) \\ &= -\mathcal{Q}L\tilde{Y}(z)A = i\tilde{Y}(z)\mathbb{k} \end{aligned} \quad (3.2.26)$$



y, así, de acuerdo con la ec. (3.2.20),

$$\tilde{A}'(z) = i\tilde{Y}(z)(z + \mathcal{Q}L\mathcal{Q})^{-1}\mathbb{k} = \tilde{Y}(z)\tilde{M}(z). \quad (3.2.27)$$

Si sustituimos  $Y(z)$  por la ec. (3.2.24), (3.2.27) puede reescribirse como

$$[-iz - i\Omega + \tilde{\xi}(z)]\tilde{A}'(z) = \tilde{R}(z), \quad (3.2.28)$$

ó

$$\dot{A}'(t) - i\Omega A'(t) + \int_0^t \xi(t-s)A'(s)ds = M(t). \quad (3.2.29)$$

Las ecs. (3.2.25) y (3.2.28) son, respectivamente, las proyecciones paralela y perpendicular a la variable  $A$  de la ecuación generalizada de Langevin para esta misma variable, es decir,

$$\dot{A}(t) - i\Omega A(t) + \int_0^t \xi(t-s)A(s)ds = M(t), \quad (3.2.30)$$

donde la fuerza aleatoria  $M(t)$  y la función memoria  $\xi(t)$  están dadas por la definición mecánico-estadística de las ecuaciones (3.2.20) y (3.2.22). Tanto en esta memoria como en las simulaciones LMD, que veremos a continuación, se utiliza la ecuación estándar de Langevin, que es una versión de esta ecuación aplicable a sistemas markovianos.

### *Dinámica molecular*

El hamiltoniano utilizado en este tipo de simulaciones [134, 135],

$$H = \sum_i \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{R}_i) \right] + \sum_{i \neq j} W(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j), \quad (3.2.31)$$

incluye tanto la interacción adsorbato-sustrato como la adsorbato-adsorbato. Este hamiltoniano incluye sólo coordenadas en el plano para los adsorbatos, describiendo el movimiento de los átomos en un punto fijo de equilibrio por encima de la superficie. La primera parte del hamiltoniano contiene la energía cinética de los adsorbatos y su energía potencial debido al potencial periódico del sustrato  $V(\mathbf{R})$ . La segunda parte del hamiltoniano representa un potencial repulsivo

y a pares debido a la interacción adsorbato-adsorbato  $W(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ . La aproximación de este método para evaluar las constantes de difusión consiste en resolver numéricamente un sistema de  $N$  ecuaciones de Langevin acopladas, donde  $N$  es el número de adsorbatos. Para el estudio de las propiedades dinámicas, necesitamos considerar explícitamente el acoplamiento no adiabático del adsorbato con las excitaciones electrónicas y vibracionales del sustrato. La implementación más simple de este acoplamiento es a través de una fricción markoviana caracterizada por un parámetro  $\eta$  que se asume independiente de la posición  $\mathbf{R}$  del adsorbato. Las  $N$  ecuaciones acopladas de Langevin que describen la dinámica del adsorbato tienen la forma

$$\begin{aligned}
\ddot{r}_1 &= -\nabla_1 \cdot V(\mathbf{R}_1) - \sum_{j=2}^N \nabla_1 \cdot W(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_j) + \eta \dot{r}_1 + \xi_1, \\
&\vdots \\
\ddot{r}_i &= -\nabla_i \cdot V(\mathbf{R}_i) - \sum_{j \neq i, j=1}^N \nabla_i \cdot W(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \eta \dot{r}_i + \xi_i, \\
&\vdots \\
\ddot{r}_N &= -\nabla_N \cdot V(\mathbf{R}_N) - \sum_{j=1}^{N-1} \nabla_N \cdot W(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_j) + \eta \dot{r}_N + \xi_N.
\end{aligned} \tag{3.2.32}$$

La fuerza aleatoria  $\xi_i$  está relacionada a  $\eta$  a través del teorema de fluctuación-disipación de la forma

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2mk_B T \eta \delta(t - t') \delta_{i,j}. \tag{3.2.33}$$

En la figura 2.13 del capítulo anterior se mostraban los resultados de la anchura a mitad de la altura obtenidos con el método de dinámica molecular para el sistema Na/Cu(001). Al verlos comparados con los valores experimentales, podemos observar que describen bien su tendencia. Sin embargo, este método tan complicado y costoso, computacionalmente hablando, no es capaz de reproducir cuantitativamente estos valores, que dejan patente el ensanchamiento producido en el perfil de línea a medida que aumenta el recubrimiento. Por este motivo,

y por la imposibilidad de conseguir (con este método) una formulación analítica que describa el proceso de la difusión de adsorbatos en superficies, se estudió como alternativa el enfoque estadístico que ha dado lugar al modelo ISA.

### 3.3. Aproximación de adsorbatos interactuantes aislados

Como ya se ha apuntado antes, explicar el ensanchamiento experimental del perfil de línea del pico Q es uno de los principales problemas teóricos de la física de superficies. Para tratar de explicarlo y entenderlo se propuso el modelo ISA, que consiste en describir la difusión en términos de una ecuación estándar de Langevin, donde la dinámica del adsorbato está caracterizada por tres contribuciones:

1. Una parte determinista representada por el potencial adiabático,  $V$ , que modela la interacción adsorbato-substrato a  $T = 0$ .
2. Un ruido blanco gaussiano, que da cuenta de los efectos vibracionales de la red que la temperatura de la superficie induce sobre el adsorbato.
3. Un ruido “shot” blanco, que representa la interacción adsorbato-adsorbato y reemplaza el potencial de interacción dipolo-dipolo considerado generalmente en las simulaciones LMD.

En una buena simulación de un proceso de difusión se deben considerar tiempos muy largos en comparación con las escalas de tiempo asociadas a la fricción causada por la superficie o a las frecuencias de vibración típicas observadas cuando los adsorbatos se mantienen en movimiento dentro de un pozo de potencial. Esto significa que debe de haber un gran número de colisiones durante el tiempo que dura la propagación y, por tanto, en algún punto la historia pasada del adsorbato resultará irrelevante para las propiedades que nos interesan. Esta pérdida de memoria significa que nos hallamos dentro de un régimen dinámico markoviano, donde los adsorbatos han llegado a lo que denominamos *límite estadístico*.

Por otra parte, para escalas de tiempo relativamente cortas, la interacción no es markoviana y es muy importante tener en cuenta los

efectos de la interacción en la partícula y su dinámica (efectos de memoria). La difusión de un adsorbato aislado se modela, por tanto, mediante una serie de pulsos aleatorios dentro de un régimen markoviano (es decir, pulsos de duración relativamente corta en comparación con la relajación del sistema), simulando así las colisiones con otros adsorbatos. En particular, describimos estas colisiones adsorbato-adsorbato en términos de un ruido “shot” blanco, que es un caso límite del ruido “shot” coloreado. Esto permite sustituir una simulación típica LMD, donde están involucrados  $N$  adsorbatos a un mismo tiempo por la dinámica de un único adsorbato, donde la acción de los  $N-1$  restantes se describe mediante un ruido “shot” blanco. Esto es posible porque a priori cualquier traza del verdadero potencial de interacción tiende a desaparecer a tiempos largos, que son las escalas de tiempo relevantes para la difusión y los movimientos vibracionales de baja frecuencia descritos por los picos del perfil de línea alrededor de transferencias de energía cero. Para comprender este modelo, en primer lugar se explicarán en detalle los ruidos “shot” y gaussiano, para pasar luego a la descripción de la difusión en el formalismo de Langevin en superficies.

### 3.3.1. Ruido blanco gaussiano

En 1930, Ornstein y Uhlenbeck [136, 137] formularon un modelo estocástico para el movimiento browniano basado en considerar la velocidad de la partícula como la variable estocástica de interés. La ecuación básica del modelo de Ornstein-Uhlenbeck es la *ecuación de Langevin* [138],

$$m\dot{v} = -m\gamma v + mM(t). \quad (3.3.1)$$

Esta ecuación es la expresión más simple para describir el movimiento browniano de una partícula de masa  $m$  en una dimensión. Donde la parte derecha de la igualdad está constituida por dos contribuciones: (i) una parte determinista, caracterizada por la fuerza de fricción  $-m\gamma v$ , siendo  $\gamma$  el coeficiente de fricción que depende de la viscosidad del fluido; y (ii) una parte estocástica gobernada por la fuerza aleatoria  $mM(t)$ , donde  $M(t)$  es un ruido gaussiano blanco. Este ruido satisface dos condiciones [139]:

- (i) Su valor medio es cero:  $\langle M(t) \rangle = 0$ .

- (ii) El tiempo de correlación entre fuerzas es infinitamente corto:  
 $m^2 \langle M(0)M(\tau) \rangle = C\delta(\tau)$ , siendo  $K$  una constante que nos da la fuerza del acoplamiento entre la partícula y el entorno

Generalmente hablando, la partícula se considera como el sistema (de interés) mientras la fuerza estocástica es el efecto de un baño térmico circundante, la constante  $C$  esta relacionada con la fuerza de acoplamiento entre el sistema y el baño. La validez de este modelo recae en el hecho de que el acoplamiento entre el sistema y el baño es relativamente débil, aunque la acción del baño sobre el sistema es *continua* a lo largo del tiempo. De este modo, aunque las perturbaciones causadas por el baño sobre el sistema sean despreciables a nivel individual, su combinación puede provocar efectos dramáticos en la dinámica del sistema. El ruido aleatorio es gaussiano porque en el límite de tiempos largos la acción continua del baño satisface el *teorema central del límite*. Por otra parte, debemos notar que no hemos tenido en cuenta la evolución dinámica detallada de los grados de libertad del baño. Las correlaciones del baño, descritas por la segunda condición, decaen en escalas cortas de tiempo (decaimiento rápido) comparadas con los tiempos característicos envueltos en la dinámica del sistema.

La primera contribución en (3.3.1) describe el efecto colectivo o global observado en el sistema y es debida a la segunda contribución, que se refiere a los sucesos individuales (aleatorios). En otras palabras, existe una relación entre el comportamiento macroscópico del sistema (la fricción en este contexto) y la causa “microscópica” que lo produce (debido a las fluctuaciones del baño). La relación entre la fricción y las fluctuaciones de la fuerza aleatoria en (3.3.1) esta dada por *el teorema de fluctuación disipación*,

$$\begin{aligned} \gamma(\omega) &= \frac{m}{k_B T} \int_0^\infty \langle \delta M_G(0) \delta M_G(\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \\ &= \frac{m}{2k_B T} \int_{-\infty}^\infty \langle \delta M_G(0) \delta M_G(\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau, \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

donde

$$\delta M_G(t) \equiv M_G(t) - \langle \langle M_G(t) \rangle \rangle \quad (3.3.3)$$

es la fluctuación debida al ruido aleatorio  $M_G(t)$ . Haciendo uso de las propiedades (i) y (ii), la parte derecha de la ec. (3.3.2) será

$$\gamma(\omega) = \frac{C}{2mk_B T}. \quad (3.3.4)$$

Como se puede ver en esta expresión, el espectro de frecuencia de la fricción es “plano” o independiente de la frecuencia. En analogía con la luz blanca, este espectro se llama también *blanco* en el sentido de que todas las frecuencias contribuyen igual. Esto permite establecer

$$\gamma(\omega) \equiv \gamma, \quad (3.3.5)$$

donde la fuerza de acoplamiento es

$$C = 2m\gamma k_B T. \quad (3.3.6)$$

En general, la función de correlación en el tiempo de la fuerza puede ser expresada en términos de las fluctuaciones del ruido (3.3.3) como

$$\mathcal{G}_G(\tau) \equiv \langle \delta M_G(0) \delta M_G(\tau) \rangle = \frac{2\gamma k_B T}{m} \delta(\tau). \quad (3.3.7)$$

### 3.3.2. Ruido “shot”

El concepto de ruido de tipo “shot” viene de los tiempos en que se desarrolló la radio. El estudio del ruido “shot” empezó en 1918 de la mano de Schottky [140] y fue completado por Rice [141, 142] a mediados de los 40. El paradigma del ruido “shot” es una corriente eléctrica generada por electrones independientes y no correlacionados que llegan al ánodo de un tubo de vacío. Esta corriente eléctrica dependiente del tiempo puede describirse como

$$I(t) = \sum_i b_i(t - t_i). \quad (3.3.8)$$

Aquí, la función pulso  $b_i(t - t_i)$  representa la contribución a la corriente del  $i$ -ésimo electrón individual y se asume idéntica para cada electrón. Los tiempos de llegada  $t_i$  están distribuidos aleatoriamente de acuerdo con una distribución de Poisson con un cierto número promedio por

unidad de tiempo. La misma idea de electrones llegando de forma aleatoria a un ánodo puede utilizarse para describir el problema de los adsorbatos interactuantes si identificamos el ánodo que recibe los electrones con un adsorbato particular (sistema) y los electrones que llegan a este ánodo con los diferentes adsorbatos (baño) que colisionan con el adsorbato sistema. Dentro de esta descripción las interacciones dipolo-dipolo entre dos adsorbatos que colisionan es reemplazada por una fuerza aleatoria tipo ruido “shot” (teniendo en cuenta los efectos de todos los adsorbatos del baño) actuando sobre un único adsorbato. La validez de este modelo se basa en considerar que: (i) el acoplamiento entre el sistema y el baño es relativamente débil y (ii) en el límite de tiempos largos los efectos microscópicos de las fuerzas de interacción dipolo-dipolo son despreciables y sólo es relevante el número efectivo de impactos recibidos por el adsorbato sistema, expresado en términos de la fricción colisional. Esta idea es similar a la considerada por Van Vleck y Weisskopf [43] para comprender el ensanchamiento del perfil de línea observado en las líneas espectrales de gases al aumentar la presión.

La fuerza de tipo ruido “shot” [143] que sienten los adsorbatos puede expresarse como  $m\delta M_S(t)$ , donde

$$\delta M_S(t) \equiv M_S(t) - \langle\langle M_S \rangle\rangle, \quad (3.3.9)$$

con

$$\langle\langle M_S \rangle\rangle \equiv \sum_N P_N(\mathcal{T}) \langle M_S(t') \rangle_{\mathcal{T}}. \quad (3.3.10)$$

En esta expresión  $\langle\langle \cdot \rangle\rangle$  indica el promedio sobre el número de colisiones  $N$  de acuerdo con una cierta distribución  $P_N$  en el intervalo de tiempo  $\mathcal{T}$ . En analogía con (3.3.8),

$$M_S(t) = \sum_{n=1}^N b_n(t - t_n), \quad (3.3.11)$$

donde  $b_n(t - t_n)$  nos da información acerca de la forma y duración efectiva de la  $n$ -ésima colisión entre adsorbatos, ocurrida a  $t_n$ . La probabilidad de observar  $N$  colisiones después de un tiempo  $\mathcal{T}$  sigue

una distribución de poisson, es decir,

$$P_N(\mathcal{T}) = \frac{(\lambda\mathcal{T})^N}{N!} e^{-\lambda\mathcal{T}}, \quad (3.3.12)$$

donde  $\lambda$  es el número promedio de colisiones por unidad de tiempo. Si asumimos colisiones repentinas entre adsorbatos y que después de la colisión los efectos se relajan de forma exponencial con un decaimiento constante  $\lambda'$ , los pulsos en la ec. (3.3.11) pueden ser modelados como

$$b_n(t - t_n) = c_n \lambda' e^{-\lambda'(t-t_n)}, \quad (3.3.13)$$

con  $t - t_n > 0$  y  $c_n$  dando la intensidad del impacto de la colisión. Dentro de un modelo realista, las colisiones tienen lugar de forma aleatoria a diferentes orientaciones y energías. Por esto, es razonable asumir que los coeficientes  $c_n$  están distribuidos de acuerdo con una ley exponencial,

$$g(c_n) = \frac{1}{\alpha} e^{-c_n/\alpha}, \quad c_n \geq 0, \quad (3.3.14)$$

donde  $\alpha = \sqrt{m/k_B T}$  [41]. Además de la fricción debida a las fluctuaciones térmicas de la superficie, las colisiones entre adsorbatos introducen un nuevo tipo de fricción, la *fricción colisional*. Esta fricción se relaciona con su causa correspondiente, las colisiones, por medio del teorema de fluctuación-disipación. La función de correlación en el tiempo para las fluctuaciones del ruido “shot” viene dada por

$$\mathcal{G}_S(\tau) = \langle\langle \delta M_S(0) \delta M_S(\tau) \rangle\rangle, \quad (3.3.15)$$

donde  $\langle \cdot \rangle$  esta definido como en la ec. (3.3.10). Se puede obtener una expresión general para  $\mathcal{G}_S(\tau)$  haciendo un poco de álgebra [41], lo que resulta en

$$\mathcal{G}_S(\tau) = \frac{\lambda\lambda'}{\alpha^2} e^{-\lambda'|\tau|}. \quad (3.3.16)$$

Introduciendo la ec. (3.3.16) en la expresión matemática del teorema de fluctuación-disipación, es decir,

$$\tilde{\xi}(\omega) = \frac{m}{k_B T} \int_0^\infty \mathcal{G}_S(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (3.3.17)$$



obtenemos

$$\tilde{\xi}(\omega) = \left( \frac{\lambda'}{\lambda' + i\omega} \right) \lambda, \quad (3.3.18)$$

cuya parte real es

$$\text{Re}[\tilde{\xi}(\omega)] = \frac{1}{2} \left[ \tilde{\xi}(\omega) + \tilde{\xi}^*(\omega) \right] = \left( \frac{\lambda'^2}{\lambda'^2 + \omega^2} \right) \lambda. \quad (3.3.19)$$

En esta expresión son interesantes dos límites:  $\lambda' \ll \omega$  y  $\lambda' \gg \omega$ . Estos límites están relacionados con las dos escalas de tiempo asociadas con  $\lambda$  y  $\lambda'$ . Independientemente de su intensidad, por simplicidad consideramos que cualquier pulso decae como  $\lambda'$  dentro de este sistema. Este índice define una escala de tiempo de decaimiento para los sucesos de colisión. Por otra parte,  $\lambda$  introduce otra escala de tiempo,  $\tau_r = 1/\lambda$ , que puede ser interpretada como el tiempo promedio entre dos colisiones sucesivas; la difusión de los adsorbatos está relacionada con esta escala de tiempo. De acuerdo con esto, el primer límite tiene en cuenta escalas de tiempo muy cortas (menores que  $\tau_c$ ), donde los efectos de memoria son importantes y debemos utilizar la forma generalizada de la ecuación de Langevin. Hay que notar que, en este caso, la ec. (3.3.18) puede ser escrita como

$$\tilde{\xi}(\omega) \approx \lambda \frac{\lambda'^2}{\omega^2}. \quad (3.3.20)$$

Esta fricción dependiente de la frecuencia no nos permite obtener una escala de tiempos de relajación  $\tau_r$  bien definida. En este caso, tenemos un *ruido "shot" coloreado* [143]. Este tipo de ruido ha sido usado para describir, por ejemplo, las distribuciones de saltos en la difusión en superficies [144]. En cambio, en el segundo límite la escala de tiempos dirige la dinámica del adsorbato, estableciendo una frecuencia de corte. En este límite,

$$\tilde{\xi}(\omega) \approx \lambda \left( 1 - \frac{\omega^2}{\lambda'^2} \right), \quad (3.3.21)$$

que puede ser escrito como  $\tilde{\xi}(\omega) \approx \lambda$  siempre que  $\lambda \ll \omega \ll \omega_c = \tau_c^{-1}$  (i.e.,  $\tau_r \ll \tau_c$ ). Este límite viene de colisiones fuertes pero localizadas

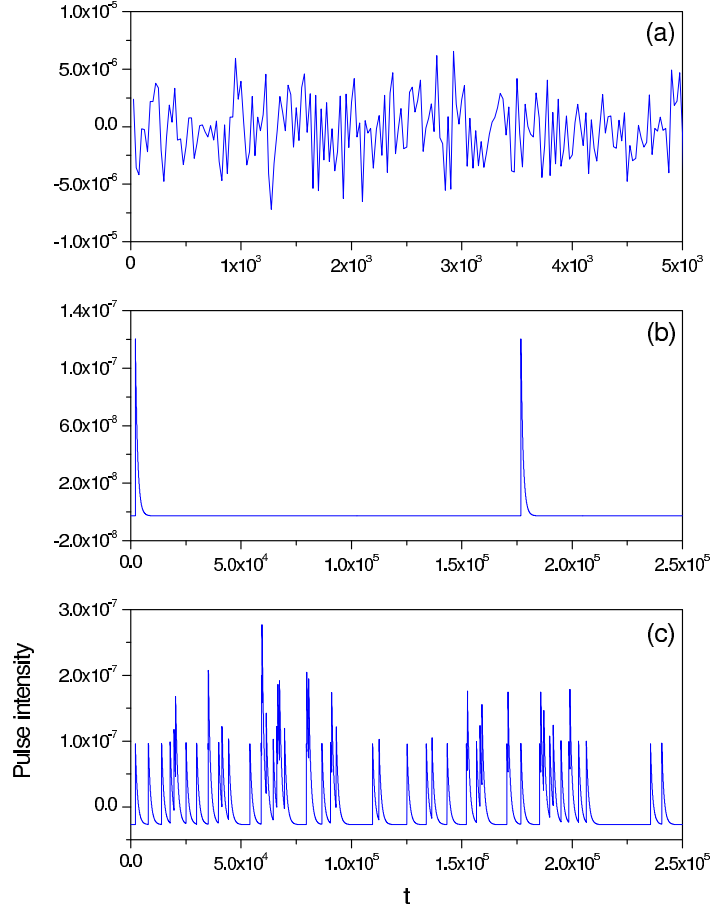
(instantáneas), así como de golpes débiles y continuos (movimiento browniano). Además, como es similar a la condición gobernada por la ec. (3.3.5), uno puede hablar de *ruido “shot” blanco poissoniano* y usar la ecuación estándar de Langevin, que se describirá más adelante. Más importante, de acuerdo con el significado físico de  $\lambda$ , este límite nos permite identificar este parámetro con la *fricción colisional* del sistema.

