
**Modelos para procesos Auger en
iones lentos sobre superficies
metálicas.**

Diego Valdés Carrera

Mayo de 2007

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS POR LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE MADRID

DIRECTORA: Rosa Monreal Vélez

A mis padres

Índice

1	Introducción	1
1.1	Procesos de intercambio de carga	1
1.2	Estudio de los procesos de neutralización Auger	3
1.2.1	Estudios teóricos en procesos de neutralización Auger	4
1.2.2	El modelo jellium	5
1.2.3	Un paso más allá: modelo LCAO	6
1.2.4	Planteamiento del problema en el modelo LCAO	7
2	Teoría de procesos Auger de intercambio de carga ion-superficie	9
2.1	Teoría de procesos Auger	9
2.2	El modelo Jellium	12
2.2.1	Tratamiento de la función respuesta de superficie χ en el modelo de jellium	12
2.3	El modelo LCAO	13
2.3.1	Funciones de onda atómicas y elementos de matriz ortonormales	15
2.3.2	Tratamiento de la función respuesta de superficie χ	17
2.3.3	La densidad de estados	18
2.3.4	Algunas consideraciones sobre el modelo LCAO	18
3	Neutralización de He^+ en Al	21
3.1	Elementos del modelo teórico	22
3.1.1	Elementos de matriz en la base LCAO	22
3.1.2	La función respuesta del Al	23
3.1.3	La densidad de estados del Al	23
3.2	Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al	25
3.2.1	Densidad electrónica superficial en el Al	25
3.2.2	Tasa de neutralización Auger y solapes He^+ -Al	26

Índice

3.2.3	Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111)	30
3.2.4	Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110)	39
3.2.5	El nivel del He en la tasa de neutralización Auger	47
3.3	Probabilidad de supervivencia iónica de He^+ en Al	49
3.4	Conclusiones	53
4	Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag	55
4.1	Elementos del modelo teórico	56
4.1.1	Elementos de matriz en la base LCAO	57
4.1.2	La función respuesta de Ag	62
4.1.3	La densidad de estados de Ag	63
4.2	Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag	63
4.2.1	Contribuciones atómicas y electrónicas a la tasa Auger	66
4.2.2	Ag (111)	68
4.2.3	Ag (110)	75
4.3	Importancia de una correcta descripción del apantallamiento	79
4.4	Hibridización entre He^+ y Ag	81
4.5	Conclusiones	85
5	Fracciones de iones supervivientes en procesos de neutralización de He^+ en Ag	87
5.1	Introducción	87
5.1.1	Descripción del experimento	87
5.1.2	Probabilidad de supervivencia y trayectorias de los iones He	88
5.2	Fracción de iones He supervivientes en Ag(110)	90
5.2.1	Modelo LCAO y modelo jellium: importancia de los electrones d	98
5.3	Fracción de iones He supervivientes en Ag(111)	102
5.4	Conclusiones	106
6	Procesos de pérdida Auger	109
6.1	Modelo teórico jellium para procesos de pérdida Auger	110
6.2	Tasas de pérdida Auger de He en Al	112
6.3	Probabilidad de supervivencia iónica de He^+ en Al	116
6.3.1	Nivel de $He - 1s$ frente a una superficie de Al	117
6.3.2	Trayectorias de He dispersado por Al(111)	119

6.3.3 Fracciones iónicas de He dispersado por Al(111)	121
6.4 Conclusiones	125
7 Conclusiones	127
Apéndices	131
Bibliografía	151

1 Introducción

El estudio de los procesos de colisión entre átomos o moléculas, neutros o ionizados, y superficies es un campo amplio y muy importante en la física atómica y de superficies. Este tipo de procesos nos permiten obtener información tanto del blanco como del proyectil, así como información sobre estructura atómica, estructura electrónica, estados de superficie, evolución temporal del sistema, etc.

En este tipo de colisiones se pueden producir diferentes procesos físicos entre un átomo y una superficie: excitaciones atómicas, de la superficie en forma de fonones, fragmentación o transferencia de electrones. Los procesos de transferencia electrónica o de carga juegan un papel muy importante en la obtención de toda la información que acabamos de comentar, así como en diversos procesos químicos en la superficie, como la formación de enlaces químicos y en las reacciones de catálisis. En el caso de moléculas, se ha visto que la conversión de vibración molecular en excitaciones electrónicas del sólido es un mecanismo muy eficiente de transferencia de energía (*White et al., 2005*).

1.1 Procesos de intercambio de carga

Los procesos de intercambio de carga entre un átomo y una superficie pueden ser de dos tipos: resonante y Auger.

El proceso de transferencia de carga resonante es un proceso de un electrón que corresponde a la transición electrónica entre un estado del átomo y un estado del metal de la misma energía. En la Fig.1.1 se muestra un esquema en energía de este tipo de procesos, en la que simulamos la banda de valencia del metal, con estados ocupados hasta el nivel de Fermi a temperatura 0 K , separado del vacío por una energía ϕ , correspondiente a la función de trabajo del metal, la energía necesaria para "arrancar" un electrón del mismo. El proceso resonante puede producirse en ambas direcciones, si existe un nivel atómico ocupado con

1 Introducción

la misma energía que el continuo de estados desocupados del metal. Este tipo de procesos son muy importantes en procesos de absorción o disociación de moléculas en superficies.

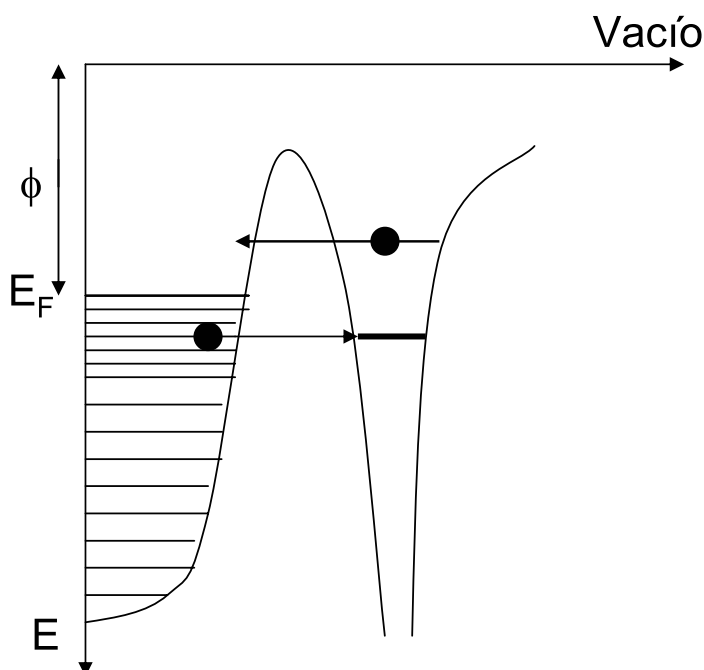


FIGURA 1.1: Proceso resonante esquematizado según la energía de los estados electrónicos. Se representa la posibilidad de transferencia de un electrón en ambas direcciones.

Un proceso de transferencia de carga Auger es un proceso de dos electrones, en el que un electrón del sistema salta a un nivel de energía menor; el exceso de energía puede canalizarse de dos maneras: se transmite a otro electrón del sistema que se excita pudiendo ser expulsado del mismo o provoca excitaciones colectivas en el metal, excitación de plasmones. El proceso que más nos interesa en este trabajo es la neutralización Auger de un ion por una superficie metálica, esquematizado en la Fig.1.2. Un electrón del metal neutraliza el hueco del ion, situado en energías menores, ocasionando la excitación de otro electrón del metal o de un plasmón. Existen otros procesos de este mismo tipo, como la desexcitación Auger, donde un electrón en un estado excitado del átomo cae al estado

fundamental causando la excitación en el metal. Los procesos de neutralización

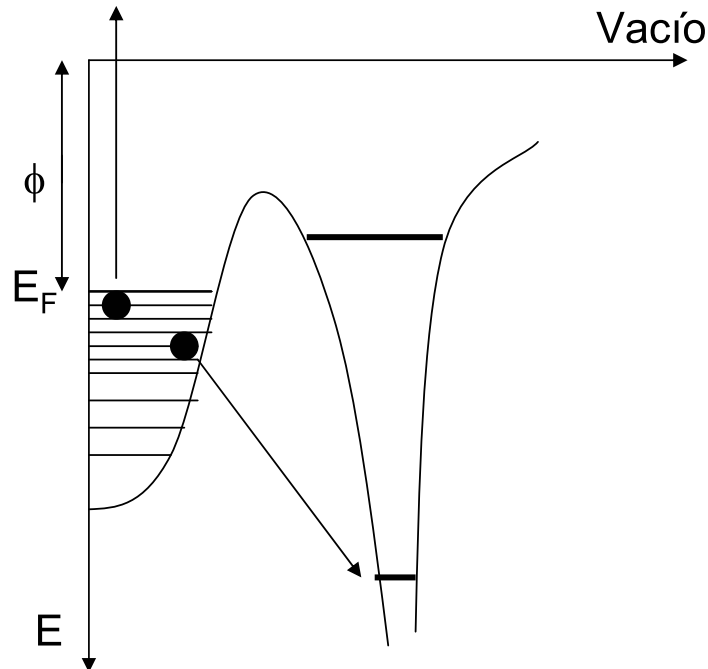


FIGURA 1.2: Proceso de neutralización Auger esquematizado según la energía de los estados electrónicos.

y desexcitación Auger son muy importantes en el estudio de cualquier proceso que implique neutralización de iones o desexcitación de átomos. También se han utilizado para explicar la emisión exoelectrónica (Hasselbrink, 2005), así como para analizar y obtener información sobre la estructura electrónica de superficies, convirtiéndose en un método utilizado habitualmente como complemento de la espectroscopía fotoelectrónica en estos análisis (Harada *et al.*, 1997).

1.2 Estudio de los procesos de neutralización Auger

En este trabajo vamos a centrarnos en el estudio de los procesos de neutralización Auger desde un punto de vista teórico, pero antes de comenzar a explicar el esquema que utilizaremos para el estudio de este problema, vamos a realizar

un repaso de los avances realizados hasta la fecha en este campo, lo que nos permitirá contextualizar y poner en perspectiva nuestro posterior trabajo.

1.2.1 Estudios teóricos en procesos de neutralización Auger

El estudio de los procesos de neutralización Auger es un problema antiguo, ampliamente estudiado desde el descubrimiento de los mismos por un joven físico francés de 26 años llamado Pierre Victor Auger (Auger, 1925). Ya en 1937 Shekter realizó una primera aproximación teórica al problema (Shekter, 1937). Pero el primer estudio completo de la neutralización Auger de átomos fuera de una superficie se lo debemos a Hagstrum (Hagstrum, 1954a), que desarrolló una teoría semiempírica de la neutralización Auger basándose en el análisis de los espectros de emisión electrónica ocasionados por el scattering de diversos gases nobles en tungsteno. Hagstrum propuso este mecanismo como una espectroscopía de superficies. Utilizó en su teoría elementos que nos resultan muy familiares, como convolución de las densidades de estados del sólido, corrimiento del nivel de energía atómico al interactuar con el sólido o la influencia de la velocidad del ion en la neutralización. Todos los trabajos de Hagstrum en neutralización Auger a partir de 1954 merecen ser leídos, si bien nos remitiremos a las Refs. (Hagstrum, 1954a) y (Hagstrum, 1977) como punto de partida y compendio, respectivamente, de todos sus estudios.

El trabajo de Hagstrum se basaba en un tratamiento monoeléctrico en el que fue introduciendo diversas aproximaciones. Durante los años siguientes se desarrollaron varios trabajos mejorando esas aproximaciones (Propst, 1963; Heine, 1966). Los trabajos publicados sobre neutralización Auger hasta mediados de los 90 fueron tratando de distintas formas el apantallamiento y los elementos de matriz del problema (ver la Ref. (Lorente, 1996) para un resumen más detallado) pero todos adolecían del mismo problema: la no inclusión de los efectos de muchos cuerpos, punto que sí había sido descrito en el volumen (Guinea *et al.*, 1981; Sols y Flores, 1984; Echenique *et al.*, 1990). Sólo en 1989 Almulhem y Girardeau (Almulhem y Girardeau, 1989) calcularon la probabilidad de excitar un plasmón de superficie mediante un término de acoplo explícito en el hamiltoniano entre el campo del plasmón de superficie y los campos monoeléctricos. Es a partir de 1995 cuando en los trabajos de Monreal y Lorente (Monreal y Lorente, 1995; Lorente, 1996; Lorente y Monreal, 1996a,b) se introduce en el hamiltoniano

la interacción electrón-electrón, dando lugar a fenómenos colectivos de excitación de plasmones de superficie en la neutralización Auger. De hecho, en dichos trabajos se vio que la excitación de plasmones era un canal muy efectivo de neutralización Auger no despreciable en ningún caso, y especialmente importante a distancias grandes entre el ion y la superficie (Lorente, 1996). El modelo de Monreal y Lorente era de tipo jellium y pasamos a comentarlo a continuación, ya que es el punto de partida de los trabajos realizados en esta tesis.

1.2.2 El modelo jellium

El modelo desarrollado por Monreal y Lorente se basa en simular el metal como un jellium de una cierta densidad electrónica, confinado por una barrera de potencial, con la que se simula la superficie del metal. La altura total de la barrera es igual al nivel de Fermi más la función de trabajo del metal. Para calcular la probabilidad por unidad de tiempo de que un ion fuera neutralizado por un electrón del metal, la tasa de neutralización Auger, se resuelve el problema con un planteamiento de teoría de perturbaciones a primer orden, con lo que se parte de una Regla de Oro de Fermi (Cohen-Tannoudji *et al.*, 1977), tomando como perturbación la interacción electrón-electrón. Con un desarrollo habitual para este tipo de problemas, nos aparece la función respuesta de superficie así como los elementos de matriz entre los estados electrónicos inicial y final. La función respuesta de electrones interactuantes se calcula en la aproximación de campo autoconsistente (SCF) y como funciones de onda del sistema se toman electrones libres en la componente paralela a la superficie, combinadas con las soluciones en una dimensión de la ecuación de Schrödinger para el potencial confinador en la dirección perpendicular a la superficie. En un primer momento, se utilizó un potencial escalón como confinamiento del jellium. Posteriormente, se introdujo un potencial de tipo Lang-Khon dentro de un esquema LDA. Detalles sobre estos trabajos pueden verse en el Capítulo 2 y en las Refs. (Monreal y Lorente, 1995; Lorente, 1996; Lorente y Monreal, 1996a,b).

Este modelo se desarrolló pensando en ser aplicado en situaciones de iones de baja energía incidiendo en la superficie del metal, por lo que los efectos de la velocidad relativa entre electrones del ion y el metal fueron despreciados, así como la variación del nivel de energía del He por la interacción con el potencial imagen, que fue tomada como constante. Así, el modelo fue aplicado en

sistemas donde sólo se presentan procesos Auger, para iones de baja energía incidente. Tal es el caso de He^+ en Al, ya que el nivel de energía $1s$ del He está por debajo de la energía de Fermi del Al, con lo cual no puede haber procesos resonantes entre ellos ni con los estados excitados del He, que ya se encuentran muy por encima; lo mismo ocurre para el He^+ incidiendo sobre Ag. Los resultados teóricos obtenidos en los dos casos anteriores se compararon con resultados experimentales obteniendo buenos acuerdos (Bandurin *et al.*, 2004b,a; Kravchuk *et al.*, 2005).

1.2.3 Un paso más allá: modelo LCAO

Llegados a este punto en el estudio teórico de los procesos de neutralización Auger, nosotros proponemos en este trabajo un modelo para la neutralización Auger en el que nuestras funciones de onda electrónicas sean orbitales atómicas localizados en los átomos del metal y del ion. La idea se propone con la intención de ir un paso más allá en la descripción de los procesos de neutralización Auger de iones en superficies metálicas y ser capaces de describir propiedades imposibles de alcanzar con un modelo de tipo jellium.

En primer lugar, se pretende introducir la estructura atómica de la red cristalina del metal, de manera que éste no sea isótropo desde el punto de vista del ion, como ocurre con un modelo jellium; existirá la simetría traslacional propia de la red, pero la tasa de neutralización Auger cambiará según la posición paralela del ion respecto a la celda unidad de superficie.

En segundo lugar, pretendemos incluir en el cálculo la estructura electrónica del metal, al introducir los estados electrónicos como estados Bloch con orbitales atómicos localizados, que darán lugar a la aparición de la densidad de estados. Esto puede no resultar fundamental para casos como el Al, un metal que responde muy bien al modelo de jellium, pero puede ser muy importante si tratamos con metales con estructura mucho más compleja, como Ag, Au o Cu, donde hay una importante contribución de los electrones localizados (d), e incluso en metales de transición, al nivel de Fermi.

1.2.4 Planteamiento del problema en el modelo LCAO

La forma de abordar el problema de la neutralización Auger en el modelo LCAO es idéntica a la del modelo jellium. Utilizaremos teoría de perturbaciones a primer orden usando la Regla de Oro de Fermi e introduciremos la interacción electrón-electrón como la perturbación al hamiltoniano del sistema. Las diferencias aparecerán al introducir las funciones de onda en los elementos de matriz, ya que ahora usaremos nuestra nueva base de orbitales atómicos localizados. Sin embargo, mantendremos un tratamiento de tipo jellium para las excitaciones colectivas del metal, es decir, calcularemos la función respuesta del metal en un formalismo de jellium, ya que hacerlo con una base de orbitales localizados es prácticamente inviable. La idea es describir con mayor exactitud el entorno local que afecta al ion cuando se produce el proceso de neutralización aun cuando despreciemos los efectos de banda en la respuesta dieléctrica del metal a dicho proceso. En ese entorno local, el ion interacciona independientemente con cada átomo del metal, sin que la interacción con uno de sus vecinos influya en la interacción con otro de ellos.

El modelo está pensado, al igual que el anterior, para describir los procesos de neutralización Auger de iones de baja energía en superficies de distintos metales. Debido a esa baja energía, otra vez se despreciarán los efectos de la velocidad relativa entre el ion y los electrones del metal, ya que la velocidad de Fermi de éstos será mucho mayor que la velocidad de aquél.

De igual forma, aplicaremos nuestro modelo LCAO para neutralización Auger de He^+ en Al y Ag, por ser sistemas donde solo los procesos Auger están permitidos y por existir diversos trabajos experimentales con los que poder comparar nuestros cálculos teóricos, como ya se hiciera con el modelo jellium.

Otra aproximación que introduciremos en nuestro modelo atañe al nivel de energía del estado $1s$ del He. Es de sobra conocido en física que los niveles de energía de una partícula cargada cambian debido a su interacción con una superficie metálica. Es lo que se conoce como la interacción de la partícula cargada con el potencial imagen. El cálculo de la variación del nivel de energía del ion para distancias como las que involucran a los procesos de neutralización Auger, entre 1 y 8 *u.a.*, no es sencillo y escapaba a los objetivos de este trabajo. Sin embargo, creemos que esta variación de nivel con la distancia no va a ser importante en el caso de la neutralización Auger, por lo que tomaremos para la

1 Introducción

misma un valor constante que se ha visto que funciona como "universal" para la neutralización de He en diversas superficies metálicas (Hagstrum, 1954b). Aun así, nos ocuparemos más ampliamente de este punto en los siguientes capítulos para justificar esta aproximación.