Debido a su influencia en el proceso de difusión, merece la pena comparar las series de tiempo que corresponden a  $\delta M_G(t)$  y  $\delta M_S(t)$ . Por una cuestión de simplicidad, consideremos que todos los pulsos en el ruido “shot” tienen la misma intensidad. En la figura 3.1(a) observamos una serie temporal correspondiente a un ruido gaussiano blanco,  $\delta M_G(t)$ . Esta serie se asemeja a un perfil de tipo fractal, es decir, la ampliación de cualquier subintervalo será igual que considerar el intervalo completo. Esto sucede porque dentro de un periodo de tiempo corto la partícula recibe muchos “golpes” (no correlacionados) de la superficie en ambas direcciones, positiva y negativa (es decir, la partícula esta absorbiendo y cediendo energía de y hacia la superficie, respectivamente. Este no es el caso, sin embargo, para un ruido “shot” con  $\lambda = \gamma$ . Como podemos ver en la figura 3.1(b), la partícula recibe dos golpes en promedio de los otros adsorbatos en un periodo de tiempo mucho más largo [unas 50 veces mayor que el considerado para  $\delta M_G(t)$ ]. Esto significa que, en promedio el recorrido libre medio de una partícula es relativamente grande. No obstante, aunque la partícula recibe muy pocos golpes, el efecto colectivo es similar al obtenido con el ruido blanco gaussiano debido a la distribución aleatoria de los golpes. Este efecto se hace más notable para valores grandes de  $\lambda$ , ya que el tiempo medio entre dos colisiones consecutivas decrece mucho, como puede verse en la figura 3.1(c). En cualquier caso, ambos ruidos no están correlacionados, esto es,

$$\langle \delta M_G(t) M_S(t') \rangle = 0. \quad (3.3.22)$$

### 3.3.3. Relación entre recubrimiento y fricción colisional

En principio, no existe relación simple y directa que relacione el recubrimiento con la fricción colisional, la cual debe obtenerse mediante observaciones microscópicas, primeros principios o ambos. No obstan-



**Figura 3.1.** (a) Función ruido aleatoria,  $\delta R_G(t)$ , correspondiente a un ruido gaussiano blanco con  $\gamma = 0,1\omega_0$ , donde  $\omega_0 = 2,2049 \times 10^{-4}$  au es la frecuencia armónica asociada con el potencial de interacción adsorbato-sustrato no separable. (b) Función ruido aleatoria,  $\delta R_S(t)$ , correspondiente a un ruido “shot” con  $\lambda = \gamma$ . (c) Función ruido aleatoria,  $\delta R_S(t)$ , correspondiente a un ruido “shot” con  $\lambda = 10\gamma$ . Los cálculos están hechos asumiendo átomos de Na a  $T = 200$  K y  $\lambda' = 10^{-3}$  au ( $41,3$  ps<sup>-1</sup>).

te, está claro que dicha relación es fundamental a la hora de realizar cualquier cálculo dentro de la aproximación estocástica que estamos utilizando aquí. A continuación se muestra como estos dos parámetros se pueden relacionar de una manera muy simple.

En la teoría cinética de los gases [103], la difusión es proporcional al recorrido libre medio  $\bar{l}$ , que es inversamente proporcional a la densidad de partículas de gas y al área efectiva de colisión cuando asumimos un modelo de esferas duras. Para colisiones bidimensionales, el área efectiva se reemplaza por una longitud efectiva (dos veces el radio  $\rho$  del adsorbato) y la densidad de gas por la densidad de la superficie  $\sigma$ . De acuerdo con esto, el recorrido libre medio viene dado por

$$\bar{l} = \frac{1}{2\sqrt{2}\rho\sigma}. \quad (3.3.23)$$

Teniendo en cuenta la teoría de Chapman-Enskog para esferas duras, el coeficiente de autodifusión puede escribirse como

$$D = \frac{1}{6\rho\sigma} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}. \quad (3.3.24)$$

Así, de la relación de Einstein y teniendo en cuenta que  $\theta = a^2\sigma$  para una superficie de celdillas cuadradas cuya longitud de unidad es  $a$ , se obtiene

$$\lambda = \frac{6\rho}{a^2} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \theta. \quad (3.3.25)$$

Esta relación permite estimar  $\lambda$  si conocemos el recubrimiento de la superficie y su temperatura.

#### **3.3.4. Descripción analítica de la difusión en la superficie**

El estudio analítico del movimiento de una partícula en dos dimensiones se hace intratable debido a las correlaciones dinámicas a tiempos cortos inducidas por el potencial de interacción. Así, si estamos interesados en ofrecer una formulación analítica que permita un mejor entendimiento de la difusión en superficies y los movimientos vibracionales de baja frecuencia, en principio podemos partir de la formulación más simple posible, que consiste en considerar una dimensión y, posteriormente, generalizar a dos dimensiones.

Si queremos estudiar a temperaturas altas y tiempos largos el movimiento de un adsorbato sujeto a la acción de un baño consistente

en otros adsorbatos en un potencial estático monodimensional puede ser descrito por la ecuación generalizada de Langevin en su versión clásica, es decir

$$\ddot{x}(t) = - \int_0^t \xi(t-t') \dot{x}(t') dt' + F[x(t)] + \delta M_{GS}(t), \quad (3.3.26)$$

donde  $x$  representa la coordenada del adsorbato,  $F = -\nabla V$  es la fuerza determinista por unidad de masa derivada de un potencial periódico de interacción con la superficie,  $V(x) = V(x+a)$  ( $a$  es el período a lo largo de la dirección  $x$ ) y  $\xi(t)$  es la función de memoria del baño, que incluye los efectos tanto del ruido blanco gaussiano como del ruido “shot”. A causa de esto último, expresamos el ruido estocástico como la suma de ambas contribuciones

$$\delta M_{GS}(t) = \delta M_G(t) + \delta M_S(t). \quad (3.3.27)$$

Si  $\tau_c$  es relativamente pequeño, la función de memoria será local en el tiempo, lo permite utilizar la aproximación  $\xi(t-t') \simeq (\gamma + \lambda)\delta(t-t')$  y expandir el límite superior de la integral en la ec. (3.3.26) a infinito. Teniendo en cuenta esta aproximación y definiendo

$$\eta \equiv \gamma + \lambda, \quad (3.3.28)$$

tenemos lo que se llama ecuación estándar de Langevin

$$\ddot{x}(t) = -\eta\dot{x}(t) + F[x(t)] + \delta M_G(t) + \delta M_S(t). \quad (3.3.29)$$

Esta ecuación resume la esencia de la aproximación ISA. La velocidad y posición de la partícula se pueden obtener integrando directamente la ec. (3.3.29), lo que da

$$v(t) = v_0 e^{-\eta t} + \int_0^t e^{-\eta(t-t')} F[x(t')] dt' + \int_0^t e^{-\eta(t-t')} \delta M_{GS}(t') dt', \quad (3.3.30)$$

$$\begin{aligned} x(t) = x_0 + \frac{v_0}{\eta} (1 - e^{-\eta t}) + \frac{1}{\eta} \int_0^t [1 - e^{-\eta(t-t')}] F[x(t')] dt' \\ + \frac{1}{\eta} \int_0^t [1 - e^{-\eta(t-t')}] \delta M_{GS}(t') dt', \end{aligned} \quad (3.3.31)$$

con  $v_0 = v(0)$  y  $x_0 = x(0)$ . Está claro que, cuando  $\delta M_{GS} = 0$ , (3.3.30) y (3.3.31) son las soluciones formales de las ecuaciones del movimiento puramente deterministas (newtonianas). Por tanto, sin pérdida de generalidad, pueden expresarse de una forma más conveniente como

$$v(t) = v_d(t) + v_{s,G}(t) + v_{s,S}(t), \quad (3.3.32)$$

$$x(t) = x_d(t) + x_{s,G}(t) + x_{s,S}(t), \quad (3.3.33)$$

donde  $d$  se refiere a los términos deterministas de las soluciones y  $s$  a los que dependen de las fuerzas estocásticas, que a su vez se pueden dividir con objeto de separar las contribuciones de los distintos ruidos, los cuales son aditivos, ya que no están correlacionados.

Sin embargo, debemos notar que cuando  $\delta M_{GS}(t) \neq 0$  la parte determinista puede también presentar algunos rasgos estocásticos debido a la evaluación de  $F(x)$  a lo largo de la trayectoria  $x(t)$ , que es estocástica.

Teniendo en cuenta la ec. (3.3.22), podemos escribir

$$\langle v(t) \rangle = \bar{v}_d(t), \quad (3.3.34)$$

$$\langle v^2(t) \rangle = \bar{v}_d^2(t) + \langle v_{s,G}^2(t) \rangle + \langle v_{s,S}^2(t) \rangle, \quad (3.3.35)$$

$$\langle x(t) \rangle = \bar{x}_d(t), \quad (3.3.36)$$

$$\langle x^2(t) \rangle = \bar{x}_d^2(t) + \langle x_{s,G}^2(t) \rangle + \langle x_{s,S}^2(t) \rangle, \quad (3.3.37)$$

donde las magnitudes con barras indican los promedios de la parte determinista de la solución y

$$\langle v_{s,X}^2(t) \rangle = e^{-2\eta t} \int_0^t dt' e^{2\eta t'} \int_{-t'}^{t-t'} e^{\eta \tau} \mathcal{G}_X(\tau) d\tau, \quad (3.3.38)$$

$$\langle x_{s,X}^2(t) \rangle = \frac{1}{\eta^2} \int_0^t dt' \left[ 1 - e^{-\eta(t-t')} \right] \int_{-t'}^{t-t'} \left[ 1 - e^{-\eta(t-t'-\tau)} \right] \mathcal{G}_X(\tau) d\tau, \quad (3.3.39)$$

con  $X = G$  ó  $S$ . Para  $X = G$ , la forma final de estas expresiones será

$$\langle v_{s,G}^2(t) \rangle = \frac{\gamma}{\eta} \frac{1}{\alpha^2} \left( 1 - e^{-2\eta t} \right), \quad (3.3.40)$$

$$\langle x_{s,G}^2(t) \rangle = \frac{\gamma}{\eta^3} \frac{1}{\alpha^2} \left[ 2\eta t + 1 - \left( 2 - e^{-\eta t} \right)^2 \right], \quad (3.3.41)$$

y para  $X = S$ ,

$$\langle v_{s,S}^2(t) \rangle = \frac{1}{\alpha^2} \left\{ \frac{\lambda}{\eta} \frac{\lambda'}{\lambda' - \eta} \left( 1 - e^{-2\eta t} \right) - \frac{2\lambda'\eta}{\lambda'^2 - \eta^2} \left[ 1 - e^{-(\lambda'+\eta)t} \right] \right\}, \quad (3.3.42)$$

$$\langle x_{s,S}^2(t) \rangle = \frac{\lambda}{\eta^3} \frac{1}{\alpha^2} \left\{ 2\eta t - \frac{4\lambda' - 2\eta}{\lambda' - \eta} \left( 1 - e^{-\eta t} \right) + \frac{2\lambda'}{2(\lambda' - \eta)} \left( 1 - e^{-2\eta t} \right) + \frac{2\eta^2}{\lambda'(\lambda' - \eta)} \left( 1 - e^{-\lambda' t} \right) - \frac{2\eta^2}{\lambda'^2 - \eta^2} \left[ 1 - e^{-(\lambda'+\eta)t} \right] \right\}. \quad (3.3.43)$$

Obsérvese que si asumimos  $\lambda' \gg \lambda$ , entonces

$$\langle v_{s,S}^2(t) \rangle \approx \frac{\lambda}{\eta} \frac{1}{\alpha^2} \left( 1 - e^{-2\eta t} \right), \quad (3.3.44)$$

$$\langle x_{s,S}^2(t) \rangle \approx \frac{\lambda}{\eta^3} \frac{1}{\alpha^2} \left[ 2\eta t + 1 - \left( 2 - e^{-\eta t} \right)^2 \right]. \quad (3.3.45)$$

Estas ecuaciones son idénticas a (3.3.40) y (3.3.41), respectivamente, notando que en cada caso hay un factor de peso ( $\gamma/\eta$  ó  $\lambda/\eta$ ) que indica la contribución de cada ruido. Añadiendo las ecuaciones correspondientes se obtiene

$$\langle v_s^2(t) \rangle \approx \frac{1}{\alpha^2} \left( 1 - e^{-2\eta t} \right), \quad (3.3.46)$$

$$\langle x_s^2(t) \rangle \approx \frac{1}{\eta^2} \frac{1}{\alpha^2} \left[ 2\eta t + 1 - \left( 2 - e^{-\eta t} \right)^2 \right], \quad (3.3.47)$$

donde no se encuentra ningún rastro del tipo de ruido, como cabe esperar cuando  $\lambda$  es muy pequeña con respecto a  $\lambda'$ .

Ahora se puede usar la ec. (3.3.46) para determinar el valor de  $\alpha$ . Asumiendo que se cumple el teorema de equipartición para  $t \rightarrow \infty$ , obtenemos

$$\frac{1}{2} m \langle v^2(\infty) \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (3.3.48)$$

De este modo, como  $\bar{v}_d^2(t) = \bar{v}_0^2 e^{-2\eta t}$  y el término dependiente del tiempo en la ec. (3.3.46) desaparecen de forma asintótica, tendremos

$$\alpha = \sqrt{\frac{m}{k_B T}}. \quad (3.3.49)$$

Si el sistema está termalizado inicialmente (sigue una distribución de Maxwell-Boltzmann en velocidades) y tiene una distribución de probabilidad uniforme en posiciones alrededor de  $x = 0$  (en torno a  $-a/2$  y  $a/2$ , cuando  $\bar{v}_0 = \langle v_0 \rangle = 0$ ,  $\bar{v}_0^2 = \langle v_0^2 \rangle = k_B T/m$  y  $\bar{x}_0 = \langle x_0 \rangle = 0$ ). Para  $\lambda' \gg \lambda$ , es decir, en el límite del ruido blanco poissoniano, obtenemos

$$\langle v \rangle(t) = 0, \quad (3.3.50)$$

$$\langle v^2 \rangle(t) = \frac{k_B T}{m}, \quad (3.3.51)$$

$$\langle x \rangle(t) = 0, \quad (3.3.52)$$

$$\langle x^2 \rangle(t) = \bar{x}_0^2 + \frac{k_B T}{m\eta^2} \left[ 2\eta t + 1 - \left( 2 - e^{-\eta t} \right)^2 \right]. \quad (3.3.53)$$

Estas ecuaciones constituyen un límite y por tanto para valores de los parámetros fuera del rango de validez de la aproximación se espera que haya desviaciones. No obstante, estas ecuaciones resultarán muy útiles a la hora de entender la dinámica del sistema.

Como sucede en el movimiento browniano ( $V = 0$ ), se distinguen claramente dos regímenes en (3.3.53). Para  $\eta t \ll 1$ , las colisiones son escasas y raras, por lo que la partícula muestra un movimiento casi-libre con recorridos libres medios relativamente largos. Este es el *régimen balístico* o libre de difusión, caracterizado por

$$\langle x^2(t) \rangle \sim \frac{k_B T}{m} t^2. \quad (3.3.54)$$

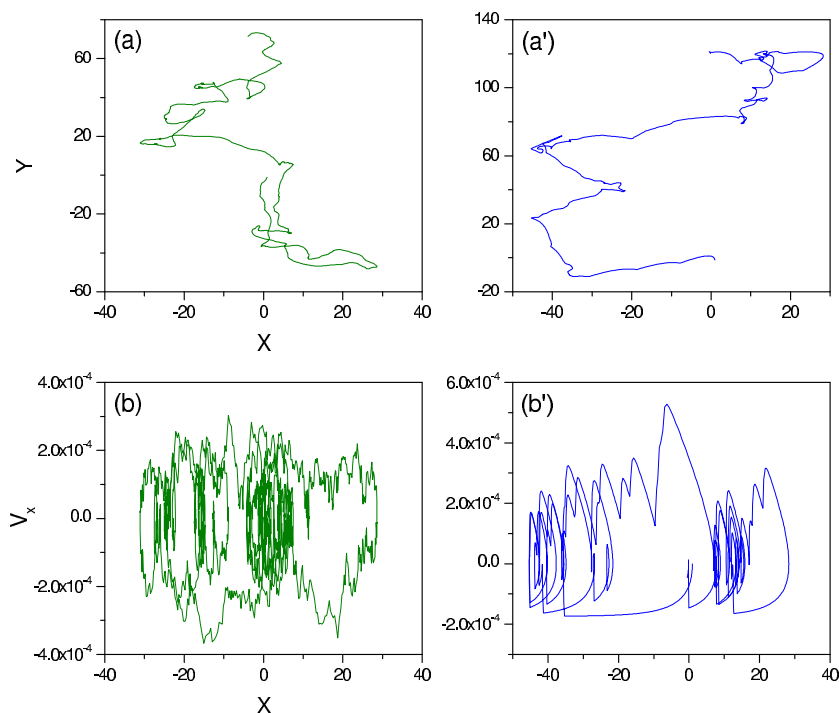
Por otra parte, para  $\eta t \gg 1$  no hay movimiento libre, ya que los efectos de la fuerza estocástica (colisiones) son dominantes. Este es el *régimen difusivo*, donde el promedio cuadrado de los desplazamientos es lineal con el tiempo,

$$\langle x^2(t) \rangle \sim \frac{2k_B T}{m\eta} t = 2Dt. \quad (3.3.55)$$



Esta es la denominada *ley de Einstein*. Como se puede comprobar en la ec. (3.3.55); (1) el descenso de  $\eta$  lleva a una difusión más rápida (el coeficiente de difusión  $D$  aumenta) y (2) la difusión se hace más activa a medida que aumenta la temperatura de la superficie. Para  $V \neq 0$  se espera que los valores promedio dados arriba presenten desviaciones debido al papel que juegan los términos correspondientes a la fuerza determinista. Debido a los pozos de potencial, los adsorbatos pueden manifestar eventualmente un movimiento ligado eventual junto con la difusión sobre la superficie. Esto llevará a un decrecimiento de la difusión con respecto al caso en que la corrugación es despreciable ( $V \approx 0$ ). Además, el movimiento vibracional de baja frecuencia, observado cuando la partícula permanece ligada en un pozo de potencial, da lugar a la presencia del modo T, que se manifiesta como dos picos simétricos (con respecto al difusivo) en el espectro de transferencia de energía (factor de estructura dinámico).

Finalmente, merece la pena comparar el tipo de dinámica que presentan el ruido gaussiano y el ruido “shot”. En las figuras 3.2 y 3.3, se muestran algunas trayectorias junto con sus diagramas de fase (para la coordenada  $x$ ) en los casos de potencial cero y un potencial periódico separable, respectivamente. Las funciones ruido son tales que  $\lambda = \gamma$  [figuras 3.1(a) y 3.1(b)] y los detalles numéricos son los mismos que en la figura 3.1 (el tiempo de propagación total es  $t = 2,5 \times 10^6$  au). La primera diferencia que se aprecia es que, a causa de los golpes continuos en el caso del ruido blanco gaussiano, la trayectoria se ve mucho más suave en el caso del ruido “shot”. Esto puede verse mejor en los paneles superiores de la figura 3.3. El efecto no es tan pronunciado en la figura 3.2 porque sólo hemos representado uno de cada 50 pasos de tiempo. La pérdida de suavidad en las trayectorias afectadas por el ruido gaussiano blanco es una manifestación de este tipo de ruido (ver figura 3.1). Por otra parte, también es interesante observar la diferencia en la dinámica inducida en ambos casos cuando se introduce el potencial. La presencia de pozos de potencial donde la partícula puede quedar atrapada da lugar a los movimientos vibratoriales dentro de dichos pozos. Este movimiento vibracional es el que está relacionado con el modo traslacional frustrado o modo T.

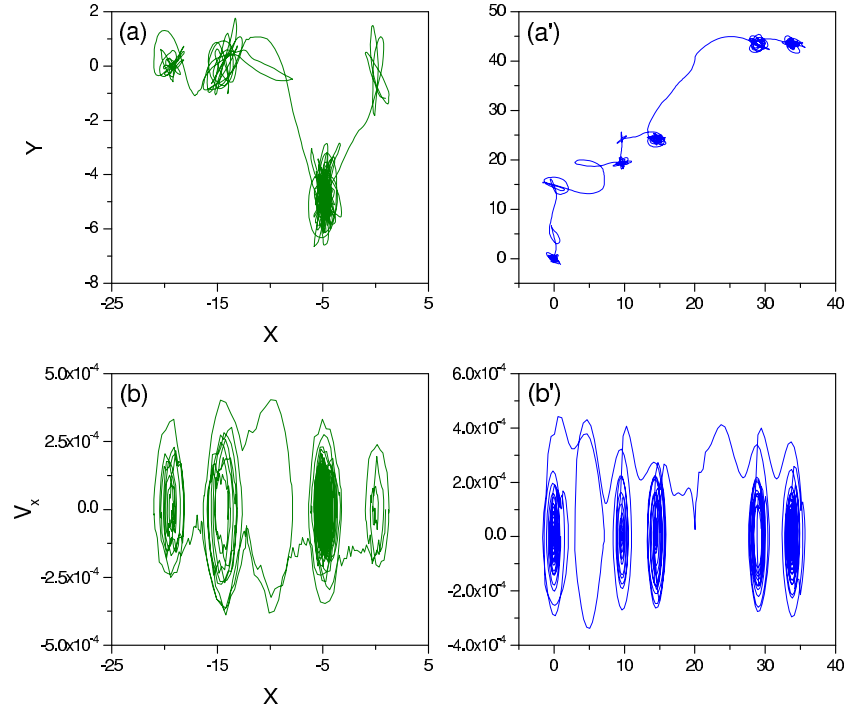


**Figura 3.2.** Paneles superiores: Dinámica de la trayectoria para una superficie plana [ $V(x, y) = 0$ ] y: (a) un ruido gaussiano blanco con  $\gamma = 0,1\omega_0$  ( $\omega_0 = 2,2049 \times 10^{-4}$  au) y (a') un ruido “shot” con  $\lambda = \gamma$ . Paneles inferiores: Diagrama de fase correspondiente a las trayectorias representadas arriba. Las trayectorias han sido propagadas durante  $2,5 \times 10^6$  au y considerando  $\lambda' = 10^{-3}$  au.

*Régimen de baja corrugación: adsorbato casi-libres.*

En el caso de la difusión en superficies con bajo recubrimiento, donde el papel del potencial adiabático de interacción adsorbato-sustrato es despreciable, se puede considerar la aproximación  $V = 0$ . El movimiento de la adsorbato puede considerarse como casi-libre debido a que estará únicamente influenciado por las dos fuerzas aleatorias. De la ec. (3.1.26), y otra vez dentro del límite del ruido blanco poissoniano ( $\lambda' \gg \lambda$ ), se obtiene

$$\mathcal{C}(t) = \bar{v}_0^2 e^{-\eta t}. \quad (3.3.56)$$



**Figura 3.3.** Dinámica de la trayectoria para un potencial periódico separable y: (a) un ruido gaussiano blanco con  $\gamma = 0,1\omega_0$  ( $\omega_0 = 2,2049 \times 10^{-4}$  au) y (a') un ruido “shot” con  $\lambda = \gamma$ . Paneles inferiores: Diagramas de fase correspondientes a las trayectorias representadas arriba. Las trayectorias han sido propagadas para  $2,5 \times 10^6$  au y considerando  $\lambda' = 10^{-3}$  au.

Introduciendo esta relación en la ec. (3.1.24), encontramos

$$I(\Delta\mathbf{K}, t) = e^{-\chi^2(e^{-\eta t} + \eta t - 1)}, \quad (3.3.57)$$

donde  $\chi^2 \equiv \langle v_0^2 \rangle \Delta K^2 / \eta^2$  es el *parámetro de forma*. A medida que crece el recubrimiento,  $\eta$  aumenta y el decaimiento de  $I(\Delta\mathbf{K}, t)$  se hace más lento. Esto nos lleva a un estrechamiento del perfil de línea asociado al factor de estructura dinámico, que puede obtenerse analíticamente [37] a partir de la ec. (3.1.23),

$$S(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \frac{e^{\chi^2}}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \chi^{2n}}{n!} \frac{(\chi^2 + n)\eta}{\omega^2 + [(\chi^2 + n)\eta]^2}. \quad (3.3.58)$$

En el límite de fricción alta, esta función tiene una forma Lorentziana y la anchura a mitad de la altura es  $\Gamma = 2\eta\chi^2$ , que tiende a cero a medida que  $\eta$  aumenta. Por otra parte, en el límite de baja fricción, el perfil de línea es una gaussiana con  $\Gamma = 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{k_B T/m} \Delta K$ , que no depende de  $\eta$ . Éste es el caso de un gas libre en dos dimensiones [145]. El cambio gradual del perfil de línea en función de las magnitudes que definen el parámetro de forma es conocido como MNE [34, 35, 146] y predice el estrechamiento del perfil de línea al aumentar el recubrimiento.

### Régimen de alta corrugación: adsorbatos ligados

Cuando la corrugación en la superficie es importante, se espera que los efectos asociados al modo T se manifiesten en la función de autocorrelación de velocidades. Un ejemplo muy interesante a examinar, que se aproxima a este comportamiento, es el oscilador anarmónico. La función de autocorrelación de velocidades en este caso tiene la forma [37]

$$\mathcal{C}(t) = \bar{v}_0^2 e^{-\tilde{\eta}t} \cos(\tilde{\omega}t + \tilde{\delta}), \quad (3.3.59)$$

donde los valores de los parámetros  $\tilde{\eta}$ ,  $\tilde{\omega}$  y  $\tilde{\delta}$  son, en principio, libres y pueden obtenerse ajustando la ec. (3.3.59) a los resultados numéricos. Si utilizamos de nuevo la ec. (3.1.24), podemos obtener una expresión analítica para la función de dispersión intermedia,

$$I(\Delta K, t) = e^{-\chi_l^2 \tilde{A}_1 - \chi_l^2 \tilde{A}_2 t} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n}}{m! n!} \chi_l^{2(m+n)} \tilde{A}_3^m \tilde{A}_4^n \\ \times e^{i(m-n)\tilde{\delta}} e^{-(m+n)\tilde{\eta}t} e^{i(m-n)\tilde{\omega}t}, \quad (3.3.60)$$

con

$$\tilde{A}_1 = \frac{\tilde{\eta}^2 [2\tilde{\eta}\tilde{\omega} \sin \tilde{\delta} + (\tilde{\omega}^2 - \tilde{\eta}^2) \cos \tilde{\delta}]}{(\tilde{\eta}^2 + \tilde{\omega}^2)^2}, \quad (3.3.61)$$

$$\tilde{A}_2 = \frac{\tilde{\eta}^2 (\tilde{\eta} \cos \tilde{\delta} - \tilde{\omega} \sin \tilde{\delta})}{\tilde{\eta}^2 + \tilde{\omega}^2}, \quad (3.3.62)$$

$$\tilde{A}_3 = \frac{\tilde{\eta}^2}{2(\tilde{\eta} - i\tilde{\omega})^2}, \quad (3.3.63)$$

$$\tilde{A}_4 = \frac{\tilde{\eta}^2}{2(\tilde{\eta} + i\tilde{\omega})^2}. \quad (3.3.64)$$

Como vemos en la ec. (3.3.60), hay una dependencia lineal con el tiempo en la primera exponencial de  $I(\Delta K, t)$  que viene de la independencia entre  $\tilde{\eta}$ ,  $\tilde{\omega}$  y  $\tilde{\delta}$ . Esto lleva a un factor exponencial decreciente en la ec. (3.3.60), que da cuenta de la difusión y de la desaparición asintótica de  $I(\Delta K, t)$ . En este sentido, la función de dispersión intermedia describe tanto la difusión como los movimientos vibracionales de baja frecuencia. Como antes, la información sobre la estructura de la red puede encontrarse en el parámetro de forma, ahora expresado como  $\chi_l$ . Cuando consideramos grandes transferencias de momento paralelo, hemos de tener en cuenta tanto la periodicidad como la estructura de la superficie. Consecuentemente, el parámetro de forma  $\chi$  definido anteriormente será diferente para diferentes tipos de red. El modelo más simple que incluye la periodicidad de la superficie es el desarrollado por Chudley y Elliott [147]. Recientemente, hemos propuesto un parámetro de forma generalizado basado en el modelo de Chudley-Elliott [37, 148], pero dentro del contexto de la aproximación ISA,

$$\chi_l(\Delta \mathbf{K}) \equiv \sqrt{\frac{\Gamma_\nu(\Delta \mathbf{K})}{2\tilde{\eta}}}, \quad (3.3.65)$$

donde  $\gamma$  es reemplazada por  $\eta$  y

$$\Gamma_\nu(\Delta \mathbf{K}) = \nu \sum_{\mathbf{j}} P_{\mathbf{j}} [1 - \cos(\mathbf{j} \cdot \Delta \mathbf{K})] \quad (3.3.66)$$

representa la inversa del tiempo de correlación. Aquí,  $\nu$  es el índice total de salto fuera de un sitio de adsorción y  $P_{\mathbf{j}}$  la probabilidad relativa de que ocurra un salto con un vector de desplazamiento  $\mathbf{j}$ .

Utilizando esto, es fácil derivar una expresión analítica del factor de estructura dinámico [37],

$$S(\Delta \mathbf{K}, \omega) = \frac{e^{-\chi_l^2 \tilde{A}_1}}{\pi} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n}}{m! n!} \chi_l^{2(m+n)} \tilde{A}_3^m \tilde{A}_4^n e^{i(m-n)\delta} \\ \times \frac{\chi_l^2 \tilde{A}_2 + (m+n)\tilde{\eta}}{[\omega - (m-n)\tilde{\omega}]^2 + [\chi_l^2 \tilde{A}_2 + (m+n)\tilde{\eta}]^2}. \quad (3.3.67)$$

En esta expresión, obsérvese que el pico Q consiste en las contribuciones con  $m = n$ , siendo su anchura  $\Gamma_Q = \chi_l^2 \tilde{A}_2 + 2m\tilde{\eta}^2$ . Análogamente, el modo T viene de las sumas con  $n \neq m$ , siendo su anchura  $\Gamma_T = \chi_l^2 \tilde{A}_2 + (m+n)\tilde{\eta}$ . Si la aproximación gaussiana es suficientemente buena, el valor de  $\tilde{\eta}$  no será demasiado diferente del valor de  $\eta$  y por tanto se predice que los perfiles de línea correspondientes al pico Q y al modo T presenten un ensanchamiento cuando  $\eta$  aumente.

Este es un resultado muy importante ya que un modelo relativamente simple, como es la aproximación ISA, es capaz de explicar el ensanchamiento que se observa experimentalmente como función del recubrimiento. Este ensanchamiento aparece debido al confinamiento temporal de los adsorbatos dentro de los pozos de potencial durante su evolución dinámica a lo largo de la superficie [40]. Más aún, dentro de esta aproximación, el problema de la deconvolución experimental [148] puede ser manejado de una forma muy simple: la deconvolución puede realizarse de una forma más apropiada (es decir, con formas funcionales analíticas) y la información extraída acerca de las constantes de difusión y los mecanismos de salto será, por tanto, más fiable. Finalmente, como se mencionó antes, el MNE gobernará de nuevo el cambio gradual del perfil de línea completa como función del recubrimiento (por medio de la fricción colisional  $\lambda$ , que está contenida en la fricción total  $\eta$ ), la transferencia de momento paralelo y el mecanismo de salto.

### *Modelo de las trayectorias difusivas y ligadas*

Cuando tratamos con potenciales de interacción adsorbato-sustrato realistas, está claro que las trayectorias van a presentar períodos de atrapamiento y períodos de vuelo (movimientos no ligados) sobre la superficie. Por tanto, con objeto de entender e interpretar mejor el proceso de difusión, se propuso un modelo en el cual el adsorbato tiene dos posibilidades separadas de movimiento: difusión libre y vibración. En otras palabras, se pueden considerar dos tipos de trayectorias: *difusivas* (R, del inglés *running*), que experimentan sólo difusión libre y *ligadas* (B, del inglés *bound*), que son las que se encuentran atrapadas en los pozos de potencial y contribuyen puramente a la vibración. Dentro de este modelo simple, escribimos la velocidad de autocorrelación

como [40]

$$\mathcal{C}(t) = \alpha\mathcal{C}_M(t) + (1 - \alpha)\mathcal{C}_B(t), \quad (3.3.68)$$

donde  $\mathcal{C}_R$  y  $\mathcal{C}_B$  se corresponden con las funciones de autocorrelación de velocidades para una superficie plana y un oscilador anarmónico, descritas por las ecs. (3.3.56) y (3.3.59), respectivamente. En la ec. (3.3.68),  $\alpha$  representa la fracción de trayectorias difusivas.

De acuerdo con esto, la función de dispersión intermedia puede escribirse como

$$I(\Delta\mathbf{K}, t) \approx [I_R(\Delta\mathbf{K}, t)]^\alpha [I_B(\Delta\mathbf{K}, t)]^{1-\alpha}, \quad (3.3.69)$$

donde  $I_R(\Delta\mathbf{K}, t)$  y  $I_B(\Delta\mathbf{K}, t)$  se refieren a las funciones de dispersión intermedia para las trayectorias difusivas y ligadas, dadas por las ecs. (3.3.57) y (3.3.60), respectivamente. La relación (3.3.69) nos permite distinguir entre las contribuciones que vienen del movimiento difusivo o no ligado y del ligado o vibracional. Desde el punto de vista físico, esta distinción es muy importante, ya que participa directamente en el ensanchamiento observado en los picos Q y T al aumentar el recubrimiento. Aunque el porcentaje  $\alpha$  de trayectorias difusivas es siempre más grande que el correspondiente a trayectorias ligadas, dependiendo de su valor,  $I(\Delta\mathbf{K}, t)$  decaerá de forma más rápida o más lenta. Obsérvese que, al aumentar la fracción de trayectorias difusivas, la correlación entre las oscilaciones de las partículas decaerá más rápidamente. Esto da lugar a una pérdida de fase entre los argumentos de la exponenciales complejas involucradas en la primera igualdad de la ec. (3.1.24), lo que se traduce en un decaimiento más rápido de  $I(\Delta\mathbf{K}, t)$ . Por el contrario, el efecto de las trayectorias ligadas es mantener esas correlaciones durante tiempos más largos, dando lugar a un retraso en el decaimiento de  $I(\Delta\mathbf{K}, t)$ . El ensanchamiento del perfil de línea con  $\eta$  es, por tanto, resultado de un incremento del número de trayectorias difusivas.

### 3.3.5. Correcciones cuánticas a la aproximación ISA

En general, la función de correlación de Van Hove,  $G(\mathbf{R}, t)$ , es una función compleja, lo que puede ser entendido como una señal de la naturaleza cuántica del problema. La parte imaginaria de  $G(\mathbf{R}, t)$  es

importante a pequeños valores de tiempo ( $\sim \hbar\beta$ , con  $\beta = 1/k_B T$ ), extendiéndose su rango de influencia al bajar la temperatura. Este régimen dinámico tiene lugar cuando la longitud de onda térmica de de Broglie,  $\lambda_B = \hbar/\sqrt{2mk_B T}$  (siendo  $m$  la masa del adsorbato), es igual o mayor que la distancia entre partículas.

Dentro del contexto de los experimentos de eco de espín con He, la función de dispersión intermedia se conoce como polarización [24] y tanto su parte real como imaginaria son magnitudes observables [25]. Un cálculo exacto y directo de  $I(\Delta\mathbf{K}, t)$  es difícil de llevar a cabo, debido a que los operadores de posición de la partícula a diferentes tiempos no conmutan. Sin embargo, este cálculo se puede realizar alternativamente postulando que los operadores de posición de los adsorbatos,  $\hat{\mathbf{R}}(t)$ , obedecen una ecuación de Langevin estándar y que los operadores exponenciales de la primera igualdad de la ec. (3.1.24) se pueden evaluar de acuerdo con el caso especial del teorema de Baker-Hausdorff,  $e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}}e^{[\hat{A},\hat{B}]/2}$ , que sólo se mantiene cuando el conmutador correspondiente es un  $c$ -número. Esta expresión nos permite interpretar  $I(\Delta\mathbf{K}, t)$  como el producto de dos funciones de dispersión intermedias, una clásica asociada con  $\hat{A} + \hat{B}$  y otra cuántica asociada con el conmutador  $[\hat{A}, \hat{B}]$ .

En la representación de Heisenberg, donde, como ya vimos en el apartado 3.1.2, las trayectorias  $\mathbf{R}(t)$  son reemplazadas por los operadores de posición  $\hat{\mathbf{R}}(t)$ , la ec. (3.3.29) se mantiene, siendo en dos dimensiones

$$\ddot{\hat{\mathbf{R}}}(t) = -\eta\dot{\hat{\mathbf{R}}}(t) + \hat{\mathbf{F}}[\hat{\mathbf{R}}(t)] + \delta\hat{\mathbf{M}}(t), \quad (3.3.70)$$

donde  $\hat{\mathbf{F}}[\hat{\mathbf{R}}(t)]$  es la fuerza por unidad de masa derivada del potencial adiabático de interacción de la superficie y  $\delta\hat{\mathbf{M}}(t) = \delta\hat{\mathbf{M}}_G(t) + \delta\hat{\mathbf{M}}_S(t)$  es la fluctuación bidimensional del ruido total que actúa sobre el adsorbato. Su solución es,

$$\hat{\mathbf{R}}(t) = \hat{\mathbf{R}}_0 + \frac{\hat{\mathbf{p}}_0}{m\eta}\Phi(\eta t) + \frac{1}{\eta} \int_0^t \Phi(\eta t - \eta t') \hat{\mathbf{F}}[\hat{\mathbf{R}}(t')] + \delta\hat{\mathbf{M}}(t') dt', \quad (3.3.71)$$

donde  $\hat{\mathbf{R}}_0$  y  $\hat{\mathbf{p}}_0$  son los operadores posición y momento del adsorbato a  $t = 0$ , respectivamente, y  $\Phi(x) = 1 - e^{-x}$ . A partir de las ecs. (3.1.24) y (3.3.71), junto con el teorema de Baker-Hausdorff, obtenemos

$$I(\Delta\mathbf{K}, t) \simeq I_q(\Delta\mathbf{K}, t) I_c(\Delta\mathbf{K}, t), \quad (3.3.72)$$



que, cómo se dijo, antes es el producto de una función de dispersión intermedia cuántica,  $I_q(\Delta\mathbf{K}, t)$ , y otra clásica,  $I_c(\Delta\mathbf{K}, t)$ . Por supuesto, dentro de este marco, asumimos que se cumple la aproximación markoviana y que los efectos de memoria son, por tanto, despreciables.

La contribución cuántica, gobernada por el conmutador, es la misma para cualquier superficie independientemente de su corrugación. Para superficies débilmente corrugadas, que se pueden asumir como planas, el conmutador entre los operadores posición y momento es un  $c$ -número y la ec. (3.3.72) es exacta. No obstante, la presencia de una fuerza adiabática introduce un conmutador adicional,  $[\hat{\mathbf{R}}_0, \hat{\mathbf{F}}(\hat{\mathbf{R}}(t))] = i\hbar\partial\hat{\mathbf{F}}(\hat{\mathbf{R}}(t))/\partial\hat{\mathbf{p}}_0$ , donde la dependencia de la fuerza adiabática con el estado inicial  $(\hat{\mathbf{R}}_0, \hat{\mathbf{p}}_0)$  viene a través de  $\hat{\mathbf{R}}(t)$ . Dentro de la aproximación markoviana (pérdida rápida de memoria sobre las condiciones iniciales), el conmutador anterior es despreciable. Así, en ambos casos,  $I_q$  será

$$I_q(\Delta\mathbf{K}, t) = \exp\left[\frac{i\hbar\Delta\mathbf{K}^2}{2\eta m}\Phi(\eta t)\right] = \exp\left[\frac{iE_r}{\hbar}\frac{\Phi(\eta t)}{\eta}\right], \quad (3.3.73)$$

donde  $E_r = \hbar^2\Delta\mathbf{K}^2/2m$  es la *energía de retroceso del adsorbato*. Como se puede ver, el argumento de  $I_q$  se hace menos importante cuando la masa de la partícula y la fricción total aumentan (y, por tanto, el recubrimiento también aumenta). La dependencia temporal viene de  $\Phi(\eta t)$ . A tiempos cortos ( $\lesssim \hbar\beta$ ),  $\Phi(\eta t) \approx \eta t$  y el argumento de  $I_q$  se hace independiente de la fricción total, aumentando linealmente con el tiempo. Por otra parte, en el límite de tiempos largos este argumento se aproxima a una fase constante. Además, para  $\hbar = 0$ , recobramos la función clásica estándar:  $I = I_c$ .