2 Teoría de procesos Auger de intercambio de carga ion-superficie

En este capítulo vamos a describir nuestro modelo teórico. En primer lugar, haremos un repaso de las expresiones generales que se obtienen para tasas de transición electrónica Auger. A continuación, desarrollaremos dichas expresiones bajo un esquema LCAO.

2.1 Teoría de procesos Auger

Como ya hemos venido comentando en el Capítulo 1, un proceso de neutralización Auger de un ion frente de una superficie metálica es un proceso de dos cuerpos, en el que un electrón del metal neutraliza al ion dando lugar a una excitación en el metal, que se puede traducir en el salto de otro electrón a un estado vacío del sistema (ya sea un estado excitado libre del metal o el vacío, el electrón es expulsado del metal) o en excitaciones colectivas (plasmones)(Guinea *et al.*, 1981; Sols y Flores, 1984).

Para calcular la probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón del metal neutralice al ion, la tasa de neutralización Auger, partiremos de la Regla de Oro de Fermi (Cohen-Tannoudji *et al.*, 1977), expresión para la probabilidad de transición entre dos estados, inicial y final, usando teoría de perturbaciones a primer orden (usaremos a lo largo de todo este trabajo unidades atómicas, salvo que se especifique lo contrario):

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \sum_{i,f} |\langle f|V|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.1)$$

Para describir los estados inicial y final de nuestro sistema consideraremos los estados metálicos y los atómicos por separado. Así, nuestro estado inicial estará formado por el estado fundamental del metal sin perturbar junto con el estado

2 Teoría de procesos Auger de intercambio de carga ion-superficie

de un electrón que suponemos que neutralizará el ion, y nuestro estado final será el formado por el estado excitado del metal y el estado atómico de un electrón ocupando el hueco del ion:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |0\rangle \otimes |\vec{k}_{or}\rangle \\ |f\rangle &= |n\rangle \otimes |a\rangle, \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde $|0\rangle$ y $|n\rangle$ son el estado fundamental y excitado del gas de electrones interactuante con energías E_0 y E_n , respectivamente; $|a\rangle$ es el estado final de un electrón en el átomo neutralizado con energía E_a y $|\vec{k}_{or}\rangle$ es el estado de un electrón que representa al electrón del metal que neutraliza el ion, con energía E_k . Los estados $|a\rangle$ y $|\vec{k}_{or}\rangle$ deben estar ortogonalizados, ya que en principio son autoestados del mismo hamiltoniano. En este modelo, la perturbación será la interacción Coulomb entre los electrones:

$$V = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\delta n(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (2.3)$$

con $\delta n(\vec{r}_1)$ el operador densidad del gas de electrones y $\rho(\vec{r}_2)$ el operador densidad del ion.

Al tratar de esta forma nuestro problema estamos realizando varias aproximaciones. Estamos suponiendo que los estados electrónicos, tanto del metal como del ion, son los mismos que tenemos cuando no existe interacción entre ellos, excepto en el cambio en la energía del nivel atómico del ion. De hecho, si tuviéramos en cuenta la perturbación en los estados metálicos por causa del ion y se rompiera la simetría traslacional en la superficie, un cálculo de primeros principios sería inviable. También hemos de comentar que la interacción ion-metal está contenida en la parte del hamiltoniano no perturbante del que son autoestados nuestros estados inicial y final.

Ahora vamos a desarrollar la Regla de Oro de Fermi(2.1). Como nuestro problema tiene simetría traslacional respecto a la superficie, podemos hacer la transformada Fourier en las coordenadas paralelas a la superficie de los elementos de matriz de la Eq.(2.1). Se puede ver directamente que:

$$\delta n(\vec{q}_{\parallel}, z) = \int d\vec{\rho} \delta n(\vec{\rho}, z) e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}}, \quad (2.4)$$

y

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \int \frac{d\vec{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \frac{2\pi}{q_{\parallel}} e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot (\vec{\rho} - \vec{\rho}')} e^{-q_{\parallel} |z - z'|}, \quad (2.5)$$

donde q_{\parallel} es la componente paralela a la superficie del momento transmitido y $\vec{\rho}, z$ son las componentes paralela y perpendicular a la superficie del vector posición \vec{r} , respectivamente. Podemos entonces escribir nuestro elemento de matriz como

$$\langle f|V|i\rangle = \int \frac{d\vec{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \int dz_1 \langle n|\delta n(\vec{q}_{\parallel}, z_1)|0\rangle \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \langle a|e^{i\vec{q}_{\parallel}\cdot\vec{\rho}_2} e^{-q_{\parallel}|z_1-z_2|} |\vec{k}_{or}\rangle. \quad (2.6)$$

Examinemos ahora la conservación de la energía representada por $\delta(E_f - E_i)$ en la Eq.(2.1). Se ve fácilmente que se transforma en $\delta(E_n - E_0 + E_a - E_k)$. Llamando $\omega_{n0} = E_n - E_0$, se sigue directamente que

$$\delta(\omega_{n0} - E_k + E_a) = \int d\omega \delta(\omega - E_k + E_a) \delta(\omega - \omega_{n0}). \quad (2.7)$$

Cuando se estudia la respuesta de un sistema de muchas partículas a una excitación externa, como es el caso de un ion acercándose a una superficie metálica, en un tratamiento lineal, de primer orden, se obtiene la expresión (Fetter y Walecka, 1971; Echenique *et al.*, 1990)

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\pi} \sum_n \langle 0|\delta n^{\dagger}(-\vec{q}_{\parallel}, z)|n\rangle \langle n|\delta n(-\vec{q}_{\parallel}', z)|0\rangle \times \text{Im} \frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\eta} = \\ -\frac{1}{\pi} (2\pi)^2 \delta(\vec{q}_{\parallel} - \vec{q}_{\parallel}') \text{Im} \chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z'), \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde aparece χ , función respuesta de superficie del sistema de electrones interactuantes, que representa el "esfuerzo" de los electrones del metal por apantallar la excitación. Si introducimos esta expresión en (2.1), junto con las obtenidas anteriormente, (2.6) y (2.7), se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau}(\vec{R}_a) = 2 \sum_{k < k_F} \int_0^{\infty} d\omega \int \frac{d\vec{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \int dz \int dz' \times [-\text{Im} \chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z')] \\ \times V(\vec{k}; \vec{q}_{\parallel}, z) V^*(\vec{k}; \vec{q}_{\parallel}, z') \delta(\omega + E_a - E_k), \end{aligned} \quad (2.9)$$

con

$$V(\vec{k}; \vec{q}_{\parallel}, z) = \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \langle a(\vec{r}_2 - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel}\cdot\vec{\rho}_2} e^{-q_{\parallel}|z-z_2|} |\vec{k}_{or}\rangle. \quad (2.10)$$

Por comodidad en la notación, hemos cambiado z_1, z_1' por z, z' y hemos mostrado explícitamente las dependencias de los estados $|a\rangle$ y $|\vec{k}_{or}\rangle$ para que se vean claramente las distintas integrales de la expresión final.

2.2 El modelo Jellium

Como ya hemos comentado en el Capítulo 1, los primeros cálculos realizados de la tasa de neutralización Auger en una superficie a partir de la expresión (2.9) se realizaron utilizando el modelo de jellium o "mar de electrones". En este modelo se utilizó una base de ondas planas ortogonalizadas (OPW) para describir los estados metálicos y, junto con el estado atómico $1s$ del He, tomado de un cálculo variacional, calcular los elementos de matriz de la Eq.(2.10). El primer sistema que se modelizó fue la neutralización de He^+ en aluminio, que se describía mediante un jellium con un $r_s = 2$ u.a. confinado por una barrera escalón de potencial de altura la energía de Fermi más la función de trabajo del Al colocada 0.22 u.a. fuera del borde del jellium. Detalles de este cálculo pueden verse en la Ref. (Lorente, 1996). El cálculo de la función respuesta de superficie χ también se realizó usando ondas planas, utilizando algunas aproximaciones que trataremos más en detalle a continuación, ya que la función respuesta usada en nuestro modelo LCAO se calcula también dentro del modelo de jellium.

2.2.1 Tratamiento de la función respuesta de superficie χ en el modelo de jellium

El cálculo de la función respuesta de superficie del metal que aparece en la Eq.(2.9) es una de las partes más costosas de todo el proceso.

Para calcularla usaremos la aproximación de campo autoconsistente (SCF) (Eguiluz, 1987; Liebsch, 1987). En esta aproximación se introduce el potencial autoconsistente U_{sc} , que se relaciona con la función respuesta del sistema no interactuante χ_0 por la densidad de carga inducida como

$$n_{ind}(\vec{r}, \omega) = \int d\vec{r}' \chi_0(\vec{r}, \vec{r}', \omega) U_{sc}(\vec{r}', \omega), \quad (2.11)$$

con

$$U_{sc}(\vec{r}', \omega) \equiv U_{ext}(\vec{r}', \omega) + U_{ind}(\vec{r}', \omega), \quad (2.12)$$

donde se introduce el potencial inducido $U_{ind}(\vec{r}', \omega)$, que nos da el campo medio que actúa sobre un electrón como consecuencia del apantallamiento del campo externo que provoca la respuesta de los electrones del metal:

$$\nabla^2 U_{ind}(\vec{r}, \omega) = -4\pi n_{ind}(\vec{r}, \omega). \quad (2.13)$$

Siguiendo este esquema, se obtiene fácilmente para la función respuesta del sistema interactuante la ecuación integral

$$\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z') = \chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z') + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 dz_2 \chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z_1) R(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z_1, z_2) \chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z_2, z'), \quad (2.14)$$

donde

$$R(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z_1, z_2) = \frac{2\pi}{q_{\parallel}} e^{-q_{\parallel}|z_1 - z_2|}, \quad (2.15)$$

resolvente que solo incluye la interacción Coulomb entre electrones, lo cual nos mantiene en la aproximación RPA (Eguiluz, 1987). En (Lorente, 1996), se utilizó la aproximación LDA, introduciendo en el resolvente (2.15) un término de canje y correlación por partícula dependiente de la densidad electrónica local del metal, además del término Coulomb. En dicho trabajo, se muestra cómo las diferencias entre ambas aproximaciones son pequeñas para cantidades medibles (Tsuei *et al.*, 1990, 1991), por lo que nosotros elegimos mantenernos en la aproximación RPA para ahorrar tiempo de cálculo.

En el Apéndice A se dan detalles del cálculo de la función respuesta de superficie.

2.3 El modelo LCAO

Vamos a pasar a describir ahora la implementación de nuestro modelo LCAO. Lo que vamos a hacer es describir los estados metálicos y atómicos de los elementos de matriz, Eq.(2.10), que aparecen en la Eq.(2.9) en una base de orbitales atómicos localizados. Es decir, estamos describiendo el electrón del metal que neutraliza el ion en la base LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Así, describimos los electrones del metal mediante funciones de onda Bloch $\varphi_{\vec{k},n}$ que escribimos como combinación lineal de funciones de onda de orbitales atómicos $\varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R})$ centrados en puntos de la red cristalina, \vec{R} , de forma análoga a como se hace en el método "tight-binding":

$$\varphi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{(n)}(\vec{k}) \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.16)$$

donde \vec{k} es un vector perteneciente a la primera zona de Brillouin, n es el índice de banda y N es el número de celdas.

2 Teoría de procesos Auger de intercambio de carga ion-superficie

Si ahora definimos los elementos de matriz entre orbitales atómicos como

$$V_{\alpha, \vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z) \equiv \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \langle \varphi_{\alpha}(\vec{r}_2 - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}_2} e^{-q_{\parallel}|z-z_2|} | \varphi_{\alpha}(\vec{r}_2 - \vec{R}) \rangle, \quad (2.17)$$

podemos escribir

$$V_{\vec{k}, n}(\vec{q}_{\parallel}, z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{(n)}(\vec{k}) \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} V_{\alpha, \vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z), \quad (2.18)$$

de forma que la Eq.(2.9) pasa a escribirse, con esta notación, como

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau}(\vec{R}_a) &= 2 \sum_{\vec{k}, n} \int_0^{\infty} d\omega \int \frac{d^2 \vec{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' \times \\ &- \Im \chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z') V_{\vec{k}, n}(\vec{q}_{\parallel}, z) V_{\vec{k}, n}^*(\vec{q}_{\parallel}, z') \delta(\omega + E_a - \epsilon_{\vec{k}, n}). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Ahora, haciendo uso de la identidad

$$\sum_{\vec{k}, n} \int_0^{\infty} d\omega \delta(\omega + E_a - \epsilon_{\vec{k}, n}) = \sum_{\vec{k}, n} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}, n}) \int_0^{\infty} d\omega \delta(\omega + E_a - \epsilon), \quad (2.20)$$

y teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}, n} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}, n}) \frac{1}{N} \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{(n)}(\vec{k}) \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{\alpha'} C_{\alpha'}^{(n)*}(\vec{k}) \sum_{\vec{R}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}'} &\equiv \\ \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, n} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}, n}) C_{\alpha}^{(n)}(\vec{k}) C_{\alpha'}^{(n)*}(\vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{R} - \vec{R}')} &\equiv \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \rho_{\alpha \vec{R}, \alpha' \vec{R}'}(\epsilon), \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde $\rho_{\alpha \vec{R}, \alpha' \vec{R}'}(\epsilon)$ es la densidad de estados por orbitales y átomos de la red, podemos desarrollar la Eq.(2.19), obteniendo

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau}(\vec{R}_a) &= 2 \sum_{\alpha, \vec{R}} \sum_{\alpha', \vec{R}'} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \int_0^{\infty} d\omega \int \frac{d^2 \vec{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' \times \\ &- \Im \chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z') V_{\alpha, \vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z) V_{\alpha', \vec{R}'}^*(\vec{q}_{\parallel}, z') \rho_{\alpha \vec{R}, \alpha' \vec{R}'}(\epsilon) \delta(\omega + E_a - \epsilon), \end{aligned} \quad (2.22)$$

donde integramos en ϵ hasta el nivel de Fermi, teniendo así en cuenta solo estados ocupados del metal, susceptibles de neutralizar al ion. Si hacemos la integral en ϵ , de forma directa obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau}(\vec{R}_a) &= 2 \sum_{\alpha, \vec{R}} \sum_{\alpha', \vec{R}'} \int_{-\infty}^{E_F - E_a} d\omega \int \frac{d^2 \vec{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' \times \\ &- \Im \chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z') V_{\alpha, \vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z) V_{\alpha', \vec{R}'}^*(\vec{q}_{\parallel}, z') \rho_{\alpha \vec{R}, \alpha' \vec{R}'}(\omega + E_a). \end{aligned} \quad (2.23)$$

En esta expresión, los límites de la integral en ω vienen definidos por la integral en ϵ junto con la $\delta(\omega + E_a - \epsilon)$ de la Eq.(2.22). Esta integral solo es diferente de cero donde lo es la densidad de estados, con lo cual estamos integrando en energía desde el fondo de la banda hasta el nivel de Fermi. Así, el límite inferior de la integral en $d\omega$, de forma práctica, será

$$\omega_{min} = \epsilon_{fondo\ banda} - E_a. \quad (2.24)$$

2.3.1 Funciones de onda atómicas y elementos de matriz ortonormales

Los orbitales atómicos que aparecen en la Eq.(2.17) deben estar ortonormalizados. Para construir esta base ortonormal, utilizamos el llamado método de *Löwdin*, siguiendo el procedimiento de las Refs. (Goldberg *et al.*, 1989; Merino *et al.*, 1996, 1997; Bolcatto *et al.*, 1994; Lugo *et al.*, 2002), de forma que construimos nuestros orbitales localizados ortonormales como

$$\varphi_\mu = \sum_\nu (S^{-\frac{1}{2}})_{\mu\nu} \psi_\nu, \quad (2.25)$$

donde ψ_ν es la función de onda atómica asociada al orbital ν y $S_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | \psi_\nu \rangle$ es la integral de solape entre orbitales. De esta forma, estamos incluyendo en el cálculo de la tasa de neutralización Auger la hibridización entre el ion y el sólido, cuya importancia en los procesos de neutralización Auger analizaremos en la Sec. 4.4. Veremos que el valor de los solapes y su evolución con la distancia perpendicular a la superficie será muy importante a la hora de analizar qué orbitales contribuyen de manera más importante a la neutralización Auger.

En este trabajo, los orbitales atómicos localizados no ortogonales se obtienen mediante cálculos Hartree-Fock tanto para los átomos del metal como del ion. Estos orbitales están formados por el producto de una parte radial por el armónico esférico correspondiente dependiendo del tipo de orbital atómico (s, p_i, \dots). Dicha parte radial se construye como una combinación lineal de funciones gaussianas de la forma

$$\psi_\nu(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi) = \sum_i N_i A_i \exp(-\alpha_i r^2) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (2.26)$$

Esta forma permite calcular los elementos de matriz $V_{\alpha, \vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$ analíticamente, como se verá a continuación en esta misma Sección. La dependencia de la parte

2 Teoría de procesos Auger de intercambio de carga ion-superficie

radial con el tipo de orbital atómico (s, p, \dots) está contenida en los exponentes α_i , mientras que la energía del orbital, la capa a la que pertenece viene dada por los coeficientes A_i . Asimismo, el número de gaussianas necesarias para la correcta descripción del orbital depende del tipo de orbital atómico y del elemento químico en cuestión que estamos manejando. Los coeficientes N_i se calculan para que la normalización sea correcta e incluyen los factores angulares de los armónicos esféricos.

Una vez que tenemos estos orbitales atómicos localizados no ortogonales, debemos ortogonalizarlos para formar nuestra base *Löwdin* según la Eq.(2.25) y calcular los elementos $V_{\alpha, \vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$ de la Eq.(2.17). Para realizar de forma práctica este cálculo pasaremos a una forma matricial para expresar dicha ecuación. Para cada átomo de la red en \vec{R} , definimos la matriz $\bar{V}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$ de dimensiones $n \times n$, siendo n el número de orbitales no ortogonales que tomamos como base, tal que

$$V_{\mu\nu}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z) = \langle \psi_{\mu}(\vec{r}' - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}'} e^{-q_{\parallel} |z-z'|} | \psi_{\nu}(\vec{r}' - \vec{R}) \rangle, \quad (2.27)$$

con μ y ν recorriendo los orbitales atómicos que participan en el cálculo. Al mismo tiempo definimos la matriz solape $\bar{S}^{\vec{R}}$ tal que $S_{\mu\nu}^{\vec{R}} = \langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle$. Así, con un poco de álgebra matricial tenemos que

$$\bar{V}_{Ort}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z) = (\bar{S}^{-\frac{1}{2}})^* \bar{V}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z) \bar{S}^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.28)$$

siendo $\bar{V}_{Ort}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$ la matriz de potenciales entre funciones de onda ortonormalizadas *Löwdin* que incluye los elementos de matriz necesarios en nuestro cálculo que aparecen en la Eq.(2.23). Estos elementos serán aquéllos de nuestra matriz $\bar{V}_{Ort}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$ que corresponden a $\mu = 1s_{He}$ y ν recorriendo los orbitales de valencia del metal en cuestión, según la suma en α y α' de la Eq.(2.23), por ser los orbitales susceptibles de participar en el proceso Auger según la conservación de la energía. El resto de orbitales implicados, los orbitales profundos, influyen en aquéllos a través del proceso de ortogonalización.