Para superficies planas o poco corrugadas,  $I_c$  se escribe

$$I_c(\Delta\mathbf{K}, t) = e^{-\chi^2[\eta t - \Phi(\eta t)]}, \quad (3.3.74)$$

donde, en este caso, el parámetro de forma  $\chi$  viene definido a través de la expresión  $\chi^2 = \Delta\mathbf{K}^2\langle\mathbf{v}_0^2\rangle/\eta^2$  y la constante de difusión por  $D = k_B T/m\eta$ , asegurando que la distribución de velocidades de la adpartícula sea maxwelliana asintóticamente. Esta ecuación es exactamente igual que la función de dispersión intermedia que tenemos cuando se considera clásicamente el proceso de difusión.

Vamos a considerar ahora el caso de corrugación distinta de cero. Para los átomos de Na, el potencial de interacción de pares es repulsivo y la distancia media entre partículas debe de ser mayor que  $\lambda_B$  la mayor parte del tiempo. Así, la parte clásica de la ec. (3.3.72) puede sustituirse, en una primera aproximación, por su homólogo clásico. Obviamente, si la difusión viene mediada por efecto túnel, este procedimiento no es válido. El error viene de los tiempos cortos, pero debido al hecho de que el proceso de difusión es a tiempos largos, la influencia en el pico cuasielástico será muy pequeña para partículas pesadas.

### 3.3.6. Modelo de dos baños para la aproximación ISA

Por último, se explicará cómo se puede llegar al modelo fenomenológico aquí descrito a partir de primeros principios, haciendo de este modo más consistente la teoría presentada. La ec. (3.3.26) puede ser utilizada asumiendo dos baños independientes y, por tanto, dos fuerzas fluctuantes independientes que dan lugar a un núcleo formado por la suma de otros dos, uno por cada fuerza. Dentro de este contexto, la ecuación generalizada de Langevin se transforma en dos ecuaciones acopladas de Langevin estándar,

$$\begin{aligned}\ddot{x}(t) &= -\eta\dot{x}(t) - \nabla_x V[x(t), y(t)] + \delta M_x(t), \\ \ddot{y}(t) &= -\eta\dot{y}(t) - \nabla_y V[x(t), y(t)] + \delta M_y(t),\end{aligned}\tag{3.3.75}$$

donde el sistema consiste en un adsorbato aislado con posiciones  $(x, y)$  en la superficie y sujeto a una fuerza determinista por unidad de masa dada por  $\mathbf{F} = -\nabla V(x, y)$ , siendo  $V(x, y)$  el potencial de interacción adsorbato-superficie. El sistema está inmerso en dos baños, el sustrato y los adsorbatos restantes. La concentración de este último se controla mediante el recubrimiento de la superficie. Igual que antes,  $M$  será la suma de un ruido gaussiano y otro de tipo “shot”.

Como es bien sabido, en vez de derivar la ecuación de Langevin de forma fenomenológica, podemos hacerlo por medio de un modelo de hamiltoniano microscópico con un baño formado por una colección de osciladores armónicos [149, 150]. Así, el hamiltoniano que equivale a

las dos ecuaciones acopladas de Langevin anteriores es

$$\begin{aligned}
H &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + V(x, y) \\
&+ \sum_{j=1}^N \left[ \frac{p_{jx}^2}{2m_j} + \frac{m_j}{2} \left( \omega_j x_j - \frac{c_j}{m_j \omega_j} x \right)^2 \right] \\
&+ \sum_{j=1}^N \left[ \frac{p_{jy}^2}{2m_j} + \frac{m_j}{2} \left( \omega_j y_j - \frac{c_j}{m_j \omega_j} y \right)^2 \right], \tag{3.3.76}
\end{aligned}$$

donde  $(p_x, p_y)$  y  $(x, y)$  son los momentos y posiciones del adsorbato en ambas direcciones y  $(p_{jx}, x_j)$  y  $(p_{jy}, y_j)$  son los momentos y posiciones del  $j$ -ésimo oscilador del baño en cada dirección con una masa y una frecuencia dadas por  $m_j$  y  $\omega_j$ , respectivamente. Los coeficientes  $c_j$  dan la fortaleza del acoplamiento baño-adsorbato. Para un modelo de dos baños con un recubrimiento dado, se toma un adsorbato como sistema y los restantes como baño, tal y como se indicó al describir el modelo ISA. Así, el hamiltoniano correspondiente será

$$\begin{aligned}
H &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + V(x, y) \\
&+ \sum_{j=1}^N \left[ \frac{p_{jx}^2}{2m_j} + \frac{m_j}{2} \left( \omega_j x_j - \frac{c_j}{m_j \omega_j} x \right)^2 \right] \\
&+ \sum_{j=1}^N \left[ \frac{p_{jy}^2}{2m_j} + \frac{m_j}{2} \left( \omega_j y_j - \frac{c_j}{m_j \omega_j} y \right)^2 \right] \\
&+ \sum_{j=1}^M \left[ \frac{p_{jx}^2}{2m_j} + \frac{m_j}{2} \left( \omega_j x_j - \frac{c_j}{m_j \omega_j} x \right)^2 \right] \\
&+ \sum_{j=1}^M \left[ \frac{p_{jy}^2}{2m_j} + \frac{m_j}{2} \left( \omega_j y_j - \frac{c_j}{m_j \omega_j} y \right)^2 \right], \tag{3.3.77}
\end{aligned}$$

donde las magnitudes con barra tienen el mismo significado que antes, pero para los  $M$  adsorbatos tomados como osciladores armónicos. De igual modo, los coeficientes  $d_j$  dan la fortaleza del acoplamiento adsorbato-adsorbato.



---

## Capítulo 4

---

### Resultados obtenidos con el modelo ISA

En este capítulo se presentan, describen e interpretan los resultados numéricos obtenidos de la simulación mediante la resolución de la ecuación de Langevin estándar para dos tipos diferentes de superficies: plana y corrugada. Como una gran parte de la investigación experimental y teórica dentro del campo de la difusión en superficies se ha realizado para átomos de Na adsorbidos en una superficie de Cu(001), los cálculos que se presentan aquí han sido llevados a cabo utilizando este sistema como modelo.

#### 4.1. Aspectos computacionales

##### 4.1.1. El algoritmo numérico

El movimiento de un adsorbato bajo la acción de un baño consistente en otros adsorbatos en una superficie de potencial estática y bidimensional, puede ser descrito, dentro de la aproximación markoviana, mediante ecuaciones de Langevin (estándar) bidimensionales,

$$\begin{aligned}\ddot{x} &= -\partial_x V(x, y) - \eta\dot{x} + \delta R_x(t), \\ \ddot{y} &= -\partial_y V(x, y) - \eta\dot{y} + \delta R_y(t),\end{aligned}\tag{4.1.1}$$

donde  $x$  e  $y$  son los desplazamientos del adsorbato,  $\eta = \gamma + \lambda$  (como ya definimos) y la función ruido se ha dividido en sus componentes

asociadas a cada uno de estos desplazamientos o grados de libertad. A su vez, cada una de estas componentes viene dada por la suma de un ruido “shot” y un ruido gaussiano, de la forma

$$\begin{aligned}\delta R_x(t) &= \delta R_{Gx}(t) + \delta R_{Sx}(t), \\ \delta R_y(t) &= \delta R_{Gy}(t) + \delta R_{Sy}(t).\end{aligned}\tag{4.1.2}$$

Las correlaciones para estos ruidos vienen dadas por

$$\begin{aligned}\langle \delta R_{GX}(t) \delta R_{GX}(t') \rangle &= K_B T \gamma \delta(t - t'), \\ \langle \delta R_{SX}(t) \delta R_{SX}(t') \rangle &= \frac{\lambda \lambda'}{\alpha^2} e^{-\lambda' |t'|},\end{aligned}\tag{4.1.3}$$

donde  $X = x, y$ . Debemos notar que las correlaciones entre distintos ruidos y/o componentes se han asumido nulas.

Para integrar las ecuaciones de Langevin (4.1.1) se ha utilizado el algoritmo de Verlet [44], donde las posiciones vienen dadas por

$$\begin{aligned}x(t + dt) &= x(t) + C_1 \cdot dt \cdot V_x(t) + C_2 \cdot dt^2 \cdot a_x(t) + \delta x^G, \\ y(t + dt) &= y(t) + C_1 \cdot dt \cdot V_y(t) + C_2 \cdot dt^2 \cdot a_y(t) + \delta y^G,\end{aligned}\tag{4.1.4}$$

y las velocidades por

$$\begin{aligned}v_x(t + dt) &= C_0 \cdot V_x(t) + (C_1 - C_2) \cdot dt \cdot a_x(t) \\ &\quad + C_2 \cdot dt \cdot a_x(t) + dt \cdot R_{Sx} + \delta v_x^G, \\ v_y(t + dt) &= C_0 \cdot V_y(t) + (C_1 - C_2) \cdot dt \cdot a_y(t) \\ &\quad + C_2 \cdot dt \cdot a_y(t) + dt \cdot R_{Sy} + \delta v_y^G,\end{aligned}\tag{4.1.5}$$

con

$$\begin{aligned}C_0 &= e^{-\eta dt}, \\ C_1 &= \frac{1 - C_0}{\eta dt}, \\ C_2 &= \frac{1 - C_1}{\eta dt}.\end{aligned}\tag{4.1.6}$$

En estas ecuaciones de movimiento,  $\delta x^G$ ,  $\delta y^G$ ,  $\delta v_x^G$  y  $\delta v_y^G$  son, respectivamente, las componentes de los desplazamientos y velocidades

causados por las fuerzas aleatorias  $R_{Gx}$  y  $R_{Gy}$ . Por otro lado,  $\delta x^G$  y  $\delta v_x^G$  son variables gaussianas y correlacionadas, cuyos elementos diagonales y no diagonales de la matriz varianza vienen dados por [44]

$$\begin{aligned}\langle \delta x^G \delta x^G \rangle &= dt^2 \frac{K_B T}{m} [2 - (3 - 4C_0 + C_0^2)/(\gamma dt)]/(\gamma dt), \\ \langle \delta v_x^G \delta v_x^G \rangle &= \frac{K_B T}{m}, \\ \langle \delta x^G \delta v_x^G \rangle &= dt \frac{K_B T}{m} (1 - C_0^2)/(\gamma dt).\end{aligned}\tag{4.1.7}$$

Para los elementos de la matriz varianza de las variables correlacionadas  $\delta y^G$  y  $\delta v_y^G$  se obtiene una forma idéntica.

La forma del ruido “shot” para sus dos componentes  $R_{SX}$ , viene dada por la definición

$$R_{SX} = \sum_{n=1}^N b_n(t - t_n),\tag{4.1.8}$$

con  $b_n(t - t_n) = c_n \lambda' e^{-\lambda'(t-t_n)}$  y  $c_k = \sqrt{2K_B T/m}$ . La forma en que seleccionamos el número de golpes tipo “shot” que recibe la partícula es generando para cada tiempo una variable aleatoria que va entre cero y uno, de modo que sólo si esta variable es mayor que una probabilidad  $P = \eta \cdot dt$  se produce el golpe “shot”, de acuerdo con la definición de estadística de Poisson. Es decir, la probabilidad de observar  $N$  colisiones después de un tiempo  $\mathcal{T}$  sigue la distribución,

$$P_N(\mathcal{T}) = \frac{(\lambda \mathcal{T})^N}{N!} e^{-\lambda \mathcal{T}},\tag{4.1.9}$$

donde  $\lambda$  es el número promedio de colisiones por unidad de tiempo. Si asumimos colisiones repentinas entre adsorbatos y que después de la colisión los efectos se relajan de forma exponencial con un decaimiento constante  $\lambda'$ ,

Una vez obtenidas las posiciones sólo tenemos que realizar el promedio en la ec. (3.1.24) para obtener la función de dispersión intermedia, cuya transformada de Fourier nos dará el factor de estructura dinámico, tal como estudiamos en el apartado.

### 4.1.2. Parámetros utilizados en la simulación

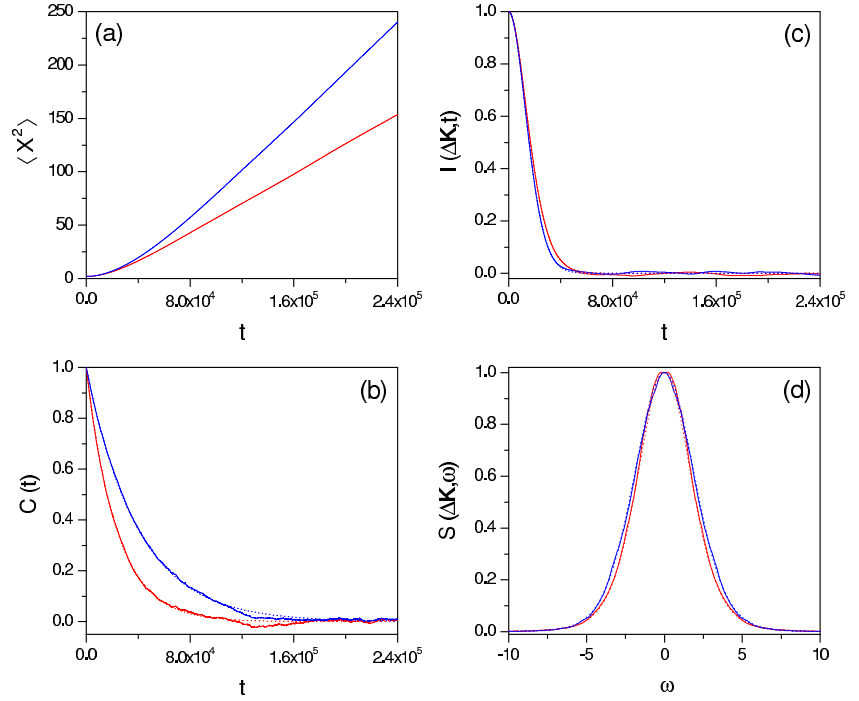
Para realizar las simulaciones del sistema Na/Cu(001) se han utilizado los siguientes parámetros numéricos. Un recubrimiento  $\Theta_{\text{Na}} = 1$  corresponde a un átomo de Na por átomo de superficie de Cu(001) ó, equivalentemente, a una densidad  $\sigma = 1,53 \times 10^{19}$  atom/cm<sup>2</sup> [12, 13]. La longitud de la celda unidad es  $a = 2,557$  Å y  $\rho = 2$  Å ha sido usado para el radio atómico del Na.

La fricción de la superficie considerada en las simulaciones está tomada de las referencias [12, 13] y es  $\gamma = 0,1 \omega_0 = 2,2049 \times 10^{-5}$  a.u., donde  $\omega_0$  es la frecuencia armónica asociada con el potencial de interacción periódico adsorbato-adsorbato. En particular, se analizará la dinámica para cuatro recubrimientos diferentes ( $\Theta_{\text{Na}} = 0,028, 0,064, 0,106$  y  $0,18$ ) a dos temperaturas distintas ( $T = 200$  K y  $300$  K). Más adelante, nos referiremos al primer y cuarto valor de  $\Theta_{\text{Na}}$  como  $\Theta_1$  y  $\Theta_2$ , respectivamente. Usando la ec. (3.3.25), tendremos que a  $T = 200$  K, por ejemplo, los valores de la fricción colisional (fricción total) para los valores mayor y menor del recubrimiento ( $\Theta_1$  y  $\Theta_2$ ) son  $\lambda = 3,34 \times 10^{-6}$  a.u. ( $\eta = 2,53 \times 10^{-5}$  a.u.) y  $\lambda = 2,15 \times 10^{-5}$  a.u. ( $\eta = 4,68 \times 10^{-5}$  a.u.), respectivamente. Respecto al índice de relajación tras la colisión, en todas las simulaciones se ha asumido  $\lambda' = 10^{-3}$  a.u. para satisfacer la condición de dinámica markoviana.

## 4.2. Corrugación baja: El modelo de la superficie plana

En superficies poco corrugadas, el papel de la barrera de activación para pasar de una celda a otra es prácticamente insignificante. Esto sucede, por ejemplo, con un gas bidimensional [42, 145]. Por lo tanto, uno puede considerar una superficie plana para estudiar la difusión. De acuerdo con la descripción dada en el apartado 3.3.3, en este caso  $\langle x^2 \rangle(t)$  muestra dos regímenes bien definidos: balístico ( $t \ll 1/\eta$ ) y difusivo ( $t \gg 1/\eta$ ). Esto se puede ver en la figura 4.1(a), donde  $\langle x^2 \rangle(t)$  depende de  $t^2$  a tiempos cortos (del orden de  $1/\eta$ ) y es proporcional a  $t$  en el régimen de tiempos largos. En el régimen lineal,  $\langle x^2 \rangle(t)$  se comporta de acuerdo con la ley de Einstein [ec. (3.3.55)]: la difusión decrece con la fricción (total). Ajustando la parte lineal de estas gráficas a la ec. (3.3.55), encontramos  $D = 6,045 \times 10^{-4}$  a.u. para  $\Theta_1$  y





**Figura 4.1.** Magnitudes dinámicas para dos valores diferentes del recubrimiento,  $\Theta_1$  (azul) y  $\Theta_2$  (rojo) y  $\Delta K = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$  en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . Las líneas punteadas son los ajustes numéricos, que corresponden a las fórmulas analíticas dadas en la sección 3.3.4. Todas las magnitudes están dadas en unidades atómicas.

$D = 3,510 \times 10^{-4}$  a.u. para  $\Theta_2$ . A partir de estos valores, obtenemos  $\tilde{\eta} = 2,50 \times 10^{-5}$  a.u. y  $\tilde{\eta} = 4,35 \times 10^{-5}$  a.u., que están en buen acuerdo con los valores nominales introducidos en las simulaciones. Este acuerdo entre simulación y modelo analítico confirma la validez de la aproximación ISA en este caso. Estos coeficientes de difusión no sólo están relacionados con la fricción de la superficie, si no también con la colisional, como se explicó arriba. Debemos notar que para una fricción de la superficie dada, la difusión se inhibe o aumenta dependiendo del número de colisiones por unidad de tiempo. Como era de esperar, la ley de Einstein se conserva, y el coeficiente de difusión decae con la relación  $1/\eta$ .

Las colisiones también afectan a la función de autocorrelación de velocidades, como podemos ver en la figura 4.1(b), donde al aumentar

el recubrimiento  $\mathcal{C}(t)$  decae más rápidamente. Del ajuste de estos resultados a la ec. (3.3.56) (normalizado el máximo a la unidad), hemos obtenido  $\tilde{\eta} \approx 2,52 \times 10^{-5}$  a.u. para  $\Theta_1$  y  $\tilde{\eta} \approx 4,32 \times 10^{-5}$  a.u. para  $\Theta_2$ , que otra vez muestran un buen acuerdo con los valores nominales empleados en las simulaciones. Este acuerdo se puede interpretar también como un indicativo de que las correlaciones de orden alto (es decir, correlaciones a tres o cuatro tiempos) van a decaer mucho más rápido, lo que valida el uso de la aproximación gaussiana para pasar de la ec. (3.1.24) a la ec. (3.1.25) despreciando el efecto de las correlaciones de orden alto en  $I(t)$ . La comparación entre la función de dispersión intermedia obtenida de los cálculos con su homóloga ajustada usando la ec. (3.3.57) puede verse en la figura 4.1(c) para  $\Delta\mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$  (el ajuste ha sido hecho considerando los valores nominales de  $\eta$  usados en la simulación y asumiendo que  $\chi$  es el parámetro de ajuste). Así, observamos que no sólo la correspondencia entre la simulación y las fórmulas analíticas es buena, sino también con respecto a los valores ajustados de  $\chi$ :  $\chi_{fit} = 3,16$  vs  $\chi_{sim} = 3,16$  para  $\Theta_1$  y  $\chi_{fit} = 1,81$  vs  $\chi_{sim} = 1,83$  para  $\Theta_2$ . De acuerdo con la ec. (3.3.57),  $I(t)$  presenta un decaimiento inicial a tiempos cortos, mientras para tiempos largos decae de forma exponencial. Además, como también esperábamos de acuerdo con la ec. (3.3.57), al aumentar el recubrimiento se observa un decaimiento más lento que da lugar a un estrechamiento del perfil de línea de  $S(\omega)$  (ver más adelante).

En la figura 4.1(d) esta representado el factor de estructura dinámico tras hacer la transformada de Fourier de la función de dispersión intermedia obtenida de las simulaciones y sus correspondientes ajustes analíticos. Al igual que sucede con la función de dispersión intermedia, aquí también se observa un acuerdo muy bueno entre el resultado numérico y el analítico (ajustado). Observese que el aumento del recubrimiento causa un estrechamiento del pico Q, cuyo perfil es una mezcla entre una función gaussiana y una lorentziana. El comportamiento gaussiano está gobernado por el límite a tiempos cortos de la función de dispersión intermedia, mientras el comportamiento lorentziano viene del decaimiento exponencial a tiempos largos. El perfil de línea asociado al pico Q depende de qué régimen es dominante. Esto es una consecuencia del MNE [34, 146]. Este análisis debe realizarse siempre al deconvolucionar los resultados experimentales, aunque nor-

malmente se suele hacer un ajuste del pico Q a funciones lorentzianas puras.

### 4.3. Modelo de potencial de adsorbato-superficie periódico.

Como ejemplo de difusión en un potencial realista, vamos a considerar ahora un potencial no separable propuesto por Toennies y colaboradores para simular la interacción Na/Cu(001) [12, 13], que viene dado como suma de tres contribuciones,

$$V(x, y) = V_0(x, y) + V_1(x, y) + V_2(x, y). \quad (4.3.1)$$

El primer término de este modelo es un potencial separable de tipo coseno,

$$V_0(x, y) = V_0 [2 - \cos(2\pi x/a) - \cos(2\pi y/a)], \quad (4.3.2)$$

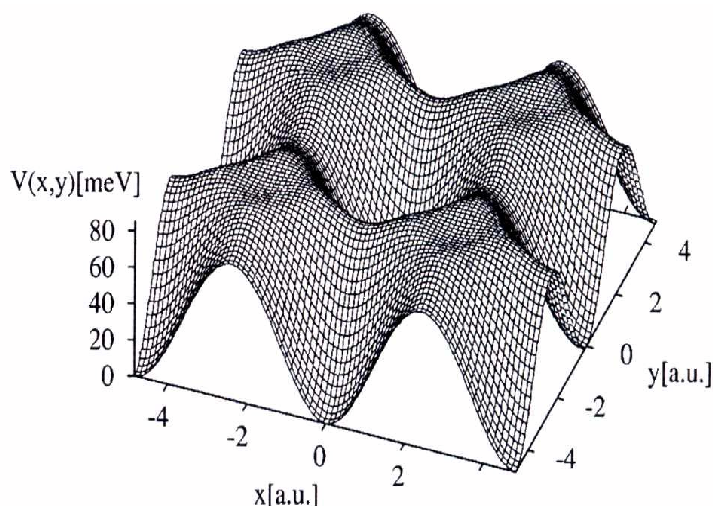
donde  $a$  es la constante de red de la superficie de Cu(001) ( $a = 2,557 \text{ \AA}$ ) y  $V_0 = 41,4 \text{ meV}$ . El segundo término es

$$V_1(x, y) = -A \sum_{m,n} e^{-b\{[x/a-(m+1/2)]^2 + [y/a-(n+1/2)]^2\}}, \quad (4.3.3)$$

con  $A = 2V_0$  y  $b = 11,8$ , que se añade para producir un descenso de la barrera de potencial en los sitios “top” de acuerdo con las observaciones experimentales. Finalmente, el tercer término es otra contribución no separable,

$$V_2(x, y) = \pi^2 C V_0 \sum_{m,n} [(x/a - m)^2 + (y/a - n)^2] \times \exp[-(x/a - m)^2 - (y/a - n)^2], \quad (4.3.4)$$

con  $C = -0,2$ , que se introduce para modificar la curvatura cerca del mínimo y variar así la diferencia entre el potencial en el mínimo y en las posiciones “bridge”. En la figura figura 4.2 podemos ver una representación tridimensional de este potencial. Las direcciones  $x$  e  $y$  se toman a lo largo de los ejes azimutales con índices de Miller  $[\bar{1}\bar{1}0]$  y  $[110]$ , respectivamente. La energía cero se toma en el mínimo del pozo de potencial. La barrera en el punto de silla a lo largo de las direcciones

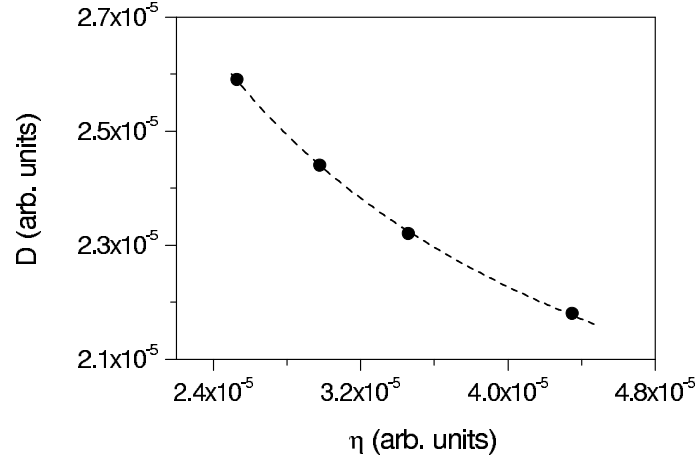


**Figura 4.2.** Potencial semiempírico bidimensional [12,13] utilizado en la simulación de la interacción Na/Cu(001). El eje cero de energía se toma en los mínimos:  $x = y = 0 = \pm a, \dots$ ; las direcciones  $x$  e  $y$  corresponden a los ejes azimutales  $[1\bar{1}0]$  y  $[110]$  respectivamente, y la barrera de difusión a lo largo de esta dirección es 74,64 meV. Las direcciones diagonales  $[100]$  y  $[010]$  tienen una barrera energética de 84,49 meV

$x$  e  $y$  se encuentra a 74,64 meV y la barrera del punto de silla a lo largo de las diagonales  $[100]$  y  $[010]$  es de 84,49 meV. El pequeño pozo que se observa en el potencial truncado corresponde a una serie de “depressiones” donde se sitúan los átomos de Cu, que se encuentran a una energía de 82,74 meV. Los máximos del potencial están localizados a 85,51 meV. Cabe destacar que los cálculos también se han realizado utilizando un potencial separable dando unos resultados muy similares a los que se van a presentar. Esto sucede porque en las escalas de tiempo en que tiene lugar la difusión (lo que hemos llamado *límite estadístico*) cualquier traza del potencial original parece desaparecer.

#### 4.3.1. Coeficientes de difusión

En la aproximación ISA, la ley de Einstein dada por la ec. (3.3.55) se satisface y, por tanto, la constante de difusión  $D$  decrece con el recubrimiento. El origen de la fricción son las colisiones entre adsor-

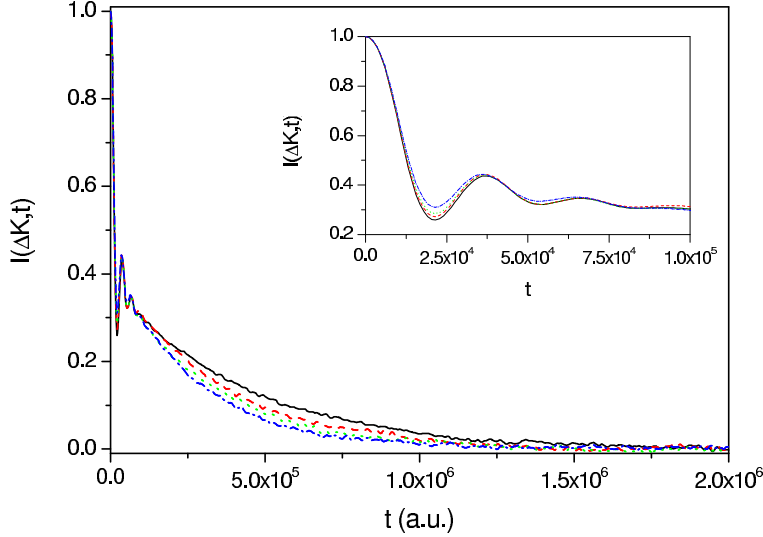


**Figura 4.3.** Valores del coeficiente de difusión numéricos (círculos) y teóricos (línea a trazos) en función de la fricción total  $\eta$  a  $T = 200$  K a lo largo de la dirección [100].

batos y los fonones de la superficie. Este comportamiento se observa claramente en la figura 4.3, donde están representados dos tipos de cálculos para la constante de difusión en función de la fricción total (y, por tanto, del recubrimiento, ya que la fricción de la superficie se mantiene constante en todos los cálculos) para una temperatura de 200 K y a lo largo de la dirección [100]. Los círculos corresponden a los valores obtenidos de la ec. (3.3.55) tras llevar a cabo la simulación numérica de Langevin correspondiente. La línea a trazos representa la ley de Einstein con una constante ajustada en vez del valor teórico  $K_B T/m$ . El valor obtenido de este ajuste correspondería a una masa efectiva 1,007 mayor que la masa del Na. Como podemos ver, el acuerdo es bastante bueno.

#### 4.3.2. Perfiles de línea

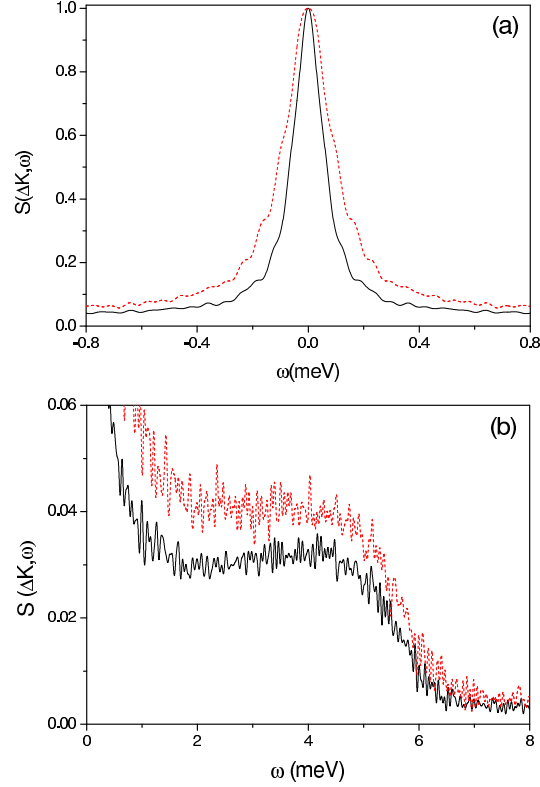
El efecto del movimiento ligado en la difusión (que está explicado en más detalle en el siguiente subapartado) se puede ver en la figura 4.4, donde  $I(t)$  está representado para  $\Delta \mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$ , una temperatura superficial de 200 K y cuatro valores diferentes del recubrimiento. Cuando el recubrimiento aumenta, un gran número de partículas escapa de los pozos de potencial. Esto contribuye a tener



**Figura 4.4.**  $I(t)$  para recubrimientos:  $\Theta = 0,028$  (línea negra sólida),  $\Theta = 0,064$  (línea roja a trazos),  $\Theta = 0,106$  (línea punteada verde) y  $\Theta = 0,18$  (línea a trazos-punteada azul) a  $\Delta\mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$  y  $T = 200 \text{ K}$  en la dirección  $[100]$ . En el recuadro, la misma gráfica a una escala de tiempo más corta.

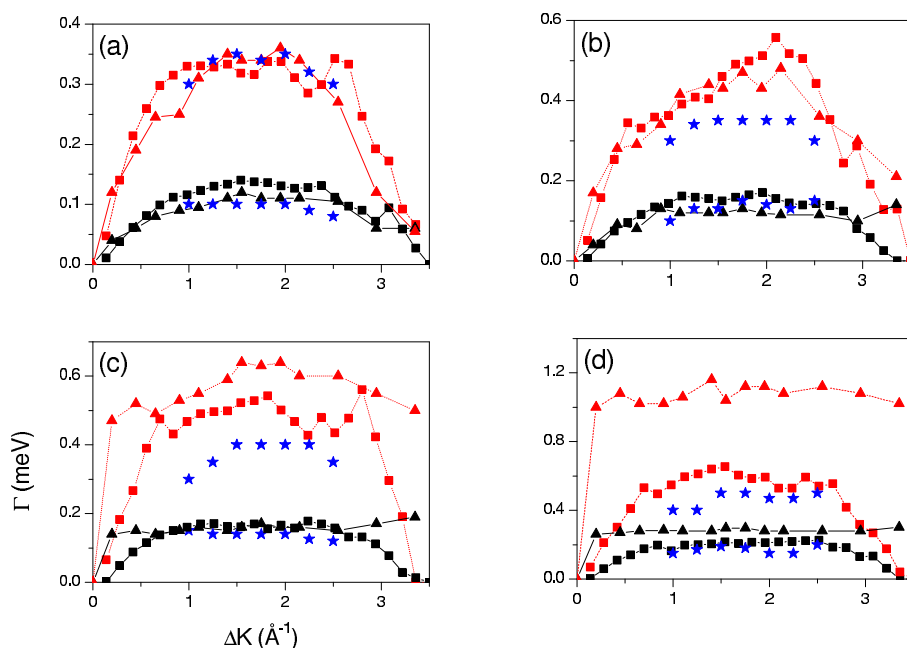
más partículas experimentando un movimiento difusivo, lo que lleva a un decaimiento más rápido de  $I(t)$ . Se pueden apreciar dos tipos de decaimiento diferentes: a tiempos largos  $I(t)$  muestra un comportamiento exponencial amortiguado, mientras que a tiempos cortos (ver recuadro) las oscilaciones observadas son debidas al modo T asociado a las vibraciones dentro de los pozos de potencial (trayectorias ligadas).

Los cambios inducidos por el potencial de interacción (con respecto al caso plano) se pueden apreciar también en el factor de estructura dinámico: el modo T se manifiesta como dos picos localizados alrededor de la frecuencia de oscilación  $\pm 5 \text{ meV}$  a ambos lados del pico Q. Los picos Q y T están representados de forma separada en las figuras 4.5(a) y 4.5(b) para  $\Theta_1$  y  $\Theta_2$  a  $T = 200 \text{ K}$  y  $\Delta\mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$ . El ensanchamiento observado en ambos tipos de picos es debido al rápido decaimiento experimentado por la función de dispersión intermedia con el recubrimiento. En particular, para el pico del modo T sólo se puede observar claramente un desfase en la posición, como también se observa experimentalmente [12, 13].



**Figura 4.5.**  $S(\omega)$  para dos valores del recubrimiento:  $\Theta_1$  (línea sólida negra) y  $\Theta_2$  (línea discontinua roja) a  $\Delta\mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$  y  $T = 200 \text{ K}$  en la dirección  $[100]$ . En cada panel, se muestran los detalles de (a) la región del pico Q y (b) la región derecha del pico del modo T.

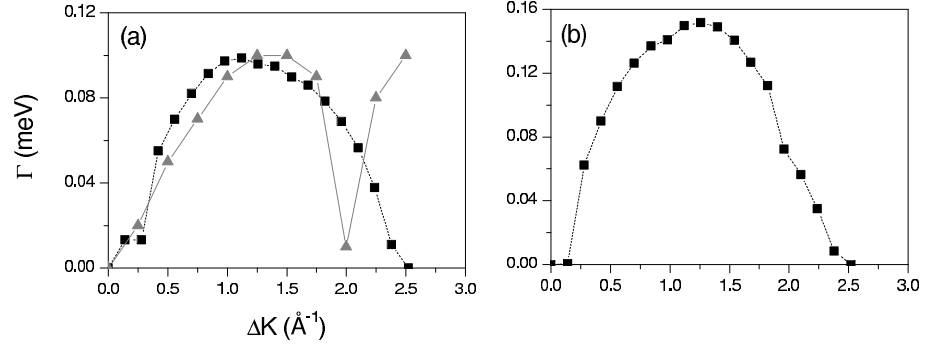
El valor máximo experimental de las anchuras de los picos crece en un factor 3 al aumentar el recubrimiento de 0,028 a 0,18. Las simulaciones LMD realizadas son capaces de reproducir la tendencia general, pero predicen un incremento menor en el ensanchamiento del pico Q [12,13]. Como veremos en el próximo subapartado, el ensanchamiento del perfil de línea es un efecto combinado de los movimientos difusivo y vibracional. Además, este ensanchamiento está relacionado con el incremento de la fricción colisional, ya que  $\gamma$  es constante (asumimos que la fricción superficial no depende del recubrimiento). En las figuras 4.6(a)-(d) se muestran los resultados de nuestro modelo para la anchura del pico Q comparándolos con los experimentales [13]



**Figura 4.6.** Comparación entre la simulación numérica (cuadrados) y los datos experimentales (triángulos) de la dependencia de  $\Gamma$  con  $\Delta\mathbf{K}$ , a  $T = 200$  K (negro/línea sólida) y  $T = 300$  K (rojo/línea punteada) y diferentes valores del recubrimiento: (a)  $\Theta = 0,028$ , (b)  $\Theta = 0,064$ , (c)  $\Theta = 0,106$  y (d)  $\Theta = 0,18$  para la dirección [100]. Los símbolos azules representan simulaciones LMD a  $T = 200$  K (estrellas) y  $T = 300$  K (círculos sólidos).

para  $\Theta = 0,028, 0,064, 0,106$  y  $0,18$  a  $T = 200$  K y  $T = 300$  K a lo largo de la dirección diagonal [100]. Como puede verse, el acuerdo es muy bueno hasta  $\Theta = 0,106$ , donde empiezan a aparecer algunas discrepancias. Para  $\Theta = 0,108$ , si tenemos una temperatura de 200 K, aún podemos reproducir de forma cuantitativa los resultados experimentales, sin embargo, para 300 K, ya sólo podemos hacerlo de una forma cualitativa. Esto puede ser utilizado como límite de nuestro modelo. Este límite se alcanza a recubrimientos altos, cuando la interacción adsorbato-adsorbato empieza a jugar un papel más importante en la dinámica de difusión, dando lugar a la aparición de estructuras y fenómenos colectivos. En este caso, el movimiento promedio de los adsorbatos es lento y sienten la fuerza ejercida por sus vecinos durante





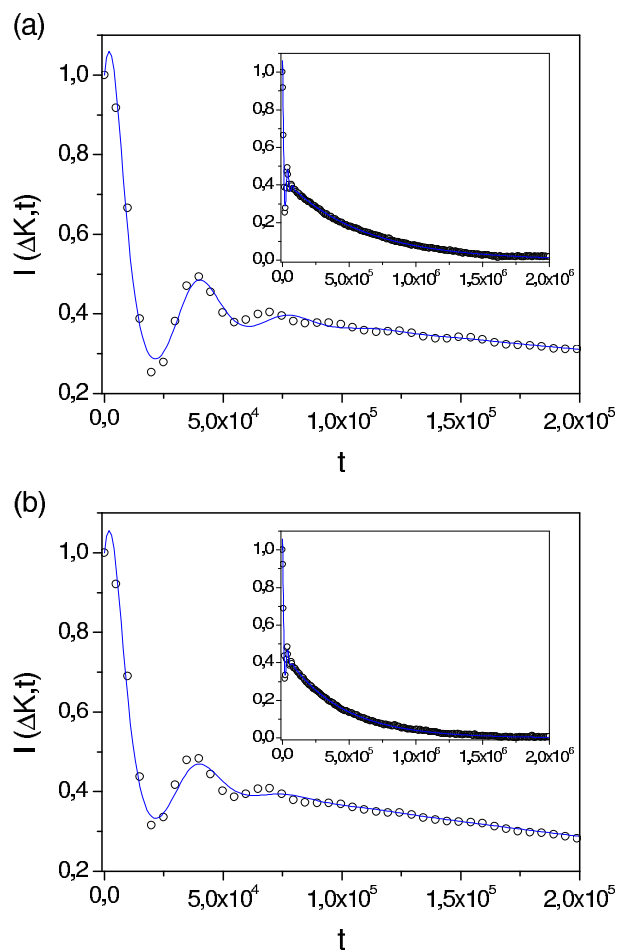
**Figura 4.7.** Dependencia de  $\Gamma$  con  $\Delta\mathbf{K}$  para la dirección  $[1\bar{1}0]$  (negra/cuadrado) a  $T = 200$  K y dos valores del recubrimiento: (a)  $\Theta_1$  y (b)  $\Theta_2$ . Los triángulos grises en la parte (a) representan las observaciones experimentales.

tiempos más largos. La aproximación markoviana deja de ser válida y no sólo hay que tener en cuenta los efectos de memoria, sino también la dinámica colectiva.