Llegado el momento de calcular los elementos de matriz no ortogonales expresados en la Eq.(2.27), expresaremos nuestras funciones de onda no ortogonales $\psi_{\nu}(\vec{r})$ en coordenadas cartesianas,

$$\begin{aligned} \psi_s(\vec{r}) &= \sum_i N_i A_i \exp(-\alpha_i(x^2 + y^2 + z^2)) \\ \psi_p(\vec{r}) &= \sum_i N_i A_i \exp(-\alpha_i(x^2 + y^2 + z^2)) \{x, y, z\} \\ \psi_d(\vec{r}) &= \sum_i N_i A_i \exp(-\alpha_i(x^2 + y^2 + z^2)) \{xy, yz, xz, x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2\}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

De esta manera, obtendremos siempre integrales en separación de variables, sean del tipo s , p o d cualquiera de los dos orbitales atómicos implicados, de la forma

$$I_1^{(n)}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^n e^{-px^2+2sx}, \quad (2.30)$$

para x e y , y del tipo

$$I_2^{(n)}(z) = \int_0^{\infty} dz z^n e^{-pz^2-2sz}, \quad (2.31)$$

con $n = \{0, 1, \dots, 4\}$ en ambos casos, con $p = p(\alpha_i, \vec{q}_{\parallel}, z, \vec{R}, \vec{R}_a)$ y $s = s(\alpha_i, \vec{q}_{\parallel}, z, \vec{R}, \vec{R}_a)$ constantes para la integración. Es decir,

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z) &= \langle \psi_{\mu}(\vec{r}^j - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}^j} e^{-q_{\parallel}|z-z'|} | \psi_{\nu}(\vec{r}^j - \vec{R}) \rangle_{\alpha} \\ &\propto I_1^{(n)}(x') \times I_1^{(n)}(y') \times I_2^{(n)}(z'), \end{aligned} \quad (2.32)$$

Este tipo de integrales están tabuladas, con lo cual el cálculo de nuestros elementos de matriz es analítico, no existe ninguna integración numérica en el mismo.

2.3.2 Tratamiento de la función respuesta de superficie χ

Una vez comentado el cálculo de los elementos de matriz de la Eq.(2.23) pasamos a explicar el tratamiento de la función respuesta χ en nuestro modelo. Nosotros mantendremos el tratamiento jellium de la función respuesta, exactamente igual a como se explicó en la Sección 2.2.1. El cálculo de la función respuesta de superficie en una base LCAO es algo que, hasta donde nosotros sabemos, nadie ha realizado hasta la fecha, ya que es un cálculo extremadamente laborioso. Para realizarlo, el formalismo inicial sería el mismo, pero más adelante habría que introducir las funciones de onda sumando a un gran número de vectores recíprocos de la red en el plano de la superficie, que es lo que a priori hace el cálculo inviable.

De esta forma, describiremos el apantallamiento y las excitaciones colectivas del metal mediante un jellium, caracterizado por un r_s , confinado por una barrera escalón de potencial que simula la superficie, de altura $V = E_F + \phi$, con E_F la energía de Fermi y ϕ la función de trabajo del metal. El borde del jellium estará situado a $\frac{1}{2}d$ (Lang y Kohn, 1970) por encima de la primera capa de átomos, siendo d la distancia entre planos de las distintas caras cristalográficas, para mantener la neutralidad de carga.

Nos remitiremos a la Sección 2.2.1 y al Apéndice A para mostrar detalles del cálculo.

2.3.3 La densidad de estados

Llegados a este punto, fijándonos en la Eq.(2.23), podemos ver que el único elemento que nos queda sin tratar para poder realizar el cálculo de la tasa de neutralización Auger es la densidad de estados del metal.

Como ya comentamos en la Sección 2.1, estamos considerando que la interacción entre el ion y el metal no cambia los estados del sistema respecto a cuando no existe esa interacción. Por lo tanto, en nuestro modelo LCAO, consideramos que la presencia del ion no cambia la estructura de bandas del metal, por lo que utilizaremos una densidad de estados calculada para superficies sin perturbar y sin reconstruir. A lo largo de este trabajo, usaremos densidades de estado calculadas por procedimientos *ab initio*, mediante el código FIREBALL (Jelinek *et al.*, 2005).

Todos los cálculos de densidades de estado fueron realizados por Jose Manuel Blanco, en el Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid.

2.3.4 Algunas consideraciones sobre el modelo LCAO

Antes de pasar a mostrar resultados obtenidos de la aplicación de nuestro modelo LCAO para el cálculo de tasas de neutralización Auger de iones en metales, vamos a hacer algunos comentarios sobre el mismo.

Nuestro modelo LCAO se ha desarrollado suponiendo el ion en reposo respecto al metal. Esta es una aproximación perfectamente asumible siempre que la velocidad del ion sea mucho menor que la velocidad de Fermi de los electrones del metal, ya que, en el sistema de referencia con el ion en reposo, la velocidad de los electrones del metal es $v_e = v_F \pm v$, con v_F la velocidad de Fermi de los mismos y v la velocidad del ion. Si $v \ll v_F \Rightarrow v_e \approx v_F$ y podemos considerar el ion en reposo. Esta condición se cumple en todos los casos en que aplicaremos nuestro modelo: He^+ en Al y Ag. De todas formas, ampliar el modelo incluyendo la velocidad del ion no resulta complicado. Se introduce el factor debido a la velocidad en la función de onda del ion y en la conservación de la energía a través de la delta de conservación de energía y se opera de forma muy similar a todo lo anterior.

Otra aproximación que realizamos a lo largo de este trabajo afecta al nivel de

energía del He. Para el desarrollo de la expresión LCAO para la tasa de neutralización Auger hemos supuesto que el nivel de energía del ion es adiabático, no varía para cada posición determinada del ion. Además, en general tomaremos el nivel del ion como constante para todas las distancias. En el próximo capítulo realizaremos un estudio profundizando en distintos aspectos concernientes al nivel de energía del He frente a un metal.

3 Neutralización de He^+ en Al

A lo largo del presente capítulo, vamos a exponer y comentar los resultados obtenidos de una primera aplicación de nuestro modelo LCAO a un caso concreto. Para ello hemos elegido la neutralización de He^+ en distintas caras cristalográficas del aluminio.

La elección de este sistema como primer caso de aplicación de nuestra teoría tiene múltiples justificaciones. En primer lugar, existe una amplia gama de experimentos realizados con He^+ sobre distintas clases y configuraciones de metales, entre ellos el aluminio, con lo cual la posibilidad de comparar nuestros resultados teóricos con los experimentos es amplia (Kravchuk *et al.*, 2005; Wethekam y Winter, 2005, 2006). Asimismo, desde un punto de vista teórico, es un sistema relativamente sencillo. El He^+ es el ion con estructura electrónica más sencilla que podemos manejar, observando la restricción de que el nivel de energía de su estado fundamental es tal que la neutralización de dicho ion es solo posible a través de un proceso Auger, siendo la neutralización resonante un proceso energéticamente no permitido. La elección de aluminio como el metal neutralizante también ofrece ventajas. Es el metal tipo jellium por excelencia. Las propiedades del aluminio pueden obtenerse mediante el modelo de jellium o "mar de electrones" con un grado de ajuste a los experimentos muy elevado, por lo cual es un buen candidato para comparar nuestros nuevos resultados con los obtenidos mediante dicho modelo. Además, desde el punto de vista de nuestros cálculos LCAO, es un metal con una configuración electrónica relativamente sencilla, con trece electrones, lo que implica que solo aparecerán orbitales atómicos de tipo s y p . Por último, recordemos que el Al es un metal que cristaliza en una red de tipo FCC (Face-Centered Cubic), con parámetro de red $a_0 = 7.656 \text{ u.a.}$

3.1 Elementos del modelo teórico

Para la obtención de nuestras tasas de neutralización Auger debemos aplicar la Eq.(2.23). Como comentamos en la descripción del modelo teórico, asumimos que el ion He está en reposo respecto a la superficie. Así, asignaremos una posición \vec{R}_a fija a éste y desarrollaremos la Eq.(2.23). Esto implica que debemos realizar el cálculo para cada coordenada que cambiemos en la posición del He^+ . En general, a lo largo de todo este trabajo, para cada posición del He^+ en las coordenadas paralelas a la superficie, iremos calculando la tasa Auger variando la coordenada z del He^+ entre $R_z = 1.0 \text{ u.a.}$ y $R_z = 8.0 \text{ u.a.}$, con $\Delta R_z = 1.0 \text{ u.a.}$. La elección de este rango se realiza porque es bien conocido que la neutralización Auger se produce a unas pocas unidades atómicas de la superficie.

Antes de pasar a describir y comentar los resultados obtenidos para la neutralización del He^+ en aluminio, vamos a realizar una breve descripción de los elementos teóricos implicados en el cálculo: la base de orbitales atómicos localizados, la función respuesta del aluminio y la densidad de estados del mismo.

3.1.1 Elementos de matriz en la base LCAO

Como ya comentamos en el capítulo que describe el modelo teórico LCAO, nuestras funciones de onda no ortogonales son orbitales atómicos localizados en cada átomo de la red cristalina $\psi_\nu(\vec{r} - \vec{R})$. En este caso, estos orbitales atómicos se obtienen mediante cálculos Hartree-Fock para átomos de aluminio y helio (Huzinaga, 1965). Están formados por el producto de una parte radial por el armónico esférico correspondiente dependiendo del tipo de orbital atómico (s, p_i, \dots), expresando dicha parte radial en gaussianas, como ya mostramos en la Eq.(2.26).

En el caso de He y Al, tomaremos todos los orbitales atómicos del aluminio total o parcialmente ocupados, es decir: $1s, 2s, 2p_{x,y,z}, 3s$ y $3p_{x,y,z}$, y el orbital del $1s$ del helio.

Una vez que tenemos nuestras funciones de onda atómicas no ortogonales, con sus gaussianas correspondientes, Eq.(2.26), debemos calcular los elementos de matriz $V_{\alpha, \vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$ de la Eq.(2.23). Para ello seguimos el procedimiento descrito en la Sec. 2.3.1. Una vez calculada la matriz $\bar{V}_{Ort}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$, Eq.(2.28), tomaremos los elementos de ésta sobre los que actúa la suma en α y α' de la Eq.(2.23), que en el caso de He y Al, corresponden a $\mu = 1s_{He}$ y $\nu = 3s, 3p_{x,y,z}$, respectivamente,

que son los orbitales susceptibles de participar en el proceso Auger según la conservación de la energía. El resto de orbitales implicados, los orbitales profundos, influyen en aquéllos a través del proceso de ortogonalización.

Desde el punto de vista computacional, para realizar los cálculos anteriores, trabajaremos con matrices de dimensión 10×10 , si bien hay que darse cuenta que la matriz de potenciales no ortogonales (Eq.(2.27)) debe calcularse para cada valor de z (301 puntos) y \vec{q}_{\parallel} (20 puntos), así como para cada átomo de la red de aluminio que incluyamos en la suma en \vec{R}, \vec{R}' de la Eq.(2.23), que varía según el caso concreto, como veremos más adelante. Esto, unido al cálculo de la matriz de solapes para cada átomo de aluminio implicado, así como las inversiones y productos matriciales necesarios (Eq.(2.28)), ya nos puede dar una idea de que se trata de un cálculo computacionalmente largo, si bien nos remitimos a los Apéndices B y C para profundizar en los detalles.

3.1.2 La función respuesta del Al

Como ya comentamos en los capítulos de la teoría, la función respuesta del metal que incluye las propiedades de apantallamiento electrónico y las excitaciones colectivas del mismo, sigue siendo tratada en nuestro modelo desde un punto de vista jellium.

Los parámetros que usaremos para nuestro caso concreto son los que típicamente se encuentran cualquier curso de Física del Estado Sólido para el caso del aluminio, $r_s = 2.07 \text{ u.a.}$ que define la densidad electrónica del jellium y su nivel de Fermi, y su función de trabajo $\phi = 4.25 \text{ eV}$, de forma que tenemos definida la altura de la barrera escalón en el que está confinado el jellium. Como ya vimos en la Sec. 2.3.2, el borde de dicho jellium estará colocado a $\frac{1}{2}d$ (Lang y Kohn, 1970) de la primera capa de átomos del Al, con d la distancia entre planos cristalográficos de la cara que estemos tratando.

3.1.3 La densidad de estados del Al

Como ya señalamos en la Sec. 2.3.3, las densidades de estados del aluminio que usamos para nuestro cálculo fueron obtenidas desde primeros principios usando el código FIREBALL (Jelinek et al., 2005). Están calculadas para la tres caras cristalográficas en cuestión: (111), (110) y (100), para superficies sin perturbar y sin

3 Neutralización de He^+ en Al

reconstruir.

Con fines ilustrativos, en la Fig.3.1 muestro las densidades de estados $\rho_{\alpha\vec{R};\alpha'\vec{R}'}(\epsilon)$ para el caso $\vec{R} = \vec{R}'$ y $\alpha = \alpha' = \{s, p_x, p_y, p_z\}$, para la primera y segunda capa de átomos de aluminio de la superficie (110), con respecto al nivel de Fermi. Si bien mostramos estas densidades de estados por ser las que más sentido físico tienen, están calculadas para todos los casos en $\vec{R}, \vec{R}', \alpha$ y α' . Podemos observar en la

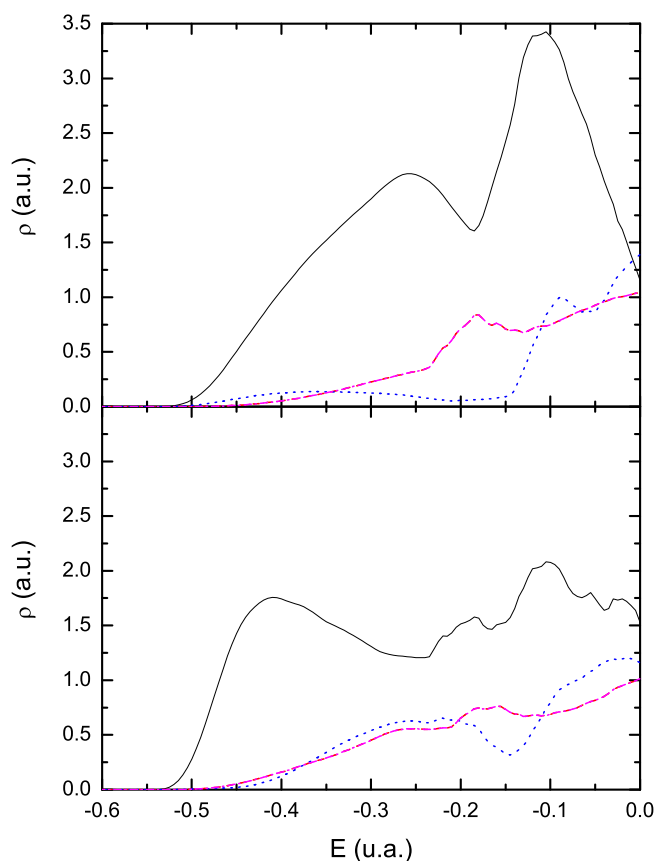


FIGURA 3.1: Densidad de estados de superficie en función de la energía respecto E_F en Al (110) para: (a) Primera capa de átomos y (b) Segunda capa de átomos. En ambos casos se representa la densidad de estados de los orbitales $3s$ (línea continua), $3p_y$ (línea rayada), $3p_z$ (línea punteada) y $3p_x$ (línea rayada y punteada). Observar que las densidades de estados de los orbitales p_x y p_y coinciden debido a la simetría.

3.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al

Orbital	Capa 1	Capa2
3s	0.885	0.759
$3p_y$	0.218	0.245
$3p_z$	0.159	0.256
$3p_x$	0.218	0.245
Total	1.480	1.505

Table 3.1: Valores de carga integrada por espín, total y por orbital, de las densidades de estados del Al (110) para capas 1 y 2 de átomos.

figura las variaciones en la densidad de estados entre las dos capas más externas de átomos, si bien en ambos casos integran a la carga por espín correctamente, según la Tabla 3.1.

3.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al

En esta sección vamos a presentar los resultados de nuestro cálculo para la tasa de neutralización Auger de He^+ en superficies de Al (111), (110) y (100) sin reconstruir. Dichos resultados los iremos comparando con los obtenidos con el modelo de jellium.

3.2.1 Densidad electrónica superficial en el Al

Antes de pasar a las tasas de neutralización Auger, vamos a comparar primero las densidades electrónicas de superficie en función de la distancia perpendicular z para las tres caras cristalográficas en cuestión, calculadas con el modelo jellium y con el modelo LCAO. Esto puede darnos una primera idea de la diferencia con que ambos modelos describen las funciones de onda de los electrones del metal. En el modelo de jellium, dicha densidad electrónica se calcula usando una barrera de potencial Lang-Kohn para $r_s = 2.0 u.a.$ colocando el borde del jellium a una distancia de la mitad de la distancia entre planos de la primera capa de átomos, para cada cara cristalográfica. En el modelo LCAO, se calcula a partir de los orbitales de valencia 3s y 3p del Al, promediando sobre la celda unidad en

3 Neutralización de He^+ en Al

las coordenadas paralelas a la superficie, según la expresión

$$\bar{n}(z) = \frac{1}{a_x a_y} \int_0^{a_x} dx \int_0^{a_y} dy n(\vec{r}) \quad (3.1)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_{\alpha, \alpha'} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \rho_{\alpha\alpha'}(\epsilon) \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{R}),$$

siendo a_x y a_y las dimensiones de la celda unidad de superficie, $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ el orbital en cuestión y $\rho_{\alpha\alpha'}(\epsilon)$ la densidad de estados.

En la Fig.3.2(a) tenemos la densidad electrónica calculada con nuestro modelo LCAO para las tres superficies de aluminio, (111), (110) y (100). Para todas las distancias, podemos ver que la cara (111) es la que mayor densidad electrónica tiene, siendo la de la cara (110) la menor. Esto se ajusta a lo que esperaríamos, ya que la cara (111) es la más cerrada o "empaquetada", mientras que la (110) es la más abierta. Así, lo lógico es que la tasa de neutralización Auger sea mayor en la superficie (111) del aluminio que en la (110), ya que depende fuertemente de la densidad electrónica. En las Figs.3.2(b) y 3.2(c) comparamos las densidades promedio de las caras (111) y (110) del aluminio con la densidad electrónica del modelo jellium. En estos dos casos, el borde del mismo estará situado en $\frac{1}{2}d_p = 2.21 \text{ u.a.}$ y $\frac{1}{2}d_p = 1.35 \text{ u.a.}$, respectivamente. Podemos ver en la Fig.3.2(b) que la densidad electrónica del modelo jellium colocado su borde en $\frac{1}{2}d_p$ es una buena aproximación a la densidad LCAO de la cara (111) del Al. Sin embargo, para la cara (110), Fig.3.2(c), el acuerdo no es tan bueno, especialmente para distancias mayores de 2 a.u. respecto a la primera capa de átomos, donde la densidad jellium es mucho más pequeña que la densidad LCAO.