Finalmente, es interesante mostrar los resultados para la anchura del pico Q cuando la difusión se mide a lo largo de la dirección paralela  $[1\bar{1}0]$ , como se muestra en la figura 4.7. Los resultados experimentales han sido calculados para un recubrimiento bajo y de nuevo el acuerdo con nuestro modelo es muy bueno, como puede verse en la figura 4.7(a). La figura 4.7(b), para la que no hay resultados experimentales muestra, por tanto, una predicción.

#### 4.3.3. Contribución de trayectorias difusivas y ligadas

La ec. (3.3.69) con parámetros libres permite distinguir las contribuciones que vienen de los movimientos no ligados o difusivos y de los ligados o vibratoriales. Como veíamos en la figura 4.6, la ec. (3.3.69) se ajusta muy bien a los resultados numéricos obtenidos para la superficie de potencial corrugada en ambos casos. Aunque los valores nominales y ajustados son diferentes, su orden de magnitud y tendencia son correctas. Los valores ajustados de  $\alpha$  son  $\alpha_1 = 2,94\%$  para  $\Theta_1$  y  $\alpha_2 = 4,10\%$  para  $\Theta_2$ . De acuerdo con estos valores, está claro que la contribución a  $I(t)$  procede, principalmente, de las trayectorias ligadas o, en términos de la dinámica real, de los largos tiempos pasados por



**Figura 4.8.**  $I(\Delta\mathbf{K}, t)$  para Na en Cu(001) a  $\Delta\mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$  y dos recubrimientos diferentes: (a)  $\Theta_1 = 0,028$  y (b)  $\Theta_2 = 0,18$  en la dirección [100]. Los círculos abiertos indican los valores numéricos obtenidos en la simulación y las líneas sólidas son los ajustes numéricos usando la ec. (3.3.66).

las trayectorias dentro de los pozos de potencial.

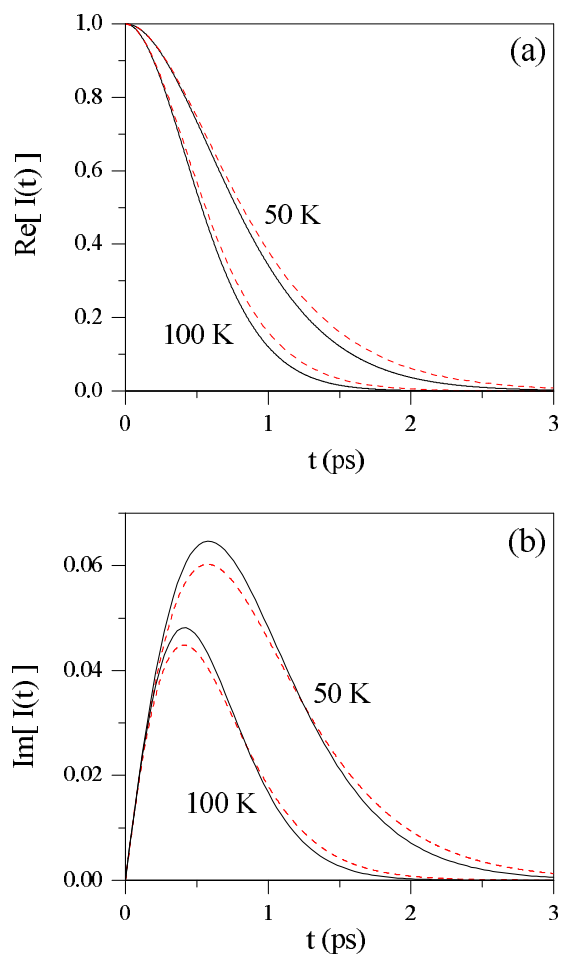
Como puede observarse en la figura 4.8, de acuerdo con la ec. (3.1.24), las trayectorias difusivas van a dar lugar a un decaimiento relativo mucho más rápido de  $I(t)$  que las ligadas, que lo retrasan. Como dijimos en el apartado 3.3.4, el movimiento ligado mantiene las correlaciones durante tiempos más largos que el difusivo, ya que el último provo-

ca una pérdida de fase más rápida entre los términos oscilantes que aparecen en la primera igualdad en la ec. (3.1.24). De este modo, esto explicaría que  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  sea alrededor de dos órdenes de magnitud más ancho en el caso plano que en el corrugado. Y, segundo, como  $\alpha_2 > \alpha_1$ , hay una fracción de trayectorias difusivas ligeramente mayor para  $\Theta_2$  que da lugar a un decaimiento (ligeramente) más rápido de  $I(t)$  y, por tanto, a observar un ensanchamiento en  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  al aumentar  $\Theta$ . Merece la pena hacer hincapié en que una mayor fracción de trayectorias difusivas no significa mayor difusión (la cual decrece con el aumento de  $\Theta$ ), sino sólo menos partículas dentro de los pozos.

#### 4.4. Dinámica cuántica

Al descender la temperatura de la superficie, los efectos cuánticos se extienden a escalas de tiempo más largas. Si pasamos de 100 K a 50 K, el tiempo en el que la dinámica cuántica es importante pasa de 0,07 ps a 0,15 ps. El tiempo de propagación para la difusión es mayor de 400 ps. El rango de aplicabilidad de este modelo cuántico parece ser para temperaturas iguales o menores de 10 K y recubrimientos de hasta el 20 %. La difusión mediada por efecto túnel, observada por primera vez por Gomer y colaboradores [151,152], no ha sido tomada en cuenta en este modelo. Aunque después de las últimas observaciones [153–157] es un aspecto que debería ser estudiado.

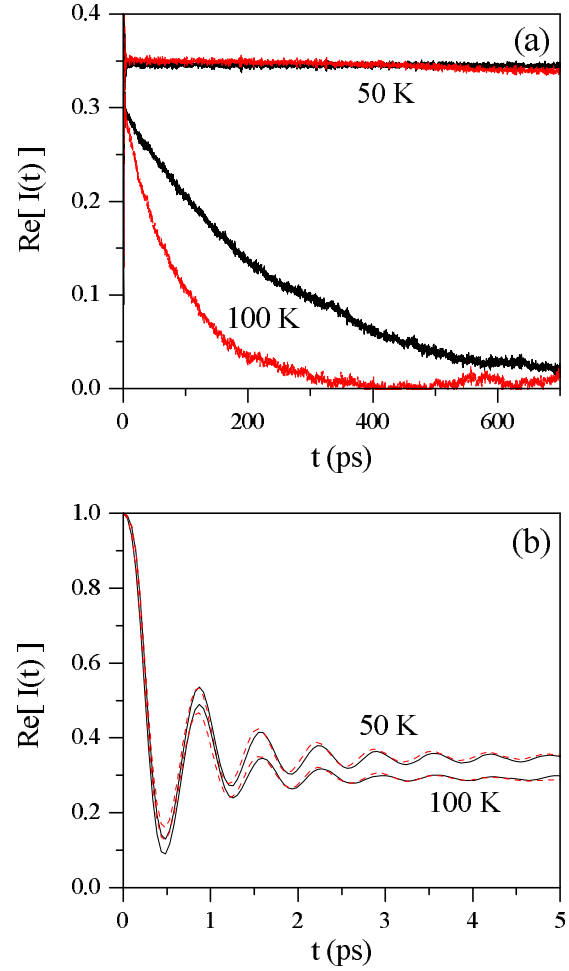
En la figura 4.9 se han representado las partes real e imaginaria de la ec. (3.3.72) para la difusión de Na en una superficie plana a dos temperaturas distintas (50 K y 100 K) y para dos recubrimientos diferentes ( $\Theta_1$  y  $\Theta_2$ ). Como podemos ver, la parte real de  $I(t)$  decrece más rápido con la temperatura y más despacio con el recubrimiento, como sucede en el caso clásico. Por otra parte, la parte imaginaria de  $I(t)$  presenta un máximo entre el 4–6 % de la parte real correspondiente dependiendo de la temperatura. Ésta empieza de forma lineal con el tiempo y, después de llegar al máximo, decae suavemente a cero. Los correspondientes perfiles de línea cuasielásticos muestran, así, un estrechamiento con el recubrimiento y un ensanchamiento con la temperatura de la superficie. Este comportamiento se podría confirmar experimentalmente para aquellos sistemas donde la barrera de difusión sea más pequeña que la energía térmica  $K_B T$ . Para partículas



**Figura 4.9.** Función de dispersión intermedia cuántica, ec. (3.3.72), para la difusión de Na en una superficie plana a 50 K y 100 K en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . Siendo (a) la parte real y (b) la parte imaginaria. Se consideran dos recubrimientos:  $\Theta_1 = 0,028$  (línea negra sólida) y  $\Theta_2 = 0,18$  (línea roja a trazos).

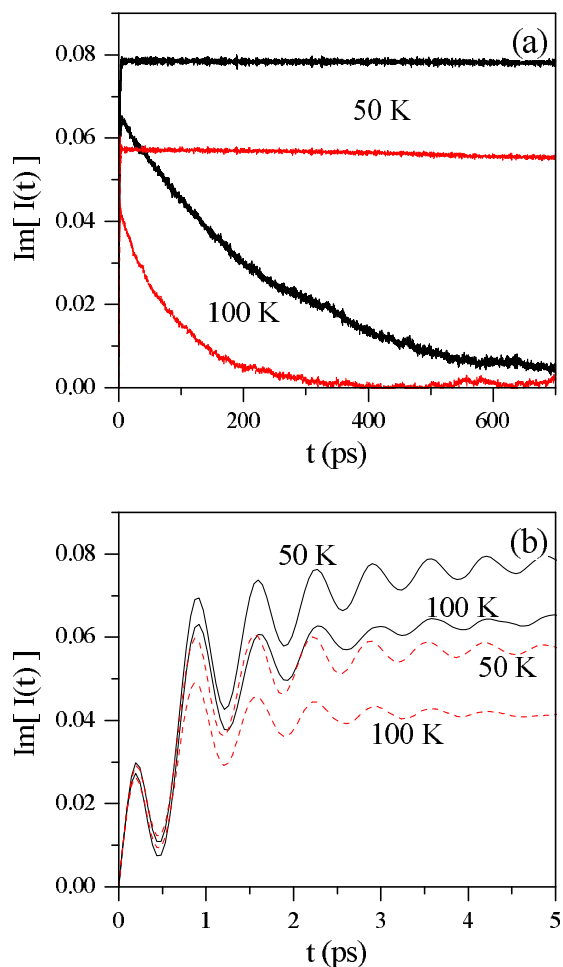
más ligeras, se espera que la parte imaginaria sea mucho más importante guardando la misma forma.

En las figuras 4.10 y 4.11 se muestran los resultados para la difusión de Na en Cu(001) a las mismas temperaturas y recubrimientos que en la figura 4.9, pero ahora para una superficie corrugada. Los valores numéricos correspondientes a  $I_c$  se han obtenido a partir de simula-



**Figura 4.10.** Parte real (a) de la función de dispersión intermedia cuántica, ec. (3.3.72), para la difusión de Na en una superficie corrugada a 50 K y 100 K en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . En (b) se muestra una ampliación a tiempos cortos. Se consideran dos recubrimientos:  $\Theta_1 = 0,028$  (línea negra sólida) y  $\Theta_2 = 0,18$  (línea roja a trazos).

ciones numéricas clásicas en un potencial de interacción adsorbato-sustrato no separable. El comportamiento global en el tiempo para las partes real e imaginaria de la función de dispersión intermedia [ver figuras 4.10(a) y 4.11(a), respectivamente] presenta importantes diferencias para temperaturas altas y bajas. A 50 K, la energía térmica



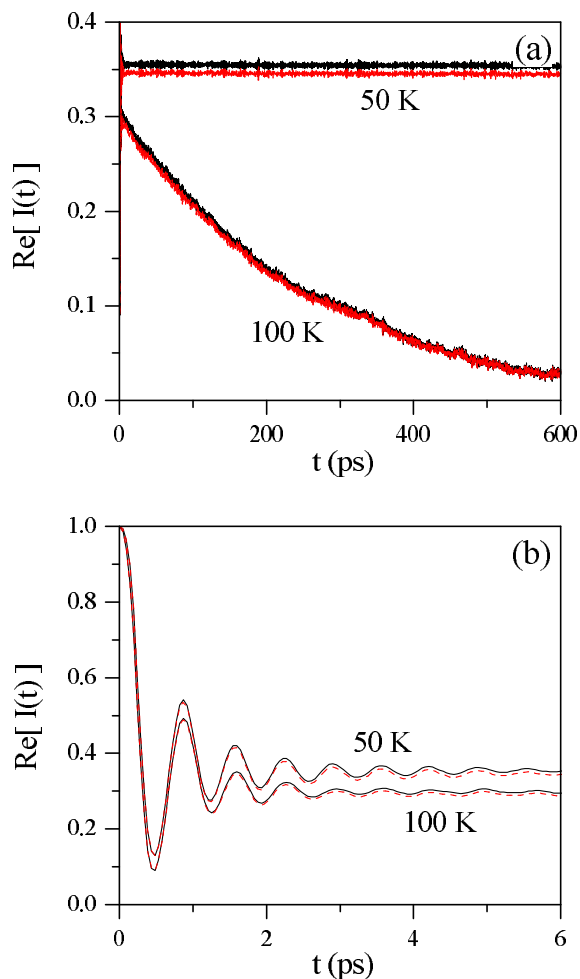
**Figura 4.11.** Parte imaginaria (a) de la función de dispersión intermedia cuántica, ec. (3.3.72), para la difusión de Na en una superficie corrugada a 50 K y 100 K en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . En (b) se muestra una ampliación a tiempos cortos. Se consideran dos recubrimientos:  $\Theta_1 = 0,028$  (línea negra sólida) y  $\Theta_2 = 0,18$  (línea roja a trazos).

no es suficiente para sobrepasar la barrera de difusión de la superficie de Cu(001) y los adsorbatos permanecerán dentro de los pozos de potencial durante tiempos relativamente largos. Por el contrario, a 100 K la función de dispersión intermedia decrece asintóticamente a cero de acuerdo con una función más o menos exponencial, como

sucede en un régimen caracterizado por la difusión. El máximo en la parte imaginaria aparece de nuevo en los mismos porcentajes que antes [ver figuras 4.10(b) y 4.11(b)]. En principio, la parte imaginaria debería observarse al menos a 100 K en los experimentos de ecos de espín. Con el recubrimiento, este comportamiento en el tiempo significa que los picos cuasielásticos presentarán un ensanchamiento, como se observa experimentalmente. Las rápidas oscilaciones que presenta la función de dispersión intermedia a tiempos cortos [ver figuras 4.10(b) y 4.11(b)] indican movimientos ligados dentro de los pozos de potencial que se hacen menos pronunciados al aumentar la temperatura. Estas oscilaciones están asociadas al modo traslacional frustrado.

En la figura 4.12, se muestran los efectos de la corrección cuántica en el proceso de difusión estudiado a dos temperaturas diferentes para un recubrimiento de 0,028. Para comparar, se muestran en la figura la función de dispersión intermedia clásica y la parte real de su análogo cuántico. Como vemos, aunque el Na es una partícula relativamente pesada, a temperaturas bajas la zona plana es más baja para el caso cuántico. Esto implica un decaimiento inicial más rápido que viene de la gran influencia del comportamiento cuántico a escalas cortas de tiempo. Es, por tanto, la parte real de la función de dispersión intermedia la que debemos comparar con el experimento y no  $I_c$ , como se suele hacer. Obviamente, este efecto será menos pronunciado a medida que crece el recubrimiento.

Debemos destacar, que dentro de la aproximación markoviana presentada aquí, la función de dispersión intermedia cuántica,  $I_q$ , es independiente de la corrugación relativa y, a tiempos cortos, también lo es de la fricción. A bajas temperaturas de la superficie, el factor  $I_q$  será responsable de una mayor contribución de la parte imaginaria en  $I$ , dada por la ec. (3.3.72), modificando sustancialmente la respuesta en el proceso de difusión. Estrictamente hablando, el término clásico de la función de dispersión intermedia,  $I_c$  no puede ser una magnitud clásica, ya que incluye operadores de posición. Sin embargo, para partículas relativamente pesadas y a tiempos muy largos (escala de tiempos de la difusión), los operadores pueden ser sustituidos por variables, ya que  $\lambda_B$  es muy pequeña. Hasta donde sabemos, no se puede realizar un cálculo cuántico exacto para una superficie corrugada, y es necesario realizar algunas aproximaciones, como el oscilador



**Figura 4.12.** Función de dispersión intermedia clásica, ec. (3.3.74), para la difusión de Na en una superficie plana a 50 K y 100 K (línea negra sólida) y la parte real de su análogo cuántico, ec. (3.3.72) (línea roja a trazos). El recubrimiento considerado es  $\Theta_1 = 0,028$ .

armónico amortiguado, que ha sido aplicado dentro del mismo contexto [97, 158]. En la literatura se pueden encontrar otras aproximaciones teóricas alternativas dentro de la aproximación SA [159–161]. El formalismo teórico que se propone aquí puede ser muy útil para evitar las extrapolaciones a una temperatura de la superficie cero cuando intentamos extraer información acerca del modo traslacional frustrado.



Los experimentos de difusión a temperaturas bajas son muy difíciles de llevar a cabo. Sin embargo, el tipo de cálculos teóricos que se necesitan en este formalismo son fáciles de realizar y pueden ser una forma simple de ir a temperaturas bajas con resultados bastante buenos, permitiendo así extraer valores fidedignos de magnitudes como los coeficientes de fricción y las frecuencias de oscilación.



---

## Capítulo 5

---

### Conclusiones finales y perspectivas futuras

En esta Memoria de Investigación se ha presentado una teoría puramente estocástica orientada a la descripción de la difusión activada y los movimientos de vibración de baja frecuencia de adsorbatos interactuantes en superficies a una temperatura dada. En particular, para describir la dinámica de la partícula adsorbida se ha considerado una ecuación de Langevin estándar, donde se ha utilizado un *ruido blanco gaussiano* para simular el efecto de la fricción producida por el sustrato y un *ruido blanco de tipo “shot”* para simular la interacción adsorbato-adsorbato dentro de lo que denominamos modelo de *adsorbatos aislados interactuantes* o ISA (del inglés, *interacting single adsorbate*). Como hemos visto, este modelo estocástico no sólo aporta una visión complementaria simple de los procesos que tienen lugar en la superficie, sino que también explica las observaciones experimentales, como el ensanchamiento de los perfiles de línea de los picos Q y T al aumentar el recubrimiento en la superficie.

Las principales conclusiones que se derivan de este trabajo son:

- 1) *El modelo estocástico propuesto permite reemplazar la interacción dipolo-dipolo entre adsorbatos por un ruido de tipo “shot” blanco. El proceso de difusión se da a escalas de tiempo relativamente largas, haciendo que tengan lugar un gran número de colisiones, las cuales nos llevan al límite estadístico. En este*

límite cualquier traza de los detalles particulares del potencial de interacción adsorbato-adsorbato parece desaparecer. Esto se ha demostrado mediante resultados numéricos que concuerdan cuantitativamente bastante bien con los datos experimentales al sustituir la interacción adsorbato-adsorbato por un ruido “shot” blanco. Aunque no podamos prescindir de investigaciones a nivel microscópico y cálculos de primeros principios, se propone un simple modelo estocástico que es capaz de darnos una visión complementaria de los movimientos de difusión y vibraciones a bajas frecuencias a recubrimientos y temperaturas bajas, descritos por los picos alrededor de transferencias de energía cero en la *ley de dispersión*.