3.2.2 Tasa de neutralización Auger y solapes He^+ -Al

A continuación, vamos a proceder a mostrar tasas de neutralización Auger obtenidas con nuestro modelo LCAO. Debemos recordar en este punto que nuestros cálculos están hechos suponiendo que el He^+ se encuentra en reposo respecto al metal. Esto implica que estos cálculos serán válidos para iones lentos, con energías pequeñas, en el caso de He^+ no más de unos pocos eV de energía perpendicular a la superficie. Además, siempre suponemos al ion en posiciones de alta simetría con respecto a la celda unidad de superficie, ya que dicha simetría reduce el número de átomos que es necesario calcular para obtener un resultado correcto.

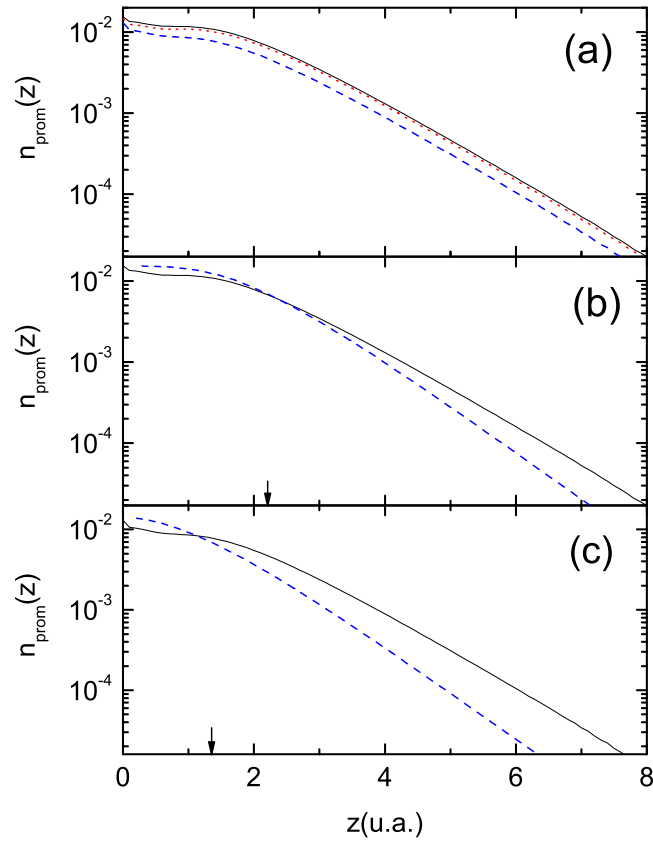


FIGURA 3.2: (a) Densidad electrónica de valencia promedio en las coordenadas paralelas a la superficie en la celda unidad para Al(111) (línea continua), Al(100) (línea rayada) y Al(110) (línea punteada). (b) Densidad electrónica de valencia promedio del Al(111) (línea continua) comparada con la densidad electrónica obtenida para un jellium de $r_s = 2.0 \text{ a.u.}$ confinado por una barrera de potencial Lang-Kohn (línea punteada). La flecha marca la posición del borde del jellium en el eje z . (c) Lo mismo que el caso (b) pero para Al(110). Todas las densidades en unidades atómicas. Se representan como función de la distancia a la primera capa atómica.

3 Neutralización de He^+ en Al

Como ya comentamos en el Cap. 1 y en la Sec. 2.3.4, el nivel de energía del He cuando está situado frente al aluminio depende de la distancia y de la posición relativa del ion respecto a la celda unidad de superficie, pero el cálculo de las variaciones de energía con ese detalle se sale por el momento de nuestros objetivos. Así, para la realización de nuestros cálculos mantenemos el nivel de energía del He fijo en $-22.6 eV$ respecto del vacío, es decir, tomamos una variación constante en el nivel de $+2 eV$, que se considera universal para He^+ acercándose a una gran variedad de superficies metálicas (Hagstrum, 1954b). En este mismo capítulo, en la Sec. 3.2.5 realizamos un estudio de la influencia de la variación del nivel del He que justifica el poder asumir este cambio constante.

En primer lugar, en la Fig.3.3 mostramos la tasa de neutralización Auger de He^+ en las superficies de Al (111), (100) y (110) como función de la distancia a la primera capa de átomos, con el ion He situado perpendicularmente a un átomo de Al, posición a la que denominaremos "on-top" a partir de este momento. PODE-

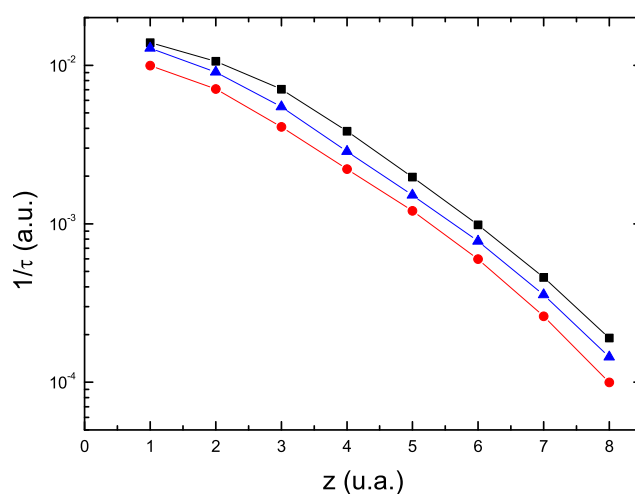


FIGURA 3.3: Tasa de neutralización Auger de He^+ sobre las superficies de Al(111) (cuadros), (100) triángulos y (110) (puntos) en función de la distancia a la primera capa de átomos. El He^+ está situado en posición on-top respecto a las superficies.

mos ver como existen diferencias claras entre las tasas Auger para la tres caras cristalográficas. Estas diferencias parecen que siguen un comportamiento acorde

3.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al

con las densidades electrónicas superficiales que vimos en la Fig.3.2, siendo la cara (111) para la que mayor tasa Auger obtenemos y la (110) para la que menor valor obtenemos. También cabe señalar que la pendiente de las tres curvas es prácticamente idéntica.

Un aspecto importante del cálculo que puede ayudarnos a entender muchos de los resultados que iremos presentando en las siguientes secciones es el solape entre el He y el Al. Como ya comentamos en la teoría en la Sección 2.3.1, el solape entre el He y el Al juega un papel fundamental en la ortogonalización de los orbitales atómicos, a través de la Eq.(2.25). En la Fig.3.4 se muestran las integrales de solape entre el orbital $He - 1s$ y los orbitales s y p_z de las capas 2 y 3 del Al. Podemos apreciar en la figura que solamente los solapes de $He - 1s$ con

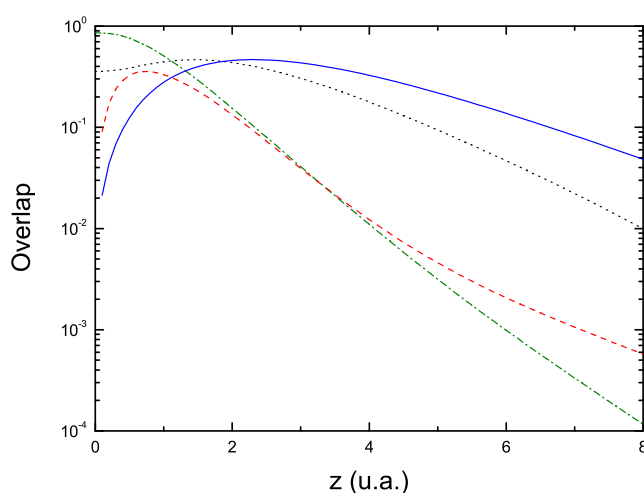


FIGURA 3.4: Solape entre el orbital $He - 1s$ y los orbitales del Al: $2s$ (línea punto-raya), $2p_z$ (línea rayada), $3s$ (línea punteada) y $3p_z$ (línea continua).

$Al - 3s$ y con $Al - 3p_z$, los orbitales de valencia, son importantes para distancias a la superficie mayores de 2.0 u.a.. En estas distancias, ambos solapes decrecen exponencialmente, si bien el decaimiento del solape de $He - 1s$ con $Al - 3p_z$ es más lento: decrece un orden de magnitud en 6 u.a.. Para distancias más pequeñas que 2.0 u.a. el solape entre $He - 1s$ y $Al - 3s$ tiende a saturar, sin embargo el de $He - 2p_z$ y $Al - 3p_z$ disminuye rápidamente. Esto puede entenderse pensando

3 Neutralización de He^+ en Al

en la forma de los distintos orbitales. El orbital p_z con su forma de lóbulos, tiene, con un orbital esférico, un solape mayor a cierta distancia del núcleo, que luego decrece rápidamente con la distancia. Sin embargo, el solape entre dos orbitales tipo s esféricos tiende a seguir siendo considerable según disminuye la distancia entre ellos. Por otro lado, el solape con el He de los orbitales profundos del aluminio solo es comparable al de los orbitales de valencia para distancias menores a 1.5 u.a.

3.2.3 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111)

En esta sección vamos a mostrar los resultados obtenidos para la tasa de neutralización Auger de He^+ en la cara (111) del aluminio. Como ya venimos comentando, calculamos la tasa Auger para posiciones del He^+ de alta simetría respecto a la superficie. En el caso de la cara (111), las posiciones elegidas se muestran en la Fig.3.5. Hemos elegido cuatro posiciones representativas: "on-top", con el He

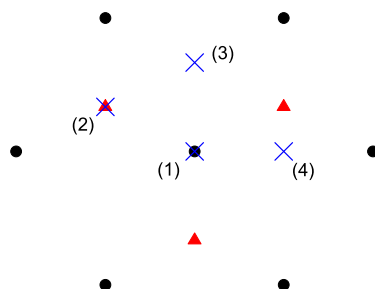


FIGURA 3.5: Posiciones de simetría del He^+ respecto al Al(111) donde se calculan las tasas Auger. Puntos: átomos de Al de la Capa 1. Triángulos: átomos de Al de la Capa 2. Cruces: posiciones de simetría del He^+ .

sobre un átomo de la primera capa de átomos, posición (1) en la Fig.3.5. "Center", con el He sobre un átomo de la segunda capa de átomos, en el centro geométrico del triángulo formado por átomos de la primera capa, posición (2) en la figura. "Center2", con el He sobre un átomo de la tercera capa de átomos, en el centro geométrico de los triángulos formados por átomos de la primera y segunda capa

de átomos, posición (3) en la figura. "Lado", con el He en la mitad de uno de los lados del triángulo equilátero que forman los átomos de la primera capa en la cara (111) de una red FCC, posición (4) en la figura.

Para dar detalles del cálculo, nos fijaremos en las posiciones "on-top" y "center", al ser, respectivamente, las simetrías en que el He^+ está más cerca y más lejos de un átomo de Al de la primera capa de átomos para un z determinado.

Al(111) on-top

En la Fig.3.6 mostramos la tasa de neutralización Auger total de He^+ en Al(111) junto con la tasa correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ en la suma de la Eq.(2.23), para la posición on-top del He. Podemos ver que ambas tasas son prácticamente idénticas para distancias mayores de 3.0 *u.a.* Cuando nos vamos acercando a la superficie, las tasas empiezan a diferir, los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ empiezan a tener peso, llegando a aportar el 12 – 15% de la tasa total. En un primer momento, habíamos pensado si la aportación de los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ podría ser despreciable, ya que éstos son computacionalmente más lentos y complejos de calcular, pero teniendo en cuenta que el proceso de neutralización de un ion por el metal se produce, en su mayor parte, cerca de la superficie, su contribución no puede ser despreciada.

Otro elemento importante a la hora de realizar nuestros cálculos es conocer qué cantidad de átomos de la red contribuyen a la neutralización del ion, si es un proceso de tipo local, donde solo interviene el átomo del metal más cercano al He o si, por el contrario, muchos átomos están involucrados. Para analizar este punto, eliminamos de la Eq.(2.23) los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$, dejando de esta forma la tasa Auger como una suma de las contribuciones individuales de cada átomo de Al. Con esta manera de proceder, en la Fig.3.7 representamos la tasa de neutralización Auger en el Al(111) separada por contribuciones de los distintos vecinos. Podemos ver los átomos que contribuyen a la tasa Auger: el átomo de Al on-top del He, sus primeros y segundos vecinos en la primera capa de átomos y sus primeros y segundos vecinos en la segunda capa de átomos. La contribución de los terceros vecinos en cada capa y de la tercera capa de átomos es de más de un orden de magnitud menor que la de la segunda capa atómica, completamente despreciable. En la Fig.3.8 tenemos representados todos los átomos incluidos finalmente en el cálculo, un total de 19 átomos de Al. La neutralización Auger

3 Neutralización de He^+ en Al

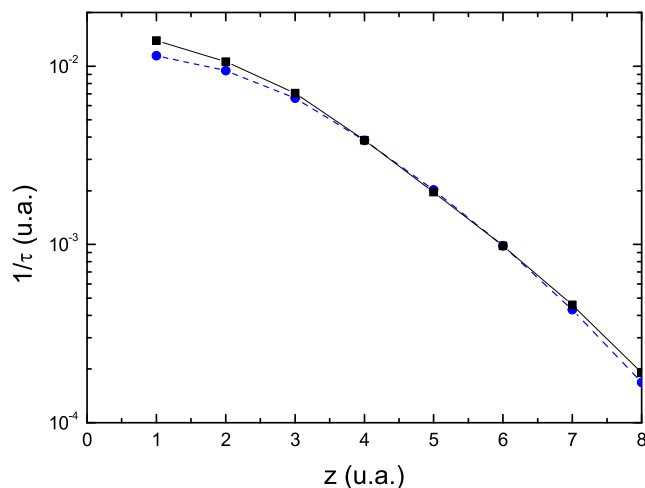


FIGURA 3.6: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111) para la posición on-top del He. Se muestra la tasa total (cuadrados, línea continua) y la tasa correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ (puntos, línea rayada).

de He^+ en Al(111) implica un número considerable de átomos.

Volviendo a la Fig.3.7, podemos ver que la contribución del átomo de Al on-top del He decrece para distancias mayores que 2.0 *u.a.*, lo cual concuerda con lo que decrecen los solapes que vimos en la Fig.3.4. En distancias cercanas a la superficie del metal, la contribución más importante viene dada por los primeros vecinos de la primera capa, mientras que al aumentar la distancia, esta contribución es casi igual que la del átomo on-top. Esto es debido al lento decaimiento del solape con la distancia que vimos en la Fig.3.4. Hay que darse cuenta que si pensamos en distancia absoluta del He con cada átomo de Al, los primeros vecinos de la primera capa están siempre más lejos que el átomo on-top por la componente de la distancia paralela a la superficie. Así, a distancias largas, este menor valor del solape es compensado por el hecho de ser seis primeros vecinos. A distancias cortas, donde los solapes se mantienen relativamente constantes, no existe diferencia que compensar, por lo que la suma de la contribución de los seis primeros vecinos es mayor que la del átomo on-top. Los segundos vecinos de la primera capa y la segunda capa de átomos solo contribuyen apreciablemente a

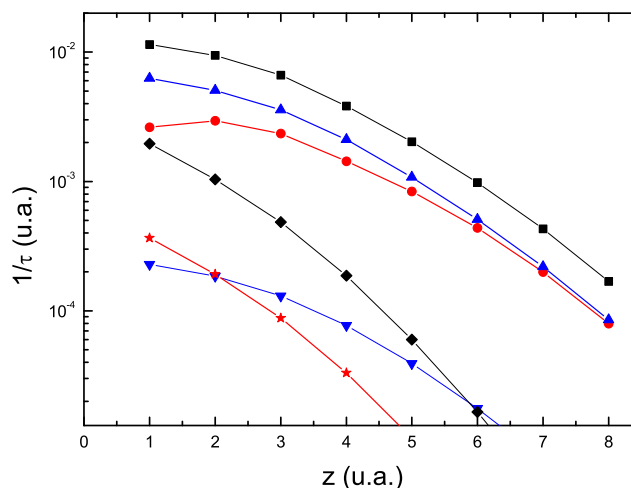


FIGURA 3.7: Contribución por vecinos a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111) en posición on-top. El resultado total (cuadrados) es la suma de: el átomo de Al on-top del He (puntos), sus primeros (triángulos arriba) y segundos vecinos (triángulos abajo) en la primera capa de átomos y sus primeros (rombos) y segundos vecinos (estrellas) en la segunda capa de átomos. Otros átomos dan contribuciones despreciables.

la tasa Auger a distancias muy cercanas a la superficie.

Al(111) center

Analicemos ahora la posición center. En la Fig.3.9 mostramos, de forma análoga al caso de Al(111) on-top, la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111) para la posición center del He junto con la tasa Auger correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ solamente, en la Eq.(2.23). Podemos apreciar que la contribución de los elementos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ es del orden del 15 – 20% para distancias menores de 3.5 $u.a.$, quizá un poco mayor que en el caso on-top. Al mismo tiempo, hay una pequeña contribución para distancias mayores, cosa que no ocurría en el caso anterior, donde la gran influencia del átomo perpendicular al He hace inapreciable esa posible contribución.

En la Fig.3.10 se representa la tasa de neutralización Auger para He^+ en

3 Neutralización de He^+ en Al

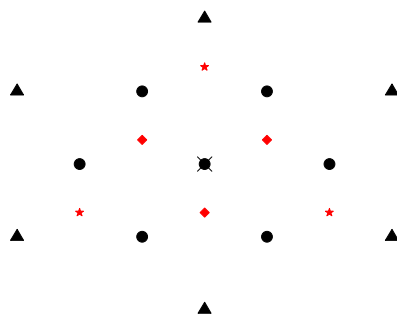


FIGURA 3.8: Átomos de Al incluidos en el cálculo para Al(111) on-top: átomo on-top y primeros vecinos (puntos) y segundos vecinos (triángulos) de la primera capa; primeros vecinos (rombos) y segundos vecinos (estrellas) de la segunda capa. El aspa marca la posición del He.