- 2) *La descripción estocástica que se ha presentado hace evidente la aparición de un nuevo tipo de fricción aparte de la debida a las fluctuaciones térmicas. A esta nueva fricción la hemos llamado fricción colisional y está causada por las colisiones entre adsorbatos. Al igual que en la fricción derivada de las fluctuaciones térmicas de la superficie, la fricción colisional puede relacionarse con su causa correspondiente a través del teorema de fluctuación-disipación. En este modelo, no hemos considerado la fricción electrónica de la superficie, pero podría añadirse fácilmente de forma aditiva. Se ha observado experimentalmente que, para el sistema benceno/grafito, la fricción total es la suma de la fricción colisional y la de la superficie, confirmando nuestro modelo. En el modelo mostrado, el perfil de línea de  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  está relacionado con  $\eta$ , que incluye los efectos térmicos causados por la superficie ( $\gamma$ ) y las colisiones entre adsorbatos ( $\lambda$ ). Como  $\gamma$  se asume constante, la forma de  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$  está directamente relacionada con la fricción colisional  $\lambda$ . Esta relación puede ser de gran utilidad en problemas donde la fricción tenga que ser variada gradualmente. Así, se obtienen dos tipos de efectos en la anchura del perfil de forma:*

- i) En el caso de una superficie corrugada, al aumentar  $\lambda$ , lo que se traduce en un mayor número de adsorbatos, también aumentan las colisiones entre ellos y, por tanto, la fricción colisional. Esto provoca que se queden atrapadas me-

nos partículas dentro de los pozos, realizando vuelos que dan lugar a dicho ensanchamiento. El modelo estocástico propuesto, junto con su análisis teórico, muestran que el ensanchamiento observado en el pico Q al aumentar el recubrimiento (de regímenes bajos a intermedios) también está relacionado con el movimiento ligado de los adsorbatos dentro de los pozos de potencial, y no sólo del movimiento puramente difusivo o de la forma particular asumida para las interacciones adsorbato-adsorbato. Esto se ve en el análisis de las trayectorias difusivas y ligadas. Las primeras, que describen adsorbatos volando sin ligaduras, dan lugar a un decaimiento mucho más rápido de la función de dispersión intermedia. Sin embargo, las trayectorias ligadas, que describen partículas atrapadas en los pozos del potencial, retrasan su caída. Esto es así porque el movimiento ligado mantiene las correlaciones durante tiempos más largos que el difusivo, pues el segundo provoca un desfase más rápido de los términos oscilantes que aparecen en la función de dispersión intermedia. Esto explica que cuando hay un recubrimiento mayor, con un consiguiente mayor número de trayectorias difusivas, tengamos un mayor decaimiento en  $I(\Delta\mathbf{K}, t)$  y, por tanto, observemos un ensanchamiento en  $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ .

*ii)* Para superficies planas, sin embargo, encontramos el comportamiento contrario, es decir, al aumentar el recubrimiento, aunque la fricción colisional aumente, lo que se observa es un estrechamiento del perfil de línea, ya que al no haber pozos de potencial los adsorbatos se quedan en la superficie. Esto ya había sido predicho por el MNE.

3) *La simplicidad de la aproximación estocástica desarrollada aquí, contrasta con el alto coste computacional que conllevan las simulaciones de dinámica molecular de tipo Langevin utilizadas habitualmente en el estudio de la difusión de adsorbatos en superficies, donde los cálculos tardan mucho tiempo en evaluar las fuerzas entre partículas. El problema empeora cuando se trabaja con interacciones de largo alcance ya que, en principio, esto im-*

plica considerar un número de partículas relativamente alto para conseguir una buena simulación y esto implica tener que resolver un sistema de 500 ecuaciones, frente a las sólo dos ecuaciones que tenemos que resolver con el modelo ISA. Aunque los cálculos LMD son capaces de dar la tendencia del ensanchamiento observado en los perfiles de línea del pico Q, la aproximación ISA no sólo reproduce cuantitativamente este ensanchamiento, sino que además nos permite derivar fórmulas analíticas que aportan algo de luz sobre la física involucrada en la difusión en superficies. Esto obviamente, no es posible mediante los cálculos masivos de dinámica molecular, que nos aportan una serie de resultados numéricos que no pueden ser manejados fácilmente de forma analítica. Nuestro análisis constituye una metodología fuerte y simple que puede ser de gran ayuda para los experimentalistas en la interpretación de sus resultados.

- 4) *La versión cuántica del modelo estocástico presentado aquí muestra que los efectos cuánticos son relevantes para la difusión a temperaturas y recubrimientos bajos, incluso para partículas relativamente pesadas, como el Na.* Dentro del formalismo markoviano, la función de dispersión intermedia cuántica,  $I_q$ , es independiente de la corrugación relativa de la superficie y, a tiempos cortos, también de la fricción. A temperaturas de la superficie bajas, el factor  $I_q$  es el responsable de una mayor contribución de la parte imaginaria de la función de dispersión intermedia, modificando sustancialmente la respuesta en el proceso de difusión. Hasta donde sabemos, no es posible realizar un cálculo cuántico exacto para una superficie corrugada, lo que requiere realizar ciertas aproximaciones por extrapolación. El formalismo teórico que se presenta aquí resulta muy útil para eliminar las extrapolaciones a temperatura cero cuando se intenta extraer información acerca del modo translacional frustrado. De hecho, para temperaturas por debajo de 100 K, estos cálculos son particularmente apropiados para obtener los mecanismos de salto, las posiciones de los picos de los modos traslacionales frustrados y los coeficientes de fricción sin necesidad de usar dichas extrapolaciones. Se ha comprobado que este modelo es aplicable

---

para temperaturas del orden de 10 K y recubrimientos de hasta el 20 %. Debemos notar que en este modelo no se ha tenido en cuenta la difusión mediada por efecto túnel.

Por último, entre las perspectivas futuras que abre este trabajo cabe mencionar:

- A) Aplicar la aproximación ISA a otro tipo de sistemas, como el Cs/Cu(001), para intentar explicar las observaciones experimentales obtenidas por el Grupo de Física de Superficies del Laboratorio Cavendish de Cambridge.
- B) Calcular la difusión considerando el movimiento colectivo de todos los adsorbatos, obteniendo lo que se conoce como *coeficiente de difusión colectiva*, que está relacionado con la difusión del centro de masas por una fórmula de Green-Kubo.
- C) Profundizar en la teoría del modelo y pasar de una justificación fenomenológica a otra más rigurosa basada en un modelo de dos baños, similar al Hamiltoniano de Caldeira-Legget. La principal implicación física de esta representación es que, en promedio las partículas se estarán moviendo entre barreras efectivas y potenciales cuyas frecuencias se obtienen mediante el análisis de los modos normales. Esto es muy importante porque es una manera simple y coherente de modificar las barreras de la superficie y, por tanto, la difusión activada o por efecto túnel en superficies. Este modelo nos dará un marco teórico para interpretar la dependencia del recubrimiento de los experimentos de difusión por efecto túnel. Además, la mayoría de las veces en los cálculos de la difusión de superficies, las barreras de la superficie se cambian con el recubrimiento para reproducir los resultados experimentales. Sin embargo, gracias a este modelo de dos baños, las frecuencias de renormalización nos dan un modo natural de obtener barreras efectivas sin parámetros de ajuste. Esta teoría puede utilizarse también para estudiar el desfase vibracional de los adsorbatos siempre que la anarmonicidad del potencial de interacción esté incluida por ser la mayor fuente del desfase.
- D) Utilizar este modelo de dos baños para generalizar la *teoría del punto de retorno* (conocida como *Kramer's turnover theory*) a

la difusión de adsorbatos interactuantes en una superficie, con objeto de inferir del experimento más propiedades físicas.

- E) Abordar un estudio mas detallado del modo T dentro de una teoría de “dephasing”.



---

## Apéndice A

---

### Ecuación de Liouville y funciones de correlación

En mecánica clásica se puede especificar completamente el estado de un sistema dando el conjunto de todas sus coordenadas y momentos generalizados:  $q_i$  y  $p_i$ . A partir de estas variables y sabiendo que  $H(q_i, p_i)$  es el hamiltoniano del sistema, se construye la dinámica de Hamilton, cuyas ecuaciones de movimiento son

$$\dot{q}_i = \frac{dH}{dp_i}, \quad (\text{A.1})$$

$$\dot{p}_i = -\frac{dH}{dq_i}, \quad (\text{A.2})$$

que son ecuaciones diferenciales de primer orden. Si denotamos, por simplicidad, como  $\Gamma = q, p$  al conjunto de todas las coordenadas y momentos, el conjunto de todos los  $\Gamma$  posibles se llama espacio de fase y tiene dimensión  $6N$  para un sistema de  $N$  partículas en tres dimensiones y sin ligaduras. Entonces, dada una condición inicial es posible, en principio, obtener una trayectoria  $\Gamma(t)$ .

Si tenemos un conjunto de sistemas idénticos (con el mismo hamiltoniano), se define la densidad de probabilidad del espacio de fases o función de distribución  $f(\Gamma, t)$ , tal que  $f(\Gamma, t)\Delta\Gamma$  corresponda a la fracción de sistemas que se encuentran en una vecindad  $\Delta\Gamma$  del estado

$\Gamma$  en el instante  $t$ . Esta definición implica

$$\int \delta\Gamma f(\Gamma, t) = 1. \quad (\text{A.3})$$

Si los sistemas están en equilibrio termodinámico, la función de distribución adopta una forma determinada. Si todos los sistemas tienen igual energía  $E$ , se tiene la función de distribución microcanónica

$$f(\Gamma, t) = \Omega^{-1} \delta(H(\Gamma) - E), \quad (\text{A.4})$$

con

$$\Omega = \int \delta\Gamma \delta(H(\Gamma) - E). \quad (\text{A.5})$$

Si los sistemas están en contacto con un baño térmico a temperatura  $T$ , se tiene la función de distribución canónica

$$f(\Gamma, t) = Z^{-1} e^{-\beta H(\Gamma)} / N, \quad (\text{A.6})$$

con

$$Z = \frac{1}{N} \int \delta\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}. \quad (\text{A.7})$$

Cuando los sistemas no están en equilibrio, también es posible encontrar una ecuación que describa la evolución de  $f$ . Al cumplirse la ec. (A.3),  $f$  satisface la ecuación de continuidad

$$\frac{\delta f}{\delta t} + \frac{\delta(\dot{\Gamma} f)}{\delta \Gamma} = 0, \quad (\text{A.8})$$

con  $\dot{\Gamma} = g(\Gamma)$ . Esta ecuación se reescribe para obtener la ecuación de Liouville genérica

$$\frac{\delta f}{\delta t} + \frac{\delta \dot{\Gamma}}{\delta \Gamma} f + \dot{\Gamma} \frac{\delta f}{\delta \Gamma} = 0. \quad (\text{A.9})$$

La ecuación de Liouville es una ecuación diferencial de  $6N + 1$  variables equivalente a las ecuaciones de Newton. De hecho, las ecuaciones de Newton dieron lugar a la ecuación de Liouville. El recíproco se

puede verificar considerando la condición inicial  $f(\Gamma, 0) = \delta(\Gamma - \Gamma_0)$ , obteniendo para tiempos posteriores  $f(\Gamma, t) = \delta(\Gamma - \Gamma_{0t})$ , es decir, reproduce la dinámica de Newton.

En el caso de sistemas hamiltonianos se tiene que  $\delta\dot{\Gamma}/\delta\Gamma = 0$ , por lo que la ecuación de Liouville se reduce a

$$\frac{\delta f}{\delta t} = -\dot{\Gamma} \frac{\delta}{\delta\Gamma} f, \quad (\text{A.10})$$

que es la ecuación de Liouville hamiltoniana. Así, definimos el operador Liouvilliano como

$$L \equiv \dot{\Gamma} \frac{\delta}{\delta\Gamma} = g(\Gamma) \frac{\delta}{\delta\Gamma}. \quad (\text{A.11})$$

Simplificando la escritura de la ecuación de esta manera

$$\frac{\delta f}{\delta t} = -iLf \quad (\text{A.12})$$

donde se debe entender que  $L$  es un operador diferencial lineal. Obsérvese que  $L$  actúa como derivada, es decir,  $L(AB) = ALB + BLA$ . Este operador también puede escribirse utilizando los paréntesis de Poisson. Utilizando la definición ec. (A.11) tenemos

$$\begin{aligned} Lf &= \dot{\Gamma} \frac{\delta f}{\delta\Gamma} = \sum_l \dot{\Gamma}_l \frac{\delta f}{\delta\Gamma_l} \\ &= \sum_i \left( \dot{p}_i \frac{\delta f}{\delta p_i} + \dot{q}_i \frac{\delta f}{\delta q_i} \right) \\ &= \sum \left( -\frac{\delta H}{\delta q_i} \frac{\delta f}{\delta p_i} + \frac{\delta H}{\delta p_i} \frac{\delta f}{\delta q_i} \right) \\ &= \{H, f\}. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Donde  $\{\cdot, \cdot\}$  es el paréntesis de Poisson. Así, pues,

$$L = i\{H, \cdot\}. \quad (\text{A.14})$$

La ecuación de Liouville admite soluciones estacionarias de equilibrio  $f_0$ . Estas soluciones deben satisfacer  $Lf_0 = 0$ , que de acuerdo con la representación de Poisson sería  $i\{H, f_0\} = 0$ . Según la mecánica

clásica, cualquier función de las cantidades conservadas es solución de esta ecuación. Por tanto, para la ecuación de Liouville es posible escribir una solución formal de la forma

$$f(\Gamma, t) = e^{-iLt} f(\Gamma, 0). \quad (\text{A.15})$$

No obstante, si no se realiza ninguna aproximación esta expresión no resulta útil, ya que  $e^{-iLt}$  es un operador muy complejo.

De igual modo, si  $A$  es una variable dinámica arbitraria dependiente, en general, de todas las coordenadas y momentos del sistema, su evolución en el tiempo vendrá dada por

$$A(t) = e^{iLt} A, \quad (\text{A.16})$$

donde  $A \equiv A(0)$ . Así, sean  $A(\Gamma)$  y  $B(\Gamma)$  dos observables y sea  $F_0(\Gamma)$  una distribución estacionaria (típicamente de equilibrio). Se define la función de correlación entre  $A$  y  $B$  como

$$C_{AB}(t, t') = \langle A(t)B(t') \rangle, \quad (\text{A.17})$$

donde  $\langle \cdot \rangle$  denota tanto un promedio en colectivos,

$$\langle A(t)B(t') \rangle = \int d\Gamma (e^{iLt} A(\Gamma))(e^{iLt'} B(\Gamma)) F_0(\Gamma), \quad (\text{A.18})$$

como un promedio en tiempos,

$$\langle A(t)B(t') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t+t'')B(t'+t'') dt''. \quad (\text{A.19})$$

Como  $F_0$  es independiente del tiempo, el promedio en colectivos [ec. (A.18)] de la elección del tiempo inicial  $t'$ . Por ello, la función de correlación  $C_{AB}(t, t')$  es invariante bajo traslaciones en el tiempo y se puede escribir como

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle = \langle A(t)B \rangle. \quad (\text{A.20})$$

La transformada de Fourier de  $C_{AB}(t, t')$  se define como

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} C_{AB}(t) dt. \quad (\text{A.21})$$

Esta función nos será de gran utilidad a lo largo de este trabajo.

## Bibliografía

- [1] M. Heitbaum, F. Glorius y I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4732 (2006).
- [2] J. Stangl, V. Holý y G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004).
- [3] N.G.V. Kampen, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, McGraw-Hill (1995).
- [4] D. Wetzig, M. Rutkowski, R. David y H. Zacharias, *Europhys. Lett.* **36** 31 (1996).
- [5] H. Nejo, *Nanostructures–Fabrication and Analysis*, Nanoscience and Technology, Springer (2007).
- [6] V. Celli, *Theory of Helium Scattering from Surface Phonons*, en *Surface Phonons*, Springer Series in Surface Science, Vol. **21**, eds. W. Kress y F.W. de Wette, Springer-Verlag (1991) p. 167.
- [7] A. Franchini, V. Bortolani, G. Santoro, V. Celli, A.G. Eguluz, J. A. Gaspar, M. Gester, A. Lock y J.P. Toennies, *Phys. Rev. B* **47**, 4691 (1993).
- [8] N.S. Luo, P. Ruggerone, J.P. Toennies, G. Benedek y V. Celli, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **64**, 755 (1993).
- [9] J.W.M. Frenken y B.J. Hinch, *Quasielastic Helium Atom Scattering Studies of Adatom Diffusion on Surfaces*, en *He Atom Scattering from Surfaces*, Vol. **27**, ed. E. Hulpke, Springer-Verlag (1992), p. 287.
- [10] F. Hoffmann y J.P. Toennies, *Chem. Rev.* **96**, 1307 (1996).

- [11] A. Graham, F. Hofmann y J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **104**, 5311 (1996).
- [12] A. Graham, F. Hofmann, J.P. Toennies, L.Y. Chen y S.C. Ying, *Phys. Rev. B* **56**, 10567 (1997).
- [13] J. Ellis, A. P. Graham, F. Hofmann y J.P. Toennies, *Phys. Rev. B* **63**, 195408 (2001).
- [14] J.P. Toennies, en *Surface Phonons*, Springer Series in Surface Sciences, Vol. **21**, eds. W.Kress y F.W. de Wette, Springer-Verlag (1990) p. 111.
- [15] H. Steininger, S. Lehwald y H. Ibach, *Surf. Sci.* **123**, (1982).
- [16] B. Poelsema, S. T. Wart y G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **49**, (1982).
- [17] J.P.Toennies, *J. Phys.: Condens. Matter.* **5**, A25 (1993).
- [18] M. Bertino, J.Ellis, F. Hofmann y J.P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 605, (1994).
- [19] A. Lahee, J.P. Toennies y C. Wöll, *Surf. Sci.* **177**, 371 (1986).
- [20] W.L. Silvestri, *Theory and Experiments on Surface Diffusion*, Tesis doctoral, Universidad de Göttingen (1998).
- [21] A.P. Jardine, J. Ellis y W. Allison *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 6173 (2002).
- [22] A.P. Jardine, S. Dworski, F. Fouquet, G. Alexandrowicz, D. J. Riley, G.Y.H. Lee, J. Ellis y W. Allison *Science* **304**, 1790 (2004).
- [23] A.P. Jardine, *Quasi-elastic Helium Atom Scattering: Interpretation and Instrumentation*, Tesis doctoral, Universidad de Cambridge (2002).
- [24] G.Alexandrowicz, A.P. Jardine, H. Hedgeland, W. Allison and J. Ellis, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 156103 (2006).

- [25] A.P. Jardine, G.Alexandrowicz, H. Hedgeland, P.D, Diehl, W. Allison y J. Ellis, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 305010 (2007).
- [26] G. Alexandrowicz, P. Kole, E. Lee, H. Hedgeland, R. Ferrando, A.P. Jardine, W. Allison y J. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6789 (2008).
- [27] O.E. Haas, J. M. Simon, S. Kjelstrup, A.L. Ramstad y P. Fouquet, *J. Phys. Chem. C* **112**, 3121 (2008).
- [28] K. Wood, C. Caronna, P. Fouquet, W. Häussler, F. Natali, J. Ollivier, A. Orecchini, M. Plazanet y G. Zaccai, *Chem. Phys.* **345**, 305 (2008).
- [29] E. Blackburn, A. Hiess, N. Bernhoeft, M.C. Rheinstädter, P. Fouquet y G H. Lander, *Physica B* **397**, 95 (2007).
- [30] Comunicación privada de Holly Hedgeland.
- [31] L. Van Hove, *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954).
- [32] J. Ellis y J.P. Toennies, *Surf. Sci.* **317**, 99 (1994).
- [33] J.M. Sancho, A.M. Lacasta, K. Lidenberg, I.M. Sokolov y A.H. Romero, *Phys. Rev.* **92**, 250601 (2004).
- [34] J.L. Vega, R. Guantes, S. Miret-Artés, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 6193 (2002).
- [35] J.L. Vega, R. Guantes, S. Miret-Artés, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S2879 (2004).
- [36] J.L. Vega, *Dinámica clásica y cuántica disipativa de adsorbatos en superficies metálicas*, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2006).
- [37] R. Martínez-Casado, J.L. Vega, A.S. Sanz, S. Miret-Artés, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 305002 (2007).
- [38] A. Cuchetti y S.C. Ying *Phys. Rev. B* **60**, 11110 (1999).
- [39] J. Topping, *Proc. R. Soc. London* **A114**, 67 (1927).

- [40] R. Martínez-Casado, J.L. Vega, A.S. Sanz y S. Miret-Artés, *Phys. Rev. Lett.* **98** 216102 (2007).
- [41] R. Martínez-Casado, J.L. Vega, A.S. Sanz y S. Miret-Artés, *Phys. Rev. E* **75**, 051128 (2007).
- [42] R. Martínez-Casado, J.L. Vega, A.S. Sanz y S. Miret-Artés, *Phys. Rev. B* **77**, 115414 (2008).
- [43] J.H. van Vleck y V.F. Weisskopf, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 227 (1945).
- [44] M.P. Allen y D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon (1987).
- [45] M.K. Miller y G.D.W. Smith, *Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*, Materials Research Society (1989).
- [46] T.T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy*, Cambridge University Press (1990).
- [47] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington y G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, (1996).
- [48] J. Tersoff y D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [49] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [50] C.J. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 (1990).
- [51] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [52] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [53] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [54] R. Gomer, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 917 (1990).