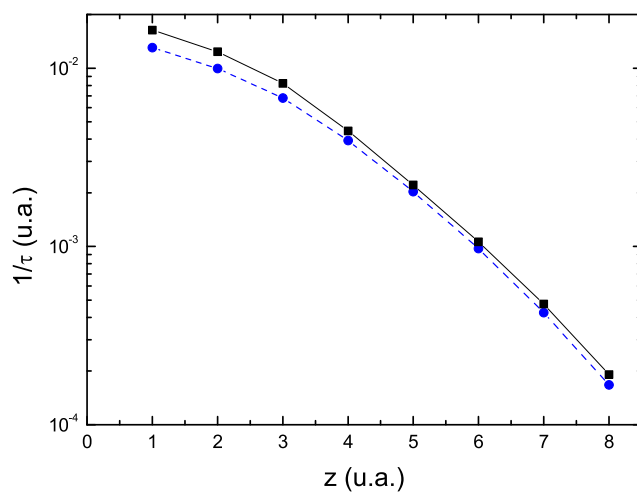


FIGURA 3.9: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111) para la posición center. Se muestra la tasa total (cuadrados, línea continua) y la tasa correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ (puntos, línea rayada).

3.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al

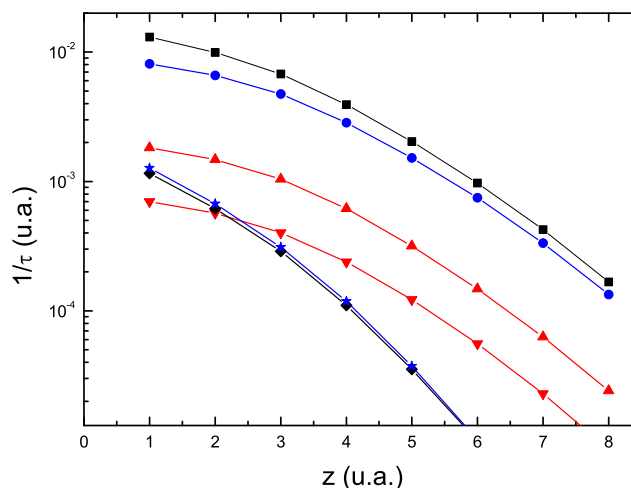


FIGURA 3.10: Contribución por vecinos a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111) en posición center. El resultado total (cuadrados) es la suma de: primeros (puntos), segundos (triángulos arriba) y terceros (triángulos abajo) vecinos en la primera capa de átomos y del átomo perpendicular al He (rombos) y primeros vecinos (estrellas) en la segunda capa de átomos. Otros átomos dan contribuciones despreciables.

Al(111) para la posición center incluyendo en el cálculo solo los términos $\vec{R} = \vec{R}'$, total y separada por contribuciones de átomos. En cuanto al número de átomos de Al que intervienen en el proceso Auger, existe una clara diferencia debido al cambio de simetría en el caso center, que cambia las distancias a las que se encuentran los distintos átomos. Para ilustrar esto, en la Fig.3.11 se muestran los átomos implicados. Por supuesto, la naturaleza del proceso Auger en este caso sigue siendo de múltiples átomos, 19, igual que en el caso anterior. Si nos fijamos en la Fig.3.10, podemos apreciar cómo el decaimiento con la distancia de las contribuciones de la primera capa de átomos es similar, siguiendo otra vez la tendencia de los solapes que mostrábamos en la Fig.3.4. Cabe señalar cómo el decaimiento de las contribuciones de la segunda capa de átomos es mayor que el anterior, ya que están 4.4202 u.a. , la distancia entre planos, más lejos que los de la primera capa. En este caso, ninguna contribución llega a saturar como

3 Neutralización de He^+ en Al

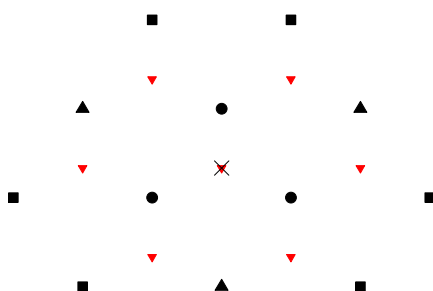


FIGURA 3.11: Átomos de Al incluidos en el cálculo para Al(111) center: primeros vecinos (puntos), segundos vecinos (triángulos arriba) y terceros vecinos (cuadrados) de la primera capa; átomo perpendicular al He y primeros vecinos (triángulos abajo). El aspa marca la posición del He.

ocurría para el átomo perpendicular al He en el caso on-top, ya que el He no llega a estar lo suficientemente cerca de ningún átomo de Al como para que esto ocurra. En términos absolutos, vemos que la contribución principal es la de los primeros vecinos de la primera capa, complementada con los segundos vecinos de esa misma capa. Todas las contribuciones de la segunda capa son pequeñas, ya que a la situación en el plano de los primeros vecinos de la misma se une que la distancia entre planos en la cara (111) de la red FCC es grande.

Las otras dos posiciones que hemos calculado, center2 y lado, se comportan de forma muy similar a las dos mostradas aquí, tanto en número de vecinos en el cálculo como en la influencia de los distintos términos en la suma de la Eq.(2.23), por la que no las mostramos con detalle al no aportar nueva información.

Modelo LCAO y modelo jellium

Vamos ahora a comparar nuestros resultados con los obtenidos con el modelo de jellium y a analizarlos en conjunto. En la Fig.3.12 está representada la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111) para las posiciones del He on-top, center y lado (Fig.3.5). No se representa la posición center2 debido a que su resultado, a pesar de ser posiciones no equivalentes, es prácticamente idéntico a la posición center, debido a que la diferencia entre ambas posiciones aparece en la segunda

3.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al

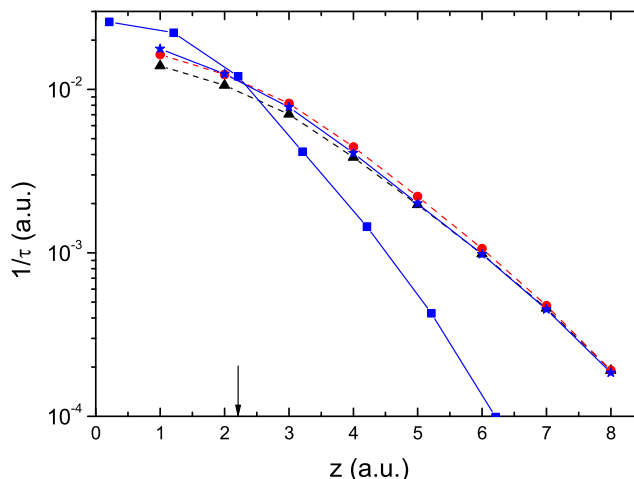


FIGURA 3.12: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111) para las posiciones: on-top (triángulos arriba, línea punteada), center (puntos, línea punteada) y lado (estrellas, línea continua). También se muestra la tasa Auger calculada con el modelo jellium (cuadrados, línea continua). El borde del jellium se señala con una flecha en el eje z .

capa, cuya aportación a la tasa Auger hemos visto que es muy pequeña, siendo idéntica la primera.

Podemos ver que la tasa Auger para las tres posiciones representadas es muy similar, con mínimas diferencias entre ellas para distancias cercanas a la superficie del metal y valores idénticos para distancias a partir de 7.0 u.a. , ya que a distancias grandes en z el cambio en la distancia paralela según la posición del He es poco importante: $d = \sqrt{d_z^2 + d_{\parallel}^2}$, $d_z \gg d_{\parallel} \Rightarrow d \approx d_z$, y las distintas posiciones tienden a ser equivalentes. Este efecto es posible debido al lento decaimiento del solape con la distancia. Si el solape disminuyera muy rápido, una pequeña variación en la distancia entre el He y un átomo de Al podría implicar variaciones considerables en la tasa Auger. El que las diferencias entre posiciones sean pequeñas se puede entender teniendo en cuenta que la cara (111) del Al es la más empaquetada de todas, por lo que el He no encuentra mucha diferencia entre acercarse al Al en una u otra posición. Además, el hecho de que todas las posiciones ofrezcan resultados similares entronca bien con que el aluminio

3 Neutralización de He^+ en Al

sea el metal tipo jellium por antonomasia: un cálculo que reproduzca la densidad electrónica media podría funcionar bien. Sin embargo, si comparamos las tasas Auger LCAO con la obtenida con el modelo de jellium vemos que son muy diferentes. Esto resulta sorprendente, ya que vimos en la Fig.3.2 que con ambos cálculos se obtiene una densidad electrónica muy similar para las superficies de Al sin perturbar. Las diferencias que se observan en la densidad electrónica no justifican unas diferencias tan grandes en las tasas de neutralización Auger. Entonces, la existencia de tanta discrepancia en las tasas Auger solo puede ser debida a la diferente forma en que ambos métodos describen la hibridización entre el He y el Al, las distintas formas de ortogonalización: el método OPW (Orthogonal Plane Waves) en el modelo jellium frente al método *Löwdin* en el modelo LCAO. En la figura se puede ver que para distancias grandes la diferencia entre ambos cálculos es de hasta un orden de magnitud, si bien finalmente no tiene mucha importancia debido a que las probabilidades de neutralización son muy pequeñas en estas distancias. La región importante, donde principalmente se produce la neutralización, es en torno al borde del jellium, para distancias menores de 4.0 u.a. aproximadamente. Es interesante observar cómo las curvas LCAO y jellium se cruzan en esta región, de forma que las diferencias entre ambas se ven compensadas. Trataremos este punto un poco más adelante, cuando hablemos de las probabilidades de supervivencia iónicas.

Por último, es importante señalar que los orbitales de core del Al: $1s$, $2s$ y $2p$ no juegan ningún papel en la neutralización del He^+ en Al. Realizamos nuestro cálculo eliminando dichos orbitales del mismo para el caso de Al(111) on-top y obtuvimos exactamente el mismo resultado que antes, por lo cual ni siquiera mostramos gráficamente las diferencias porque son inapreciables, se vería una única serie de puntos en la gráfica. Esto es de esperar observando los pequeños valores de los solapes de estos orbitales de core con el He, Fig.3.4, comparados con los solapes de los orbitales de valencia para distancias mayores que 1 u.a. Hay que recordar que los orbitales de core entran en el cálculo solo a través del proceso de ortogonalización, ya que, como ya comentamos con anterioridad, su contribución directa a la neutralización Auger está prohibida por conservación de la energía. La importancia de esto es muy alta computacionalmente hablando, porque nos permitiría pasar a operar con matrices 5×5 en lugar de 10×10 (ver Sec.2.3.1). En el caso del aluminio no es un cambio enorme, debido a su pequeño número de electrones, pero en el momento de tratar con metales más complejos,

puede resultar fundamental, como veremos en el capítulo siguiente.

3.2.4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110)

A continuación mostraremos los resultados para la tasa de neutralización Auger de He^+ en la cara (110) del aluminio. La cara (110) de una red FCC es menos densa, está menos empaquetada que la (111). Las distancias paralelas entre átomos de una misma capa son mayores para la (110) que para la (111), si bien la distancia entre planos es menor para la (110). Estas diferencias en la geometría de ambas caras cristalográficas podría originar comportamientos distintos en las tasas Auger en las distintas posiciones de He sobre el aluminio que estudiamos. En el caso de la cara (110), las posiciones del He de alta simetría que calculamos están representadas en la Fig.3.13. En este caso elegimos cinco posiciones del

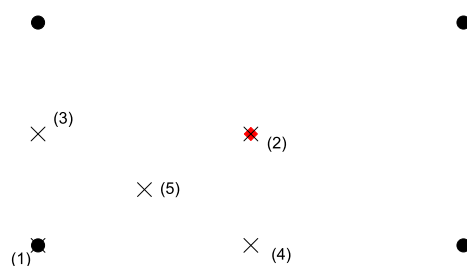


FIGURA 3.13: Posiciones de simetría del He^+ respecto a la celda unidad del Al(110) donde se calculan las tasas Auger. Puntos: átomos de Al de la Capa 1. Rombos: átomos de Al de la Capa 2. Cruces: posiciones de simetría del He^+ .

He respecto a la celda unidad: on-top, el He situado encima de un átomo de la primera capa, (1) en la figura; center, el He situado encima de un átomo de la segunda capa, (2) en la figura; lado corto, el He justo en mitad del lado corto de la celda unidad, (3) en la figura; lado largo, el He justo en mitad del lado largo de la celda unidad, (4) en la figura; diagonal, el He situado a un cuarto de la diagonal de distancia de un átomo de la primera capa, (5) en la figura. Hay que darse cuenta que por las simetrías de la red, con estas cinco posiciones

3 Neutralización de He^+ en Al

tenemos un barrido bueno de toda la celda. Al igual que hicimos para el caso de la neutralización de He^+ en Al(111), vamos a tratar con detalle los casos on-top y center en la cara (110), al ser los más distintos a priori: pasamos de tener el He justo encima de un átomo de Al de la primera capa a tener al He lo más alejado posible de átomos de la primera capa, en el centro geométrico de la celda unidad.

Al(110) on-top

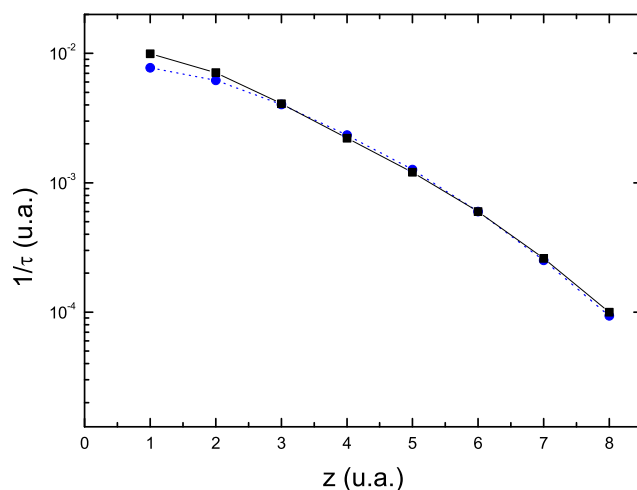


FIGURA 3.14: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110) para la posición on-top del He. Se muestra la tasa total (cuadrados, línea continua) y la tasa correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ (puntos, línea rayada).

En la Fig.3.14 mostramos la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110) para la posición on-top del He, junto con la tasa Auger correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ en la suma de la Eq.(2.23). Podríamos esperar que debido al cambio de simetría en la red, distancias y posiciones de los vecinos, la aportación relativa de los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ respecto a los $\vec{R} = \vec{R}'$ pudiera ser distinta a la que obtenemos en el caso Al(111) on-top. En la gráfica podemos apreciar que en este caso la diferencia para distancias pequeñas a la superficie es $\sim 20\%$, algo mayor que en el caso del Al(111) on-top. Para distancias mayores de 3.0 u.a. , la

diferencia entre las dos curvas es nula, exactamente igual que ocurría en el caso Al(111) on-top.

Para estudiar la aportación de los distintos átomos a la tasa Auger, en la Fig.3.15 representamos la tasa de neutralización Auger total junto con las contribuciones por vecinos para este caso. Lo primero que apreciamos es que el

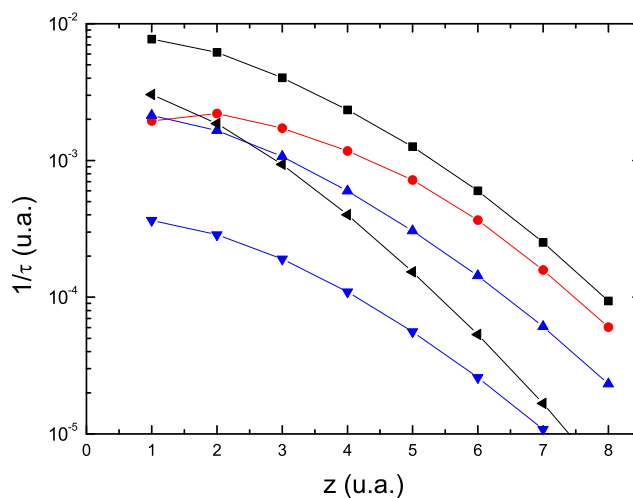


FIGURA 3.15: Contribución por vecinos a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110) en posición on-top. El resultado total (cuadrados) es la suma de: el átomo de Al on-top del He (puntos), sus primeros (triángulos arriba) y segundos vecinos (triángulos abajo) en la primera capa de átomos y sus primeros vecinos (rombos) en la segunda capa de átomos. Otros átomos dan contribuciones despreciables.

número de átomos implicados en el proceso Auger ha disminuido considerablemente. En la Fig.3.16 tenemos un esquema de dichos átomos. Como podemos ver, esta vez contribuyen 9 átomos de Al en lugar de 19, como en la (111). Esto se debe al hecho de que la cara (110) es más abierta, los átomos se encuentran a más distancia y su aportación disminuye rápidamente según te vas alejando del He en el plano. Así, vemos en la Fig.3.15 que, en contraste con lo que ocurría en Al(111) on-top, en este caso la contribución del átomo de Al on-top del He es la más importante a todas las distancias hasta situarse en torno a 1.0 *u.a.* de la superficie, donde la contribución de los primeros vecinos de la primera capa se iguala. Esto

3 Neutralización de He^+ en Al

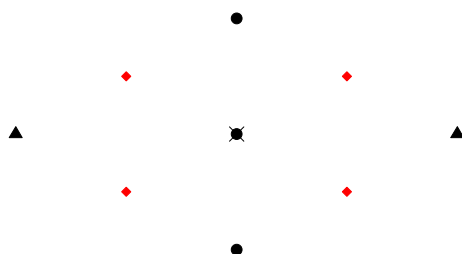


FIGURA 3.16: Átomos de Al incluidos en el cálculo para Al(111) on-top: átomo on-top y primeros vecinos (puntos) y segundos vecinos (triángulos) de la primera capa; primeros vecinos (rombos) de la segunda capa. El aspa marca la posición del He.

es debido a la simetría de la capa (110), ya que el número de coordinación de los primeros vecinos de la primera capa es 2, frente a 6 en la (111), mientras que la distancia paralela al He es la misma en ambos casos. Además, la contribución de los primeros vecinos de la segunda capa llega a ser la más importante muy cerca de la superficie, debido a su número de coordinación, 4, y a que la distancia entre planos en la capa (110) es 2.707 u.a. frente a 4.420 u.a. en la (111), donde esto no ocurría. Vemos que el comportamiento de las distintas contribuciones con la distancia vuelve a explicarse bien con la Fig.3.4. La contribución del átomo on-top satura cerca de la superficie, al ser el más cercano en distancia absoluta al He, como les ocurre a los solapes de los orbitales de valencia en distancias pequeñas, mientras que las contribuciones de los distintos vecinos decaen para todas las distancias al ser mayor su distancia absoluta al He. Podemos apreciar en este caso una diferencia de pendiente acusada entre las curvas de los vecinos de la primera y de la segunda capa, causada principalmente por la mayor distancia del He a ésta, lo que nos sitúa en una zona de solapes más pequeños. También pueden contribuir a esta diferencia algunos factores geométricos. La posición de los átomos en la red combinado con la forma y orientación de los orbitales puede dar lugar a distintos pesos relativos entre, principalmente, los orbitales $Al - 3p_z$ y $Al - 3s$ en su contribución a la tasa Auger, debido nuevamente al comportamiento de sus respectivos solapes con el He para cada una de esas posiciones.

Esta diferencia de pendientes se presenta también en el caso (111), si bien más levemente debido a la geometría más cerrada del mismo.

Al(110) center

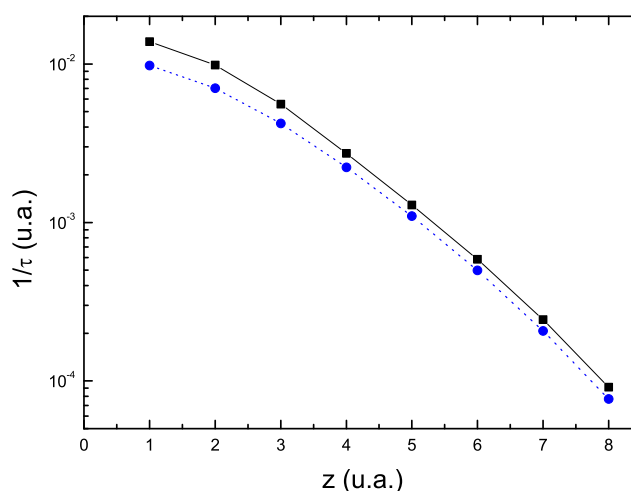


FIGURA 3.17: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110) para la posición center del He. Se muestra la tasa total (cuadrados, línea continua) y la tasa correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ (puntos, línea rayada).

Siguiendo el esquema habitual, en la Fig.3.17 mostramos la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110) para la posición center del He, junto con la tasa Auger correspondiente solo a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$. Podemos ver que la aportación de los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ es más importante aquí que en los casos tratados anteriormente, llegando a ser $\sim 30\%$ cerca de la superficie. También apreciamos que dicha aportación existe para todas las distancias, si bien disminuye su aportación relativa, al igual que ocurría para el caso center en Al(111).

En la Fig.3.18 podemos la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110) en posición center para los elementos $\vec{R} = \vec{R}'$ del cálculo separada por contribuciones de vecinos. Podemos ver los átomos que contribuyen a la tasa Auger en la Fig.3.19, un total de 11 átomos. Se observa de nuevo la disminución del número

3 Neutralización de He^+ en Al

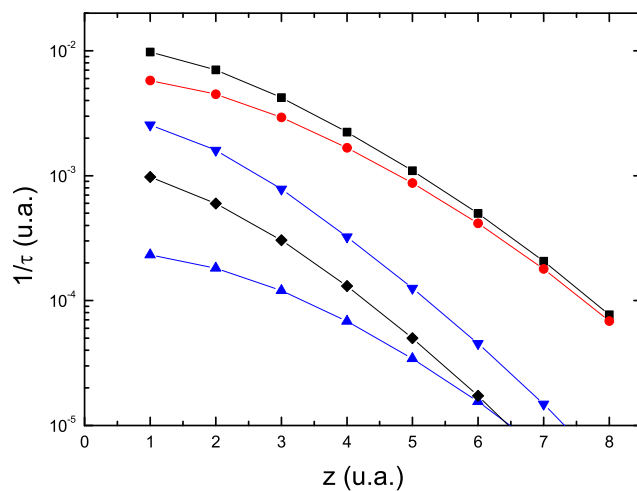


FIGURA 3.18: Contribución por vecinos a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110) en posición center. El resultado total (cuadrados) es la suma de: sus primeros (puntos) y segundos (triángulos arriba) vecinos en la primera capa de átomos y del átomo perpendicular al He (triángulos abajo) y primeros vecinos (rombos) en la segunda capa de átomos. Otros átomos dan contribuciones despreciables.

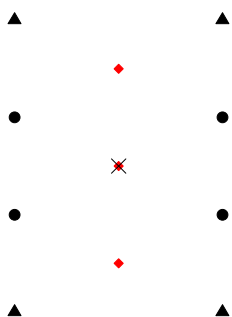


FIGURA 3.19: Átomos de Al incluidos en el cálculo para Al(111) center: primeros vecinos (puntos) y segundos vecinos (triángulos) de la primera capa; átomo perpendicular al He y primeros vecinos (rombos) de la segunda capa. El aspa marca la posición del He.

de átomos que contribuyen a la tasa Auger en comparación con el Al(111). En este caso, la mayor aportación a la tasa Auger viene dada en todas las distancias por los primeros vecinos de la primera capa, con un número de coordinación de 4. A continuación tenemos las aportaciones del átomo perpendicular al He y los primeros vecinos de la segunda capa, si bien disminuyen rápidamente con la distancia como comentamos en el apartado anterior. Por último, tenemos los segundos vecinos de la primera capa, que son 4, pero están ya tan lejos que apenas contribuyen, casi se podría decir que en el proceso de neutralización intervienen 7 átomos nada más.

Basándonos en todos los resultados obtenidos hasta ahora podemos concluir que la aportación relativa de los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ frente a la de los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ del cálculo es mayor cuanto más abierta es la cara cristalográfica y mayor es la distancia mínima del He a un átomo de Al, llegando a rondar el 30% como caso máximo. Por lo tanto, es una aportación que no puede ser despreciada en ningún caso.

En cuanto al número de átomos de Al que intervienen en la neutralización Auger, depende de las características geométricas de cada cara cristalográfica. Como regla general, intervendrán aquellos átomos de Al que se encuentren a menos de 9.0 *u.a.* de distancia del punto de la primera capa de átomos que es la proyección perpendicular del He en esa capa. Así, en la cara (110), al ser más abierta, intervendrán menos átomos en total que en la (111), si bien los átomos de la segunda capa pueden tener una aportación mayor, ya que la distancia entre capas de átomos es mucho más pequeña en la (110) (2.707 *u.a.*) que en la (111) (4.420 *u.a.*).

Modelo LCAO y modelo jellium

Vamos a comparar ahora los resultados obtenidos con nuestro modelo LCAO para la tasa Auger de He^+ en Al(110) con los resultados que se obtienen con el modelo de jellium. En la Fig.3.20 se representa dicha tasa Auger para las posiciones del He on-top y center, así como el resultado jellium. No hemos representado los resultados LCAO para las otras tres posiciones del He (lado corto, lado largo y diagonal) porque en los tres casos caen entre la on-top y la center, y la gráfica quedaría muy poco clara. En la figura podemos ver que la tasa Auger LCAO para las dos posiciones es la misma para largas distancias, al igual que en

3 Neutralización de He^+ en Al

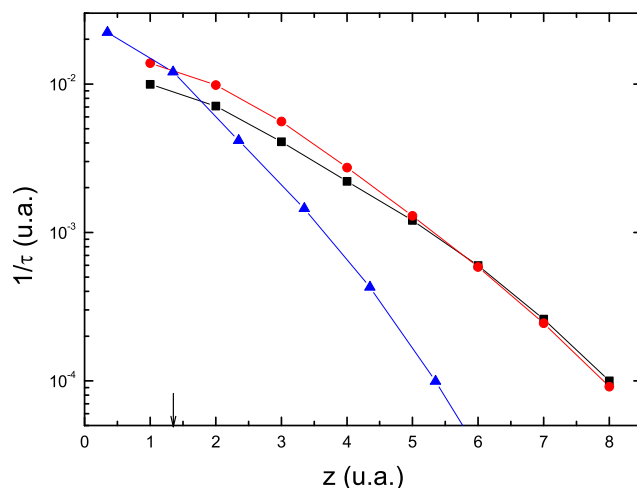


FIGURA 3.20: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(110) para las posiciones: on-top (cuadrados) y center (puntos). También se muestra la tasa Auger calculada con el modelo jellium (triángulos arriba). El borde del jellium se señala con una flecha en el eje z .

Al(111) y por las mismas razones: a largas distancias las diferencias de posición en el plano son pequeñas en comparación con la distancia perpendicular si el decaimiento del solape es pequeño (Sec.3.2.3). En cambio, a distancias cortas la posición center da una tasa Auger mayor, que puede explicarse volviendo a los solapes, Fig.3.4. En el caso de la posición on-top del He, el solape del mismo con el orbital $Al - 3p_z$ entra en juego para distancias pequeñas donde ya decae fuertemente, lo que hace que la tasa Auger sea menor, mientras que en el caso center siempre tenemos distancias He-Al mayores, donde dicho solape es más grande y más constante.

Si comparamos los resultados LCAO con el obtenido usando el modelo jellium, vemos que vuelven a ser muy diferentes, de la misma forma que ocurría en el caso de Al(111), Sec.3.2.3.

3.2.5 El nivel del He en la tasa de neutralización Auger

Como ya comentamos al principio de la Sec.3.2.2, para realizar nuestros cálculos tomamos un nivel de energía del $He - 1s$ constante. Es bien conocido que esta forma de proceder es una aproximación, ya que realmente el nivel del He varía según se acerca al metal debido a la interacción electrónica. A continuación intentaremos justificar la aproximación de nivel constante para nuestros cálculos.

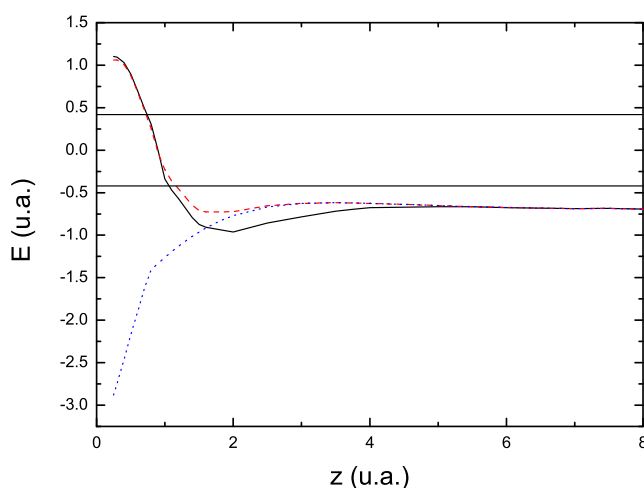


FIGURA 3.21: Niveles de energía (respecto al nivel de Fermi) de He^+ aproximándose a la superficie de Al(111) en posición on-top. Línea punteada: nivel diabático. Línea rayada: nivel adiabático debido a la interacción con los electrones profundos del Al. Línea continua: nivel adiabático debido a la interacción con todos los electrones del Al. Los límites de la banda de conducción están marcados por sendas líneas horizontales.

En la Fig.3.21 se muestran los niveles diabáticos y adiabáticos para He aproximándose a Al(111) en posición on-top. El nivel diabático está tomado de la Ref. (Wang *et al.*, 2001) y el adiabático se halla con el procedimiento de la Ref. (García *et al.*, 2003). Es este nivel adiabático el que nosotros necesitamos para calcular la tasa de neutralización Auger, ya que el proceso Auger se produce a energías pequeñas del ion, pudiendo asumir que éste se encuentra en reposo. A largas

3 Neutralización de He^+ en Al

distancias, el nivel está relativamente alto debido a la interacción imagen; a partir de 5.0 u.a. , aproximadamente, la interacción de hopping con los orbitales de valencia $3s$ y $3p$ del Al entra en escena, haciendo que el nivel baje en energía. Finalmente, para distancias menores de 2.0 u.a. , la interacción de hopping con los niveles profundos $2s$ y $2p$ del Al causa una promoción rápida del nivel $He - 1s$ como se ve en la figura.

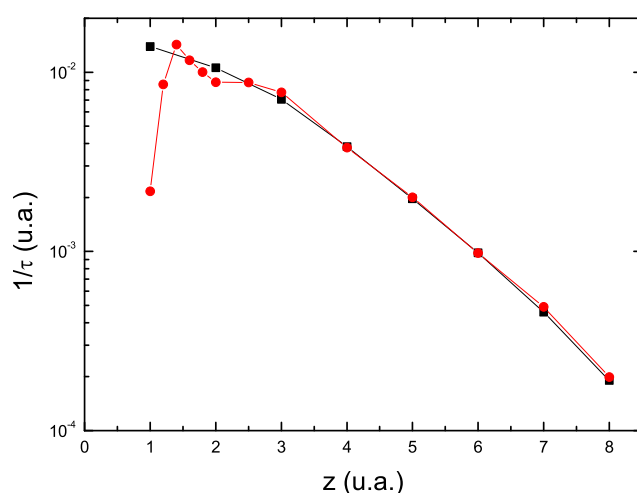


FIGURA 3.22: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111) usando el nivel adiabático completo de la Fig.3.21 (puntos) comparada con el cálculo en el que el nivel se aumenta sumando una cantidad constante de 2.0 eV (cuadrados).

En la Fig.3.22 comparamos la tasa Auger de He^+ en Al(111) calculada usando el nivel adiabático completo de la Fig.3.21 con el cálculo en el que el nivel está aumentado por una constante de $+2.0 \text{ eV}$. Podemos ver que el resultado es muy similar excepto para distancias muy cercanas a la superficie, donde el nivel cruza el límite inferior de la banda de conducción. Así, el cálculo de tasas de neutralización Auger suponiendo un nivel constante para el $He - 1s$ es una muy buena aproximación excepto cuando el He se acerca más de 1.4 u.a. a un átomo de Al, donde promociona debido a la interacción de hopping con los niveles profundos del Al, interacción solo apreciable para distancias interatómicas He-Al menores de $1.5 - 2.0 \text{ u.a.}$

3.3 Probabilidad de supervivencia iónica de He^+ en Al

Se puede ver fácilmente el porqué de la pequeña variación de la tasa de neutralización Auger cuando utilizamos el nivel adiabático completo de la Fig.3.21. Para ello debemos volver a la Eq.(2.23) y fijarnos en los límites de integración para la energía transferida ω . El nivel de energía del estado $1s$ del He respecto del vacío es $E_{a,vac} = -24.6 eV$; si tomamos el desplazamiento del nivel de energía del He como constante de $+2.0 eV$, tendremos $E_{a,vac} = -22.6 eV$, que respecto del nivel de Fermi será $E_{a,NF} = (-24.6 + 4.6)eV = -18.0 eV$, tomando la función de trabajo $\phi_{Al} = 4.6 eV$. Así, de las Eqs.(2.23) y (2.24), podemos ver directamente que $\omega_{min} = \epsilon_{fondo\ banda} - E_a = -8.5eV + 18.0eV = 9.5 eV$, donde el fondo de la banda lo marca nuestra densidad de estados, y $\omega_{max} = E_F - E_a = (0.0 + 18.0)eV = 18.0 eV$. Es fácil observar ahora que el efecto de tener un nivel atómico E_a más negativo que $-22.6 eV$ es desplazar el intervalo de integración de ω hacia arriba. El hecho de que no se produzca variación apreciable en la tasa de neutralización Auger se debe a que, dentro del desplazamiento que nos marca el nivel adiabático de la Fig.3.21, sigue estando incluida la energía de excitación del plasmón, uno de los principales canales de neutralización, y las correcciones son mínimas, se reducen a pequeños efectos de cola en la integración. Por el contrario, cuando el nivel empieza a hacerse menos negativo, para $z \lesssim 1.3 u.a.$, sí que estamos reduciendo el tamaño del intervalo de integración de ω , con lo que la tasa de neutralización Auger disminuye, sufriendo una caída drástica cuando dejamos fuera la energía de excitación correspondiente al plasmón.

3.3 Probabilidad de supervivencia iónica de He^+ en Al

En esta sección, vamos a usar las tasas de neutralización Auger calculadas hasta ahora para hallar las fracciones de iones que sobreviven a la neutralización para varios casos distintos. La fracción de iones supervivientes se calcula según

$$P^+ = \exp\left\{-\left(\frac{1}{v_{in}} + \frac{1}{v_{out}}\right) \int_{z_s}^{\infty} \frac{dz}{\tau(z)}\right\} \quad (3.2)$$

donde v_{in} and v_{out} son las velocidades perpendiculares para las trayectorias incidente y saliente y z_s es el punto de retorno del ion en la trayectoria. En la Fig.3.23 se muestran cálculos para de la probabilidad de supervivencia Auger de He^+ en las superficies de Al(111) y (110) para incidencia normal, como función

3 Neutralización de He^+ en Al

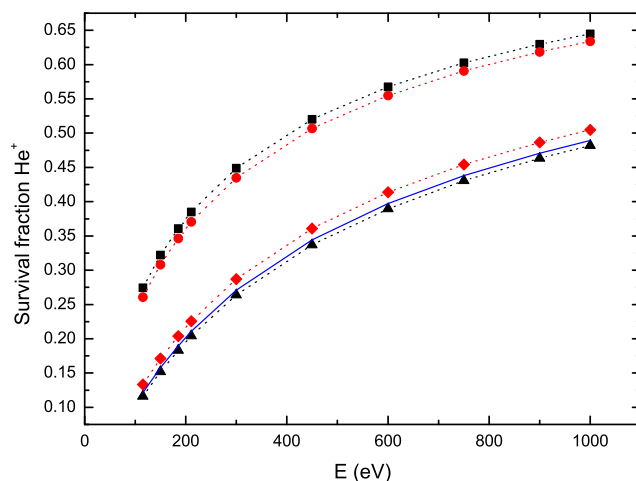


FIGURA 3.23: Fracción de He^+ superviviente en incidencia normal con ángulo de scattering de 180° frente a energía incidente. Superficie (110) usando tasas Auger LCAO (puntos, línea punteada) y tasa jellium (cuadrados, línea punteada), usando un nivel de $He - 1s$ independiente de la distancia. Lo mismo para la superficie (111) se muestra como línea continua y triángulos arriba, respectivamente. El resultado para (111) usando el nivel final adiabático de la Fig.3.21 se representa como rombos, línea punteada.

de la energía incidente. Suponemos que el He^+ hace scattering con un átomo de Al de la primera capa con un ángulo de scattering de 180° y, para simplificar, tomamos 1.0 u.a. como punto de retorno para todas las trayectorias. Lo primero que podemos apreciar es que los cálculos que se muestran en la figura usando la tasa Auger LCAO y jellium dan resultados muy similares para la fracción de supervivencia Auger en Al(111) y (110), a pesar de las diferencias vistas para dichas tasas en las Figs.3.12 y 3.20, respectivamente. Esto se explica, como comentamos brevemente en las secciones anteriores, por el cruce que se produce entre la tasa Auger LCAO y la jellium cerca del borde del jellium: la probabilidad de supervivencia de iones involucra una integral de la tasa Auger sobre toda la trayectoria del ion y parece que ambos modelos nos llevan a un "valor medio" de la tasa Auger en la región de distancias en torno a 2.0 u.a. , donde

3.3 Probabilidad de supervivencia iónica de He^+ en Al

es más probable que se produzca la neutralización Auger. Las diferencias en la probabilidad de supervivencia iónica calculada con ambos modelos deberían ser mayores para trayectorias con puntos de retorno más lejanos que 2.0 u.a. , solo posible a energías perpendiculares muy pequeñas, en experimentos de incidencia rasante. En estos experimentos, también las diferencias de la tasa Auger con la posición del He^+ respecto a la celda unidad influirían en las probabilidad de supervivencia iónica. En la Fig.3.23 también se muestra la probabilidad de supervivencia Auger obtenida teniendo en cuenta la variación del nivel de energía del $He - 1s$ y vemos que la influencia de dicha variación es despreciable, ya que solo afecta a una parte pequeña de toda la trayectoria del ion. Esta influencia también sería muy pequeña para el caso de incidencia rasante, donde el punto de máximo acercamiento a la superficie es siempre mayor que 1.5 u.a. (?).