- [55] G.L. Kellogg, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 1 (1994).
- [56] A.G. Naumovets y Y.S. Vedula, *Surf. Sci. Rep.* **4**, 365 (1985).
- [57] J.V. Barth, *Surf. Sci. Rep.* **40**, 75 (2000).
- [58] G. Ehrlich, *Surf. Sci. Rep.* **300**, 628 (1994).
- [59] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg y C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer-Verlag (1986).
- [60] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press (1974).
- [61] A.D.L. Humphris, M.J. Miles y J.K. Hobbs, *App. Phys. Lett.* **86**, 034106 (2005).
- [62] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford Series in Optical and Imaging Sciences, Oxford University Press (1991).
- [63] Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller y V. B. Elings, *Surf. Sci. Lett.* **290**, L688 (1993).
- [64] E.W. Müller, *J. Appl. Phys.* **26**, 732-37 (1955)
- [65] E.W. Müller, *Field Ion Microscopy, Principles and Applications*, Elsevier (1969).
- [66] E.W. Müller, *Z. Phys.* **131**, 136 (1951).
- [67] T.R. Linderoth, S. Horch, J.S.E. Laegsgaard y F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4978 (1997).
- [68] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1986/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/)
- [69] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloe, *Quantum Mechanics*, Wiley (1977).
- [70] N.G.V. Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland Physics Publishing, (1985) 4<sup>a</sup> edición.
- [71] J.J. Thomson, *Phil. Mag.* **44**, 293 (1897).

- [72] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1906/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1906/)
- [73] G. Comsa, *Surf. Sci.* **299/300**, 77 (1994).
- [74] N. Cabrera, V. Celli y R. Manson, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 346 (1969).
- [75] N. Cabrera, V. Celli, F.O. Goodman y R. Manson, *Surf. Sci.* **19**, 67 (1970).
- [76] I. Estermann y O. Stern, *Z. Phys.* **61**, 95 (1930).
- [77] B. Schneider, *Phys. Rev. A* **2**, 1873 (1970).
- [78] G. Brusdeylins, R.B. Doak y J.P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 437 (1981).
- [79] D. Farías y K.H. Rieder, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 664 (1998).
- [80] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley (1995).
- [81] F. Hoffmann, J.R. Manson y C.J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **101**, 10155 (1994).
- [82] M. DeKieviet, D. Dubbers, C. Schmidt, D. Scholz y U. Spinola, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1919 (1995).
- [83] M. DeKieviet, D. Dubbers, M. Klein, C. Schmidt y M. Skrzypezyk, *Surf. Sci.* **377**, 1112 (1997).
- [84] M. DeKieviet, D. Dubbers, S. Hafner y F. Lang, *Atomic Beam Spin Echo: Principle and Surface Science Application*, en *Atomic and Molecular Beams: The State of the Art*, ed. R. Campargue, Springer (2001) p. 161.
- [85] A.P. Jardine, P. Fouquet, J. Ellis y W. Allison, *Rev. Sci. Inst.* **72**, 3834 (2001).
- [86] S. Dworski, G. Alexandrowicz, P. Fouquet, A.P. Jardine, W. Allison y J. Ellis, *Rev. Sci. Inst.* **75**, 1963 (2004).

- [87] G. Alexandrowicz, A.P. Jardine, P. Fouquet, S. Dworski, W. Allison y J. Ellis, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156103 (2004).
- [88] A.P. Jardine, J. Ellis y W. Allison, *J. Chem. Phys.* **120**, 8724 (2004).
- [89] P.G. Niklowitz, Z.Y. Li, A.P. Jardine, M.F. Luo y W. Allison, *J. Chem. Phys.* **120**, 10225 (2004).
- [90] H. Hedgeland, A.P. Jardine, W. Allison y J. Ellis, *Rev. Sci. Inst.* **76**, 123111 (2005).
- [91] F. Fouquet, A.P. Jardine, S. Dworski, G. Alexandrowicz, W. Allison y J. Ellis, *Rev. Sci. Inst.* **76**, 053109 (2005).
- [92] F. Mezei, *Neutron Spin Echo*, Lecture Notes in Physics, Vol. **128**, Springer-Verlag (1980).
- [93] R. Martínez-Casado, J.L. Vega, A. S. Sanz y S. Miret-Artés, *J. Chem. Phys.* **126**, 194711 (2007).
- [94] R.B. Doak, en *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. **2**, ed. G. Scoles, Oxford University Press (1992).
- [95] D.M. Smilgies y J.P. Toennies, *Rev. Sci. Inst.* **59**, 2185 (1988).
- [96] L.Y. Chen y S.C. Ying *Phys. Rev. B* **49**, 13838 (1994).
- [97] J.L. Vega, R. Guantes, S. Miret-Artés y E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **120**, 10768 (2004).
- [98] A. Graham, F. Hofmann y P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **104**, 5311 (1995).
- [99] D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions*, Addison and Wesley (1990).
- [100] G.L. Squires, *Introduction to the theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover Publications (1996).
- [101] P. Gaspard, *Chaos, Scattering and Statistical Mechanics*, Cambridge University Press (1998).

- 
- [102] P. Gaspard, *An Introduction to Chaos in Non-Equilibrium Statistical Mechanics*, Cambridge University Press (1998).
- [103] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* Harper and Row (1976).
- [104] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Vol. **1**, Clarendon Press (1984).
- [105] M. Bee, *Quasielastic Neutron Scattering*, Adam Hilger (1988).
- [106] J.P. Hansen e I.R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press (1986).
- [107] G.H. Vineyard, *Phys. Rev.* **110**, 999 (1958).
- [108] C.W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, Springer (1998).
- [109] R. Kubo y N. Hashitsume, *Statistical Physics II*, Springer-Verlag (1998).
- [110] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press (1987).
- [111] J.L. Doob, *Stochastic Processes*, Wiley (1953).
- [112] P.A. egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Academic Press (1967).
- [113] N. Wiener y E.F. Beckenback, *The theory of Prediction*, Modern Mathematics for Engineers, McGraw-Hill (1956).
- [114] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation*, Springer (1989).
- [115] A.D. Fokker, *Ann. Physik* **43**, 810 (1914).
- [116] M. Planck, *Sitzber. Preuß. Akad. Wiss.* 324 (1917).
- [117] M. Weissbluth, *Photon-Atom Interactions*, Academic Press (1989).
- [118] R. Brown, *Philos. Mag.* **4**, 161 (1828).

- [119] R. Brown, *Philos. Mag.* **6**, 161 (1829).
- [120] A. Einstein, *Ann. Physik* **17**, 549 (1905).
- [121] A. Einstein, *Ann. Physik* **19**, 371 (1906).
- [122] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Motion*, ed. R. Fürth, Dover (1956).
- [123] H.A. Kramers, *Physica* **7**, 284 (1940).
- [124] E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **85**, 865 (1986).
- [125] E. Pollak, H. Grabert y P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **91**, 4073 (1989).
- [126] . I. Rips y E. Pollak, *Phys. Rev. A* **41**, 5366 (1990)
- [127] E. Pollak y E. Hershkovitz, *J. Chem. Phys.* **180**, 191 (1994).
- [128] E. Hershkovitz y E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **106**, 7678 (1997).
- [129] A.M. Berezhkovskii, E. Pollak y V.Y. Zitserman *J. Chem. Phys.* **97**, 2422 (1992).
- [130] P. Talkner y E. Pollak, *Phys. Rev. E* **47**, R21 (1993).
- [131] E. Pollak y P. Talkner, *Phys. Rev. E* **47**, 922 (1993).
- [132] S. Miret-Artés y E. Pollak, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S4133 (2005).
- [133] M.V. Smoluchowski *Ann. Physik* **48**, 1103 (1915).
- [134] A. Cucchetti y S.C. Ying, *Phys. Rev. B* **60**, 11110 (1999).
- [135] L.Y. Chen y S.C. Ying *Phys. Rev. Lett.* **26**, 4361 (1993).
- [136] G.E. Uhlenbeck y L. S. Ornstein, *Phys. Rev.* **36**, 823 (1930).
- [137] M.C. Wang y G.E. Uhlenbeck, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 323 (1945).
- [138] P. Langevin, *Comptes Rendus* **146**, 530 (1908).

- [139] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
- [140] W. Schottky, *Ann. Physik* **57**, 541 (1918).
- [141] S.O. Rice, *Bell Syst. Tech. J.* **23**, 282 (1944).
- [142] S.O. Rice, *Bell Syst. Tech. J.* **24**, 46 (1945).
- [143] P. Hänggi, P. Jung, *Adv. Chem. Phys.* **89**, 239 (1995).
- [144] R. Ferrando, M. Mazroui, R. Spadacini y G.E. Tommei, *New J. Phys.* **7**, 19 (2005).
- [145] J. Ellis, A.P. Graham, J.P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5072 (1999)
- [146] R. Martínez-Casado, J.L. Vega, A.S. Sanz y S. Miret.-Artés, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 176006 (2007)
- [147] C.T. Chudley, R.J. Elliott, *Proc. Phys. Soc.* **77**, 353 (1960).
- [148] R. Martínez-Casado, J.L. Vega, A.S. Sanz y S. Miret-Artés, *J. Chem. Phys.* **126**, 194711 (2007).
- [149] A.O. Caldeira y A.J. Leggett, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 211 (1981).
- [150] E. Cortés, B.J. West y K. Lindenberg, *J. Chem. Phys.* **82**, 2708 (1985).
- [151] R. DiFoggio y R. Gomer, *Phys. Rev. B* **25**, 3490 (1982).
- [152] T.-S. Lin y R. Gomer, *Surf. Sci.* **225**, 41 (1991).
- [153] X.D. Zhu, A. Lee, A. Wong y U. Linke, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1862 (1992).
- [154] G.X. Cao, E. Nabighian y X.D. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3696 (1997).
- [155] J. Lauhon y W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4566 (2000).
- [156] J. Kua, L.J. Lauhon, W. Ho y W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **115**, 5620 (2001).

- 
- [157] P.G. Sundell y G. Wahnström, *Phys. Rev. B* **70**, 081403(R) (2004).
- [158] J.L. Vega, R. Guantes, S. Miret-Artés y D.A. Micha, *J. Chem. Phys.* **121**, 8580 (2004).
- [159] P. Hänggi, P. Talkner y M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [160] L.Y. Chen y S.C. Ying, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 700 (1994).
- [161] Y. Georgievskii y E. Pollak, *Phys. Rev. E* **49**, 5098 (1994).





## Listado de figuras

2.1. Esquema de funcionamiento de un microscopio de campo iónico. . . . .	9
2.2. Vista esquemática de un microscopio por efecto túnel. .	10
2.3. Comparación entre la penetración de átomos de He y la de electrones en una superficie. . . . .	16
2.4. Montaje experimental para la utilización de la técnica QHAS. . . . .	17
2.5. Cinemática de la dispersión de haces por superficies. . .	19
2.6. (a) Espectro de tiempos de vuelo. (b) El mismo espectro convertido en un espectro de transferencia energética. .	21
2.7. Esquema de la técnica de eco de espín. . . . .	22
2.8. Medidas HeSE a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ para un recubrimiento de 0,044 de Cs en Cu(001) a (a) 130 K y (b) 80 K (a $\Delta\mathbf{K} = -0,27 \text{ \AA}^{-1}$ y $-0,31 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivamente). Las partes real e imaginaria de la polarización se muestran de forma separada. La oscilación en (a) corresponde al modo de los fonones, mientras que el decaimiento exponencial que esta presente tanto en (a) como en (b) corresponde al ensanchamiento del pico Q debido a la difusión. (c) y (d) muestran las transformadas de Fourier de (a) y (b) después de haber sido convertidas a escala energética. . . . .	26
2.9. Superficie de Cu(001) en el espacio real (a) y la primera zona de Brillouin de la red recíproca (b). Las direcciones de difusión son la diagonal $[100]$ y la paralela $[1\bar{1}0]$ . . .	27

- 2.10. Espectros típicos de TOFs para un recubrimiento de Na de  $\Theta = 0,047$  en Cu(001) a  $T_s = 50$  K para 10 ángulos incidentes distintos. El espectro ha sido convertido a una escala de transferencia energética. La energía del haz incidente es de 19,5 meV orientada en la dirección [100]. Aparte del pico casi-elástico  $\Delta E = 0$ , se observan el resto de los picos inelásticos que aparecen en un experimento de QHAS (LR, RW y modo T). . . . . 29
- 2.11. Espectro de transferencia de energía (pico Q) a diferentes temperaturas de la superficie y con dos recubrimientos de Na diferentes. Los círculos abiertos muestran los puntos experimentales, mientras que las líneas discontinuas muestran la función respuesta del instrumento. La línea sólida a través de los datos experimentales refleja un perfil de Voight [convolución de la función respuesta del instrumento (función gaussiana) con un perfil lorentziano optimizado]. En el recuadro de la parte superior de la figura se representa el espectro de tiempos de vuelo ampliado para poder observar el modo T. . . . 30
- 2.12. Anchura del pico casi-elástico  $\Gamma$  en función de la transferencia de momento paralelo  $\Delta\mathbf{K}$  para recubrimientos de Na de  $\Theta_{\text{Na}} = 0,028, 0,064, 0,106$  y  $0,18$  (de arriba a abajo) a temperaturas de 200 K (círculos), 250 K (cuadrados) y 300 K (rombos). En la izquierda aparecen los datos experimentales, que son comparados con el modelo teórico LMD, a la derecha. . . . . 32
- 2.13. Dependencia de la FWHM del pico T frente a la temperatura. Los círculos abiertos muestran los datos experimentales y la línea continua el ajuste teórico realizado. La energía del haz incidente es 20 meV, con un ángulo incidente de  $57,9^\circ$  a lo largo de la dirección [100], y la recubrimiento de Na es  $\Theta = 0,028$ . La ventana superior nos muestra un espectro típico de TOFs a una temperatura de 125 K transformado a la escala de transferencia energética. . . . . 34

- 2.14. Dependencia de la posición FWHM del pico T frente a la temperatura para los recubrimientos  $\Theta_{\text{Na}} = 0,028$  (línea sólida) y  $\Theta = 0,018$  (línea a trazos). La energía incidente es de 20 meV y la transferencia de momento paralelo de  $\Delta\mathbf{K} = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . . 35
- 3.1. (a) Función ruido aleatoria,  $\delta R_G(t)$ , correspondiente a un ruido gaussiano blanco con  $\gamma = 0,1\omega_0$ , donde  $\omega_0 = 2,2049 \times 10^{-4}$  au es la frecuencia armónica asociada con el potencial de interacción adsorbato-sustrato no separable. (b) Función ruido aleatoria,  $\delta R_S(t)$ , correspondiente a un ruido “shot” con  $\lambda = \gamma$ . (c) Función ruido aleatoria,  $\delta R_S(t)$ , correspondiente a un ruido “shot” con  $\lambda = 10\gamma$ . Los cálculos están hechos asumiendo átomos de Na a  $T = 200 \text{ K}$  y  $\lambda' = 10^{-3}$  au ( $41,3 \text{ ps}^{-1}$ ). . . . . 73
- 3.2. Paneles superiores: Dinámica de la trayectoria para una superficie plana [ $V(x, y) = 0$ ] y: (a) un ruido gaussiano blanco con  $\gamma = 0,1\omega_0$  ( $\omega_0 = 2,2049 \times 10^{-4}$  au) y (a') un ruido “shot” con  $\lambda = \gamma$ . Paneles inferiores: Diagrama de fase correspondiente a las trayectorias representadas arriba. Las trayectorias han sido propagadas durante  $2,5 \times 10^6$  au y considerando  $\lambda' = 10^{-3}$  au. . . . . 80
- 3.3. Dinámica de la trayectoria para un potencial periódico separable y: (a) un ruido gaussiano blanco con  $\gamma = 0,1\omega_0$  ( $\omega_0 = 2,2049 \times 10^{-4}$  au) y (a') un ruido “shot” con  $\lambda = \gamma$ . Paneles inferiores: Diagramas de fase correspondientes a las trayectorias representadas arriba. Las trayectorias han sido propagadas para  $2,5 \times 10^6$  au y considerando  $\lambda' = 10^{-3}$  au. . . . . 81
- 4.1. Magnitudes dinámicas para dos valores diferentes del recubrimiento,  $\Theta_1$  (azul) y  $\Theta_2$  (rojo) y  $\Delta\mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$  en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . Las líneas punteadas son los ajustes numéricos, que corresponden a las fórmulas analíticas dadas en la sección 3.3.4. Todas las magnitudes están dadas en unidades atómicas. . . . . 95

- 4.2. Potencial semiempírico bidimensional [12, 13] utilizado en la simulación de la interacción Na/Cu(001). El eje cero de energía se toma en los mínimos:  $x = y = 0 = \pm a, \dots$ ; las direcciones  $x$  e  $y$  corresponden a los ejes azimutales  $[1\bar{1}0]$  y  $[110]$  respectivamente, y la barrera de difusión a lo largo de esta dirección es 74,64 meV. Las direcciones diagonales  $[100]$  y  $[010]$  tienen una barrera energética de 84,49 meV . . . . . 98
- 4.3. Valores del coeficiente de difusión numéricos (círculos) y teóricos (línea a trazos) en función de la fricción total  $\eta$  a  $T = 200$  K a lo largo de la dirección  $[100]$ . . . . . 99
- 4.4.  $I(t)$  para recubrimientos:  $\Theta = 0,028$  (línea negra sólida),  $\Theta = 0,064$  (línea roja a trazos),  $\Theta = 0,106$  (línea punteada verde) y  $\Theta = 0,18$  (línea a trazos-punteada azul) a  $\Delta\mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$  y  $T = 200$  K en la dirección  $[100]$ . En el recuadro, la misma gráfica a una escala de tiempo más corta. . . . . 100
- 4.5.  $S(\omega)$  para dos valores del recubrimiento:  $\Theta_1$  (línea sólida negra) y  $\Theta_2$  (línea discontinua roja) a  $\Delta\mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$  y  $T = 200$  K en la dirección  $[100]$ . En cada panel, se muestran los detalles de (a) la región del pico Q y (b) la región derecha del pico del modo T. . . . . 101
- 4.6. Comparación entre la simulación numérica (cuadrados) y los datos experimentales (triángulos) de la dependencia de  $\Gamma$  con  $\Delta\mathbf{K}$ , a  $T = 200$  K (negro/línea sólida) y  $T = 300$  K (rojo/línea punteada) y diferentes valores del recubrimiento: (a)  $\Theta = 0,028$ , (b)  $\Theta = 0,064$ , (c)  $\Theta = 0,106$  y (d)  $\Theta = 0,18$  para la dirección  $[100]$ . Los símbolos azules representan simulaciones LMD a  $T = 200$  K (estrellas) y  $T = 300$  K (círculos sólidos). . . 102
- 4.7. Dependencia de  $\Gamma$  con  $\Delta\mathbf{K}$  para la dirección  $[1\bar{1}0]$  (negra/cuadrado) a  $T = 200$  K y dos valores del recubrimiento: (a)  $\Theta_1$  y (b)  $\Theta_2$ . Los triángulos grises en la parte (a) representan las observaciones experimentales. . . . 103

- 4.8.  $I(\Delta\mathbf{K}, t)$  para Na en Cu(001) a  $\Delta\mathbf{K} = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$  y dos recubrimientos diferentes: (a)  $\Theta_1 = 0,028$  y (b)  $\Theta_2 = 0,18$  en la dirección [100]. Los círculos abiertos indican los valores numéricos obtenidos en la simulación y las líneas sólidas son los ajustes numéricos usando la ec. (3.3.66). . . . . 104
- 4.9. Función de dispersión intermedia cuántica, ec. (3.3.72), para la difusión de Na en una superficie plana a 50 K y 100 K en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . Siendo (a) la parte real y (b) la parte imaginaria. Se consideran dos recubrimientos:  $\Theta_1 = 0,028$  (línea negra sólida) y  $\Theta_2 = 0,18$  (línea roja a trazos). . . . . 106
- 4.10. Parte real (a) de la función de dispersión intermedia cuántica, ec. (3.3.72), para la difusión de Na en una superficie corrugada a 50 K y 100 K en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . En (b) se muestra una ampliación a tiempos cortos. Se consideran dos recubrimientos:  $\Theta_1 = 0,028$  (línea negra sólida) y  $\Theta_2 = 0,18$  (línea roja a trazos). . . . . 107
- 4.11. Parte imaginaria (a) de la función de dispersión intermedia cuántica, ec. (3.3.72), para la difusión de Na en una superficie corrugada a 50 K y 100 K en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . En (b) se muestra una ampliación a tiempos cortos. Se consideran dos recubrimientos:  $\Theta_1 = 0,028$  (línea negra sólida) y  $\Theta_2 = 0,18$  (línea roja a trazos). . . . . 108
- 4.12. Función de dispersión intermedia clásica, ec. (3.3.74), para la difusión de Na en una superficie plana a 50 K y 100 K (línea negra sólida) y la parte real de su análogo cuántico, ec. (3.3.72) (línea roja a trazos). El recubrimiento considerado es  $\Theta_1 = 0,028$ . . . . . 110