Para terminar, vamos a comparar nuestras probabilidades de supervivencia iónica con experimentos para el caso de incidencia rasante de He^+ en Al(111). Dichos experimentos, realizados en París por el grupo de V.A. Esaulov, miden la fracción de iones de He^+ que sobreviven a la neutralización incidiendo con un ángulo de 3.5° sobre una superficie limpia de Al(111), con un ángulo azimutal cualquiera, para energías del He^+ entre 0.5 keV y 4.0 keV (Kravchuk *et al.*, 2005). Para hallar la fracción de supervivencia Auger teórica usaremos ahora la expresión

$$P^+ = \exp\left\{-2.0 \int_{z_s}^{\infty} \frac{dz}{\tau(z)}\right\} \quad (3.3)$$

ya que suponemos nuestro ion en reposo para cada punto de la trayectoria rasante. Supondremos dicha trayectoria hiperbólica, con un parámetro a de máximo acercamiento y otro b de apertura de la trayectoria, de forma que $z^2 = a^2 + (bt)^2$ siendo z la coordenada perpendicular del ion y t el tiempo. El ion, al seguir su trayectoria hiperbólica, para cada z se encontrará en una posición distinta respecto a la celda unidad. Por simplicidad, vamos a suponer que en el plano de la superficie Al(111), el ion sigue una recta formada por las alturas de los triángulos que forman la primera capa de átomos en dicha superficie. Esto no supone una aproximación drástica, ya que al formar la superficie de Al(111) una red muy empaquetada, las diferencias entre unas direcciones y otras son mínimas, ver Fig.3.12. Así, para cada posición z de la trayectoria, calcularemos la posición del ion en la recta que comentamos arriba y usaremos los valores de la tasa Auger LCAO que conocemos para ese z (on-top, center, etc.) para, inter-

3 Neutralización de He^+ en Al

polando, obtener un valor de la tasa Auger para la posición (x, y, z) del ion. Este valor será el que introduciremos en la Eq.(3.3). Los valores de a y b que necesitamos para construir la hipérbola son los valores medios de los mismos obtenidos de trayectorias simuladas por dinámica molecular. En la Fig.3.24 se muestran los

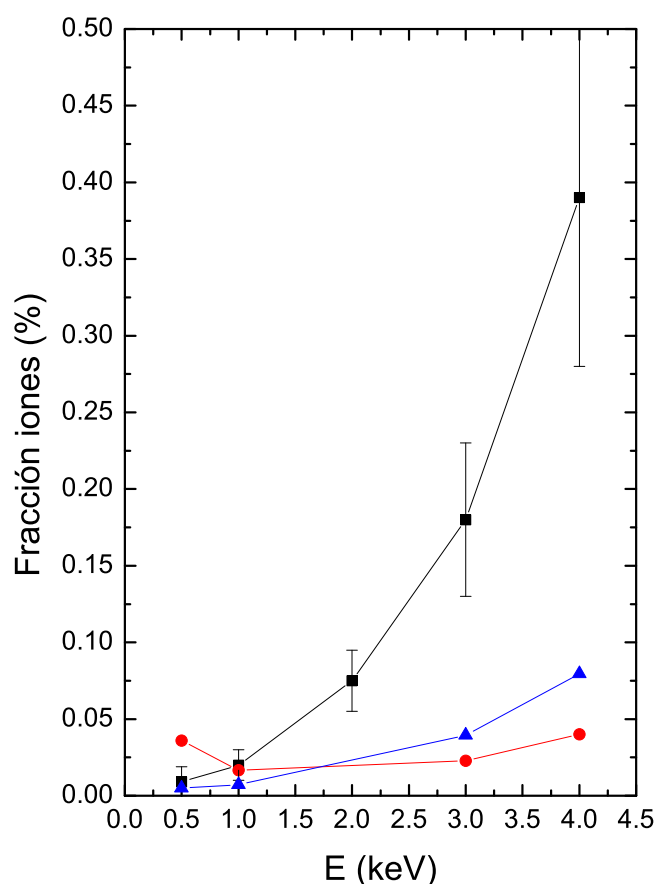


FIGURA 3.24: Fracción de iones supervivientes de He^+ en Al(111) en incidencia rasante. Se comparan los resultados obtenidos con la tasa Auger del modelo LCAO (triángulos arriba) y jellium (puntos) con los experimentos de la Ref. (?) (cuadrados).

resultados obtenidos teóricamente para la probabilidad de supervivencia Auger de He^+ en Al(111) usando la tasa Auger LCAO y jellium en función de la energía del He^+ , junto con los resultados experimentales en dicho caso, obtenidos de (Kravchuk *et al.*, 2005). Se puede observar que la diferencia entre los resultados

usando el modelo LCAO y el modelo jellium no son enormes, aunque ya no es tan insignificante como en el caso de incidencia perpendicular. Como comentamos antes, aquí empiezan a tener importancia las diferentes tasas Auger del modelo LCAO para cada posición del He^+ respecto a la celda unidad. Además, para energías pequeñas, 0.5 keV y 1.0 keV , los puntos de retorno de las trayectorias son 2.08 u.a. y 1.72 u.a. , respectivamente, por lo que la integral de la tasa Auger sobre la trayectoria ya no es similar para el modelo LCAO y el jellium, de ahí las distintas fracciones iónicas obtenidas para cada caso. De cualquier forma, también podemos apreciar que ninguno de los dos modelos reproduce demasiado bien los experimentos a energías altas. Creemos que esto se debe a la existencia de procesos de reionización Auger, átomos de He que después de ser neutralizados vuelven a ionizarse, ya que son procesos que necesitan cierta cantidad de energía para comenzar a producirse, lo que concuerda con la escalada de los resultados experimentales para la fracción iónica. Trataremos este punto de nuevo más adelante.

3.4 Conclusiones

En este capítulo hemos aplicado el modelo LCAO para el cálculo de tasas de neutralización Auger para el caso de He^+ en Al. Elegimos este caso particular por ser el Al el metal tipo jellium por excelencia, por lo que la comparación de resultados obtenidos por ambos modelos puede ser una buena piedra de toque para nuestra teoría LCAO.

Calculamos tasas de neutralización Auger de He^+ en Al para las caras cristalográficas (111), (100) y (110) en función de la distancia del ion a la superficie del metal. Las diferencias entre las tasas Auger para distintas posiciones laterales del He^+ respecto a la superficie del metal nos permiten mostrar fenómenos de corrugación en los procesos Auger por primera vez.

Analizando las tasas de neutralización Auger de He^+ en Al, observamos que la neutralización Auger es un proceso en el que intervienen múltiples átomos del metal, si bien la importancia relativa de la contribución de cada uno de ellos disminuye rápidamente con su distancia lateral al ion.

Mostramos que las tasas de neutralización Auger dependen cualitativamente de las integrales de solape entre orbitales implicados en el cálculo, por lo que es

3 Neutralización de He^+ en Al

suficiente con introducir los orbitales de valencia en nuestro modelo para obtener resultados concretos.

Justificamos la validez de asumir el nivel de energía del orbital $He - 1s$ como constante para los procesos de neutralización Auger que nos interesan, ya que las diferencias introduciendo un nivel de energía más realista son mínimas.

Comparando resultados para las tasas de neutralización Auger de He^+ en Al obtenidos con el modelo de jellium y con el modelo LCAO, hemos visto que existen diferencias notables entre ambos, sobre todo en el decaimiento de las tasas Auger con la distancia del ion a la superficie metálica. Sin embargo, aplicando ambas tasas Auger para la obtención de la fracción de iones He que sobrevive a la neutralización en Al, obtenemos resultados muy parecidos, debido a un efecto de compensación entre el comportamiento de ambas tasas Auger a largas y cortas distancias.

Al comparar nuestros resultados teóricos para la fracción iónica de He en Al con los resultados obtenidos experimentalmente, en experimentos de incidencia rasante, conseguimos un ajuste aceptable que empeora cuanto más alta es la energía de los iones incidentes. Creemos que esto es debido a la entrada en escena de procesos de reionización de He neutro.

En conclusión, la aplicación del modelo LCAO al sistema de $He^+ - Al$ ofrece resultados coherentes con los experimentos y ofrecen la posibilidad de analizar propiedades de la neutralización Auger que no podían ser descritas anteriormente, por lo que creemos que el modelo LCAO es muy válido para describir este tipo de procesos.

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

En este capítulo vamos a continuar mostrando los resultados obtenidos de aplicar nuestro modelo LCAO para cálculos de tasas de neutralización Auger de iones en metales. En este caso, vamos a tratar la neutralización de He^+ en plata (Ag).

Las razones esgrimidas en el capítulo anterior para la elección como sistema a estudiar de He^+ en aluminio siguen siendo válidas en este caso. Hay amplios trabajos experimentales (Monreal *et al.*, 2003; Wethekam *et al.*, 2003; Bandurín *et al.*, 2004b,a) que obtienen información de la tasa de neutralización Auger midiendo la fracción de supervivencia de iones He^+ dispersados en distintas caras cristalográficas de la plata, lo que nos servirá para contrastar nuestros resultados teóricos, como veremos en las últimas secciones de este capítulo. Asimismo, también en el caso de plata el nivel de energía del estado fundamental del He es tal que la neutralización del ion sólo puede producirse mediante un proceso Auger, nunca mediante un proceso resonante. Sin embargo, con la elección de la plata como metal neutralizante sí damos un salto cualitativo en el uso de nuestro modelo LCAO. Pasamos ahora a tratar con un metal con 47 electrones por átomo, con una estructura electrónica bastante más compleja que en el caso del aluminio, en la que ya aparecen orbitales tipo d . En concreto, en el caso de la plata, la banda $4d$ se encuentra cerca del nivel de Fermi, por lo que la importancia de estos electrones d en procesos de neutralización Auger o de desexcitación de átomos metaestables ha de ser considerable, como ya se ha mostrado experimentalmente en (Hagstrum y Becker, 1967; Canepa *et al.*, 1992; Pasquali *et al.*, 2003). Sin embargo, desde un punto de vista teórico, la aportación de los electrones d siempre ha sido despreciada (Naerman *et al.*, 1990, 1991), ya que el tratamiento del problema según un modelo de jellium no permite su incorporación. Asimismo, medidas precisas efectuadas recientemente de la pequeña fracción iónica de He^+ superviviente cuando colisiona con distintos tipos de plata para ángulos ras-

antes han mostrado grandes diferencias en dicha fracción dependiendo de la cara cristalográfica (Bandurin *et al.*, 2004a) y de la orientación azimutal del haz respecto a la superficie (Bandurin *et al.*, 2004b). Este tipo de propiedades tampoco pueden ser descritas por un esquema jellium. Con nuestro modelo LCAO, intentaremos añadir los electrones d de la plata al cálculo teórico para tener en cuenta su contribución y explicar la dependencia de los resultados con la cara cristalográfica y la orientación azimutal. Por último, de cara a la aplicación de nuestro modelo, cabe decir que la plata nos resulta un metal propicio a priori, ya que sus propiedades dieléctricas muestran un comportamiento muy similar al del modelo de electrones libres, con plasmones de volumen y superficie bien definidos, por lo que esperamos que el tratamiento de los fenómenos colectivos a nivel jellium que realizamos en nuestro modelo sea suficientemente correcto.

4.1 Elementos del modelo teórico

En esta sección vamos a hacer un breve estudio de los distintos elementos que aparecen en la expresión final para el cálculo de la tasa de neutralización Auger, Eq.(2.23), siguiendo el mismo esquema utilizado en el Capítulo 3 para el caso de He^+ en aluminio. Al igual que en éste caso, elegiremos distintas posiciones laterales, en el plano de la superficie, con cierta simetría respecto a las posiciones de los átomos de la red y calcularemos la tasa de neutralización Auger para cada caso variando la posición del He^+ en la coordenada perpendicular entre $R_z = -2.0 \text{ u.a.}$ y $R_z = 8.0 \text{ u.a.}$, con $\Delta R_z = 1.0 \text{ u.a.}$.

En primer lugar vamos a considerar el nivel de energía del He^+ en la aplicación de nuestro modelo en el caso de Ag. Basándonos en el estudio realizado en el caso del Al, Sec. 3.2.5, en el que mostramos que la variación del nivel de energía del He^+ no afectaba a los resultados para la tasa de neutralización Auger, para el caso de Ag mantendremos el nivel de energía del He como constante para todas las distancias del mismo a la superficie de Ag, siendo este nivel constante $E_{He-1s} = (-24.6 + 2.0) \text{ eV} = -22.6 \text{ eV}$ respecto del vacío, que se obtiene de sumar al nivel atómico del $He - 1s$ para $z \rightarrow \infty$ una constante de 2.0 eV que, como ya se dijo, se considera un valor universal para el He^+ acercándose a una gran variedad de superficies metálicas (Hagstrum, 1954b).

4.1.1 Elementos de matriz en la base LCAO

Al igual que en el caso de neutralización de He^+ en aluminio, para el caso de He^+ en plata nuestros orbitales atómicos localizados en los átomos de la red cristalina $\psi_v(\vec{r} - \vec{R})$, se obtienen de cálculos Hartree-Fock para átomos de plata y helio (Huzinaga, 1965). Están contruidos como producto de una parte radial, desarrollada como una suma de gaussianas, y el armónico esférico correspondiente al tipo de orbital atómico en cuestión (s, p_i, \dots), Eq.(2.26).

Ahora, para obtener los elementos de matriz ortogonales que aparecen en la Eq.2.23 seguiremos de nuevo el esquema descrito en la Sección 2.3.1. Para ello, lo primero es obtener nuestro conjunto de orbitales atómicos no ortogonales en forma de gaussianas, Eq.(2.26). En el caso anterior de He y Al, lo que hicimos fue coger todos los orbitales del Al ocupados o semioocupados, así como el orbital 1s del helio. Esto nos llevaba a calcular una matriz de potenciales entre orbitales no ortogonales 10×10 y seguir operando con matrices de este tamaño. En el caso de He^+ y Ag, si quisiéramos seguir un esquema análogo incluyendo todos los orbitales ocupados y semioocupados de la plata y el 1s del helio, tendríamos que calcular una matriz 25×25 de potenciales no ortogonales y continuar operando con matrices de este tamaño, lo cual provocaría que el tiempo de cálculo aumentara enormemente, haciendo inviable, temporalmente hablando, calcular muchas posiciones de simetría distintas para varios valores de la distancia perpendicular del He a la superficie de Ag. Para evitar esta situación vamos a intentar eliminar del cálculo aquellos orbitales de la plata que no influyen en el mismo.

En el caso del aluminio vimos de forma práctica, al eliminarlos del cálculo, que los orbitales de core $1s, 2s$ y $2p$ no influían en absoluto en el cálculo de la tasa de neutralización Auger, Sec. 3.2.3. Este era un efecto que podíamos prever si tenemos en cuenta el pequeño solape de estos orbitales con el 1s del helio, ya que los potenciales ortogonales de la Eq.(2.17) dependen fuertemente del solape debido a la ortogonalización, Eq.(2.25). Se puede mostrar esta dependencia de una forma sencilla. Vamos a suponer que solo tenemos un orbital atómico por cada átomo del metal $|\psi_M\rangle$ y que $|\psi_a\rangle$ es el orbital 1s del helio. Calculamos los orbitales Löwdin's $|\varphi_M\rangle$ y $|\varphi_a\rangle$ a orden 1 en S_{Ma} haciendo

$$\begin{aligned} |\varphi_M\rangle &\sim |\psi_M\rangle - \frac{1}{2}S_{Ma}|\psi_a\rangle \\ |\varphi_a\rangle &\sim |\psi_a\rangle - \frac{1}{2}S_{Ma}|\psi_M\rangle, \end{aligned} \tag{4.1}$$

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

siendo $S_{Ma} \equiv \langle \psi_M | \psi_a \rangle$ la integral de solape entre los dos orbitales. De esta forma podemos aproximar la Eq.(2.17) escribiéndola

$$V_M(\vec{q}_{\parallel}, z) \sim \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \{ \langle \psi_a(\vec{r}' - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}'} e^{-q_{\parallel}|z-z'|} | \psi_M(\vec{r}' - \vec{R}) \rangle - \frac{1}{2} S_{Ma} [\langle \psi_a(\vec{r}' - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}'} e^{-q_{\parallel}|z-z'|} | \psi_a(\vec{r}' - \vec{R}_a) \rangle + \langle \psi_M(\vec{r}' - \vec{R}) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}'} e^{-q_{\parallel}|z-z'|} | \psi_M(\vec{r}' - \vec{R}) \rangle] \}. \quad (4.2)$$

En esta ecuación, si suponemos que $|\psi_a\rangle$ es mucho más localizado que $|\psi_M\rangle$ podemos aproximar su primer término

$$\langle \psi_a(\vec{r}' - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}'} e^{-q_{\parallel}|z-z'|} | \psi_M(\vec{r}' - \vec{R}) \rangle \sim e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_a} e^{-q_{\parallel}|z-z_a|} \times S_{Ma}. \quad (4.3)$$

De esta forma todo el potencial ortogonal es directamente proporcional a la integral de solape si $S_{Ma} \neq 0$, ya que la Eq.(4.4) no es correcta si $S_{Ma} = 0$. La aproximación de dicha ecuación también empeora para valores altos de q_{\parallel} ya que en este caso el término $e^{-q_{\parallel}|z-z'|}$ varía fuertemente.

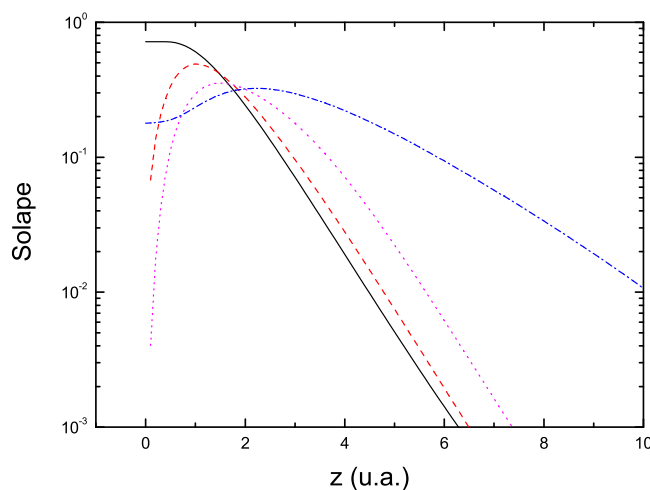


FIGURA 4.1: Solape entre el orbital $\text{He} - 1s$ y los orbitales de Ag: $4s$ (línea continua), $4p_z$ (línea rayada), $4d_{3z^2-r^2}$ (línea punteada) y $5s$ (línea punto-rama).

En la Fig.4.1 mostramos la integral de solape entre el orbital 1s del He y los orbitales $4s$, $4p_z$, $4d_{3z^2-r^2}$ y $5s$ de Ag. Podemos apreciar que estos solapes tienen

un valor apreciable para distancias pequeñas, si bien luego en el caso de los orbitales $4s$ y $4p_z$ el decaimiento con la distancia es mucho mayor que en el caso del $4d_{3z^2-r^2}$ y, sobre todo, del $5s$. Los solapes con los orbitales de las capas más profundas es ya mucho menor. Basándonos en esto, y en que los orbitales de core de Ag (capas 1, 2 y 3) se encuentran, en energías, tanto o más profundos que los del Al (capas 1 y 2), incorporaremos a nuestro cálculo los orbitales $4s$, $4p$, $4d$ y $5s$ de Ag y el $1s$ del He, con lo cual trabajaremos con matrices 11×11 , mucho más asequible computacionalmente.

Ahora para el cálculo de la matriz $V_{\mu\nu}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$ de la Eq.(2.27) aparecerán integrales más complejas que en el caso del Al, ya que las integrales definidas en las Eqs.(2.30) y (2.31) podrán ser de hasta orden 4 en la parte polinómica. Los detalles de esta integración están descritos en el Apéndice B. Además, hay que recordar que no todos los orbitales incluidos en el cálculo son susceptibles de neutralizar al He^+ debido a la conservación de la energía. Sólo los electrones de Ag con energías mayores que el nivel atómico del He pueden hacerlo, el resto influyen en el cálculo a través de la ortogonalización. En este caso serán los electrones $4d$ y $5s$ los que cumplen dicha condición, de ahí la importancia de incluirlos en un modelo teórico que pretenda describir el proceso de interacción entre He y Ag. Así, los elementos de la matriz $\bar{V}_{Ort}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$, Eq.(2.28), que entran en la Eq.(2.23) a través de los sumatorios en α y α' , serán aquellos que corresponden a $\mu = 1s_{He}$ y $\nu = 5s, 4d$.

Volviendo a la Fig.4.1 en que mostramos los solapes, podemos apreciar que el solape del He con los orbitales $5s$ y $4d_{3z^2-r^2}$ de la Ag es similar para distancias de entre 1 y 2 u.a. y que el solape con el orbital $5s$ es aproximadamente 3 veces mayor que con el orbital $4d_{3z^2-r^2}$ a 4 u.a. de distancia, debido al menor decaimiento con la distancia del orbital $5s$ al ser un orbital más deslocalizado. Esto nos puede empezar a dar una idea de la importancia de los electrones d para la tasa de neutralización Auger, sobre todo para distancias cercanas del He a la superficie de Ag, donde parece que serán los más importantes a la hora de calcularla, siendo los electrones s los principales a distancias más grandes. Para contrastar esta idea un poco más, vamos a examinar los potenciales ortogonales. En las Figs.4.2 y 4.3 aparecen los potenciales $V_{\alpha\alpha}$ definidos por la Eq.(2.17) como función de la distancia z a la primera capa de átomos, para He situado justo encima del átomo de Ag en $\vec{R} = 0$ y para los casos a) $z_a = 4$ u.a. y b) $z_a = 1$ u.a.. En la Fig.4.2 $q_{\parallel} = 0.1$ u.a. mientras que en la Fig.4.3 $q_{\parallel} = 0.6$ u.a. Éstos son valo-

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

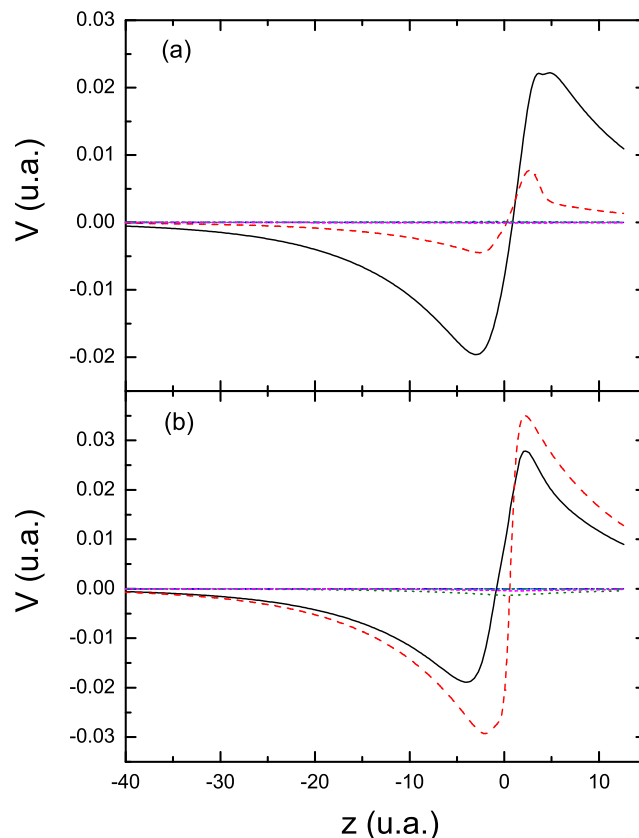


FIGURA 4.2: Potenciales definidos por la Eq.(2.17) como función de la distancia a la primera capa de átomos, para He encima del átomo de Ag situado en $\vec{R} = 0$ y $q_{\parallel} = 0.1 \text{ u.a.}$, para: a) $z_a = 4 \text{ u.a.}$ b) $z_a = 1 \text{ u.a.}$. Línea continua $\alpha = 5s$; línea rayada $\alpha = 4d_{3z^2-r^2}$; línea punteada $\alpha = 4d_{x^2-y^2}$.

res típicos para el momento transferido q_{\parallel} para distancias grandes y pequeñas, respectivamente, entre el átomo de He y la superficie de Ag. El factor exponencial $e^{-q_{\parallel}|z-z'|}$ que aparece en los elementos de matriz de la Eq.(2.17) actúa como corte en el espacio de momentos. Para distancias grandes sólo valores de q_{\parallel} pequeños contribuyen apreciablemente a la tasa Auger y para distancias pequeñas, sólo lo hacen valores grandes de q_{\parallel} . Podemos ver que los potenciales $V_{\alpha a}(z)$ son de tipo dipolar. En la Fig.4.2, correspondiente a un q_{\parallel} pequeño, los potenciales $V_{\alpha a}(q_{\parallel}, z)$ siguen un comportamiento similar al de los potenciales de un dipolo

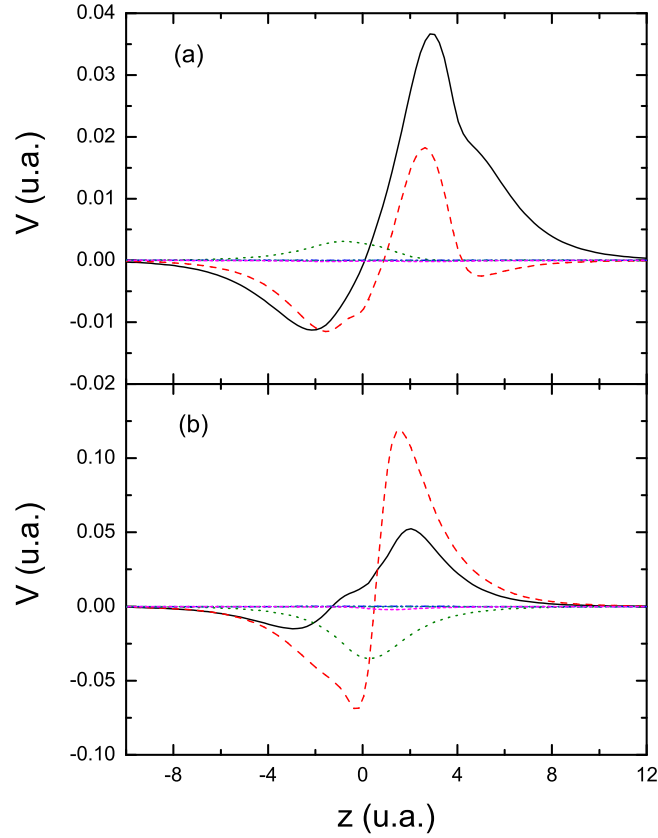


FIGURA 4.3: Potenciales definidos por la Eq.(2.17) como función de la distancia a la primera capa de átomos, para He encima del átomo de Ag situado en $\vec{R} = 0$ y $q_{\parallel} = 0.6 \text{ u.a.}$, para: a) $z_a = 4 \text{ u.a.}$ b) $z_a = 1 \text{ u.a.}$. Línea continua $\alpha = 5s$; línea rayada $\alpha = 4d_{3z^2-r^2}$; línea punteada $\alpha = 4d_{x^2-y^2}$; línea punto-rama $\alpha = 4d_{xz}$.

perpendicular a la superficie, con un momento dipolar proporcional a la integral de solape, como comentamos antes. En este caso sólo los potenciales del 5s y el $4d_{3z^2-r^2}$ son importantes, siendo el resto despreciablemente pequeños. En cambio, en la Fig.4.3, q_{\parallel} es del orden de q_F y la proporcionalidad entre el momento dipolar y la integral de solape no es tan buena como en el caso anterior, como era esperable. Hay que señalar que en el caso de cortas distancias de la Fig.4.3(b), el potencial correspondiente al orbital $4d_{3z^2-r^2}$ es bastante más grande que el del 5s y que incluso el potencial del orbital $4d_{x^2-y^2}$ no es despreciable en este caso. Esto

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

nos conduce de nuevo a la idea de que los electrones d van a jugar un papel importante en la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag a distancias menores de 2 o 3 u.a.

Por último, en cuanto a los valores que manejamos para realizar las integra- ciones presentes en el cálculo, hay que decir que son iguales que en el caso del aluminio, tomando 20 puntos para q_{\parallel} y 300 puntos para la coordenada perpen- dicular z . Todos los detalles del cálculo se encuentran en el Apéndice C.

4.1.2 La función respuesta de Ag

Como ya hemos venido comentando a lo largo de este trabajo, en nuestro mo- delo LCAO incorporamos un tratamiento jellium para la función respuesta de superficie $\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z_1, z_2)$, debido a la dificultad de realizar un tratamiento LCAO de la misma, Sec. 2.3.2.

En el caso concreto de la plata, solo se ha calculado la función respuesta de superficie sumando a vectores de la red recíproca en el límite cuasiestático para diferentes caras cristalográficas (Ishida y Liebsch, 2002). También se han prop- uesto modelos simplificados en los que las bandas d llenas por una red fija de dipolos puntuales mientras que los electrones sp se tratan dentro del modelo de jellium (Bastidas *et al.*, 2001; Tarriba y Mochán, 1992). Estos modelos se han uti- lizado para calcular las relaciones de dispersión de los plasmones de superficie y el comportamiento de los estados imagen en distintas caras de Ag (Bastidas *et al.*, 2001; Tarriba y Mochán, 1992; García-Lekue *et al.*, 2003).

En nuestro caso es necesario calcular χ para muchos valores de energía de ex- citación ω y de momento transferido q_{\parallel} (entre $0 < \omega < 0.7$ u.a. y $0 \leq q_{\parallel} \lesssim 1.5$ u.a.) por lo que mantendremos nuestro tratamiento jellium al igual que ya hici- mos para el caso del Al. Para el caso de la Ag realizaremos unas pequeñas modificaciones para tener en cuenta que tanto un electrón s como un electrón d puede ser excitado durante la neutralización Auger. Para hacer esto definimos unas magnitudes efectivas en función de la energía de excitación ω basadas en la información que se obtiene de la propiedades ópticas de la Ag. Los resul- tados experimentales de la Ref. (Johnson y Christy, 1972) nos dan el número de electrones por átomo de Ag que se excitan para una frecuencia ω . Con este número definimos una densidad electrónica efectiva $n_{eff}(\omega)$ y un $r_s(\omega)$ efectivo que cumple que $r_s(\omega) = [\frac{3}{4\pi n_{eff}(\omega)}]^{1/3}$. Así, calcularemos nuestra χ en el modelo

de jellium con ese r_s efectivo, siguiendo el esquema que ya comentamos en la teoría, Sec. 2.3.2.

4.1.3 La densidad de estados de Ag

Al igual que en el caso del Al, las densidades de estados de la Ag fueron calculadas con métodos de primeros principios usando el código FIREBALL (Jelinek *et al.*, 2005). En este caso sólo necesitamos las de las caras que trataremos a lo largo de las siguientes secciones, la (111) y la (110). En ambos casos se calcularon para superficies sin perturbar y sin reconstruir.

En la Fig.4.4 se muestran las densidades de estados $\rho_{\alpha\vec{R};\alpha'\vec{R}'}(\epsilon)$ para el caso $\vec{R} = \vec{R}'$ y $\alpha = \alpha' = \{5s, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{xy}, 4d_{x^2-y^2}, 4d_{3z^2-r^2}\}$, para la primera y segunda capa de átomos de plata de la superficie (110). Mostramos estas densidades de estados por ser las que más sentido físico tienen, pero también están calculados todos los casos en $\vec{R}, \vec{R}', \alpha$ y α' . Se aprecia en las figuras que las densidades de estados de los electrones $4d$ son bastante mayores que la del $5s$, lo cual es lógico ya que la banda $4d$ está llena y, por lo tanto, tiene más carga. Esto nos da una idea directa de la importante influencia que deben tener los electrones d en la tasa de neutralización Auger en distancias donde la alta localización de estos estados permita la neutralización.

Al igual que en el caso de Al, todas las densidades de estado de Ag fueron calculadas por José Manuel Blanco, en el departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de la U.A.M.

4.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

A lo largo de esta sección presentaremos los resultados obtenidos con nuestro modelo LCAO para tasas de neutralización Auger de He^+ sobre superficies de Ag, para las caras cristalográficas (111) y (110). Analizaremos los elementos que intervienen en el cálculo de dichas tasas para explicar las diferencias existentes entre ellas según variemos la geometría del caso analizado y para mostrar cuantitativamente la importancia de algunos aspectos físicos del cálculo, como la hibridización entre el átomo y el metal. Dada la importancia de la geometría de la red, recordaremos en este momento que la Ag es un metal que cristaliza for-

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

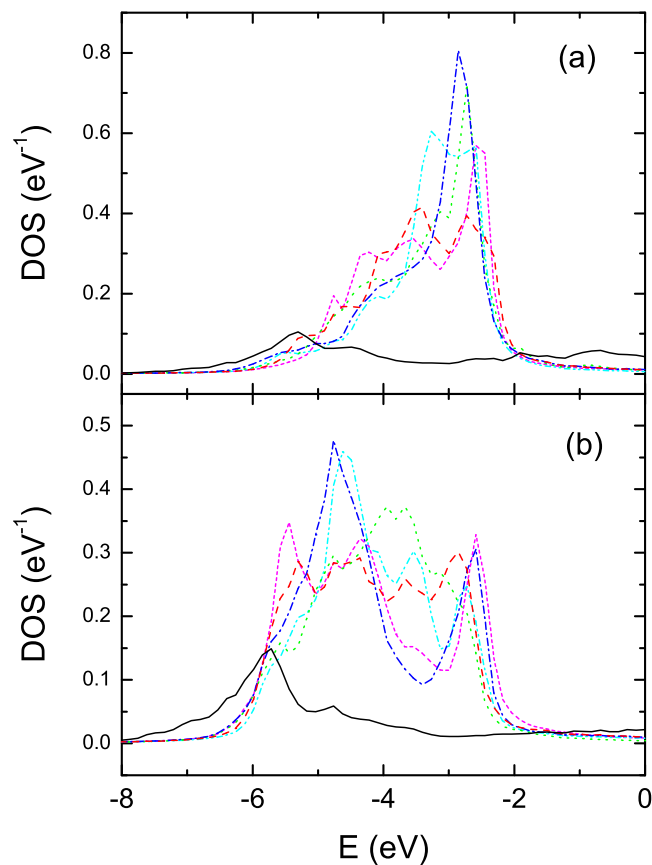


FIGURA 4.4: Densidad de estados de la superficie de Ag (110) para: (a) Primera capa de átomos y (b) Segunda capa de átomos. En ambos casos se representa la densidad de estados de los orbitales 5s (línea continua), $4d_{3z^2-r^2}$ (línea rayada), $4d_{x^2-y^2}$ (línea raya-punto), $4d_{xy}$ (línea punteada), $4d_{yz}$ (línea raya-punto-punto) y $4d_{xz}$ (línea raya corta). El nivel de Fermi está situado en 0.

mando una red FCC con un parámetro de red $a_0 = 7.7316 \text{ u.a.}$

A modo de primera aproximación a los múltiples resultados que presentaremos, en la Fig.4.5 se representa la tasa de neutralización Auger, obtenida de la aplicación de la Eq.(2.23), de He^+ en las caras (111) y (110) de Ag, en función de la distancia a la primera capa de átomos, para el caso on-top, el ion He situado justo encima de un átomo de Ag. Podemos ver que la tasa Auger para el caso de

4.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

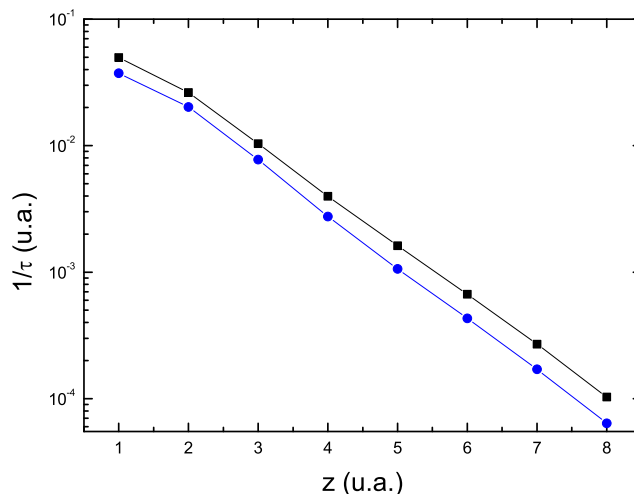


FIGURA 4.5: Tasa de neutralización Auger de He^+ sobre las superficies de Ag(111) (cuadrados) y (110) (puntos) en función de la distancia a la primera capa de átomos. El He^+ está situado en posición on-top respecto a las superficies.

Ag(111) es mayor que para (110) debido a la mayor densidad electrónica de la misma, la cara (111) de una red FCC es más empaquetada que la (110). Si comparamos estos resultados con los obtenidos para el Al, Fig.3.3, podemos ver que las tasas de neutralización Auger son mayores en el caso de la Ag para distancias cercanas a la primera capa de átomos ($z \lesssim 3 \text{ u.a.}$), sin embargo, para distancias grandes ($z \gtrsim 6 \text{ u.a.}$) las tasas son similares. Estas diferencias se deben a que en el caso de la plata tenemos más cantidad de electrones por átomo susceptibles de neutralizar al ion, si bien como la mayoría de éstos son electrones $4d$, más localizados que los estados s o p , su influencia se aprecia para distancias cercanas a la superficie del metal.

A continuación, vamos a realizar un estudio detallado de las tasas de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) y (110) y de los elementos más importantes que contribuyen a las mismas.

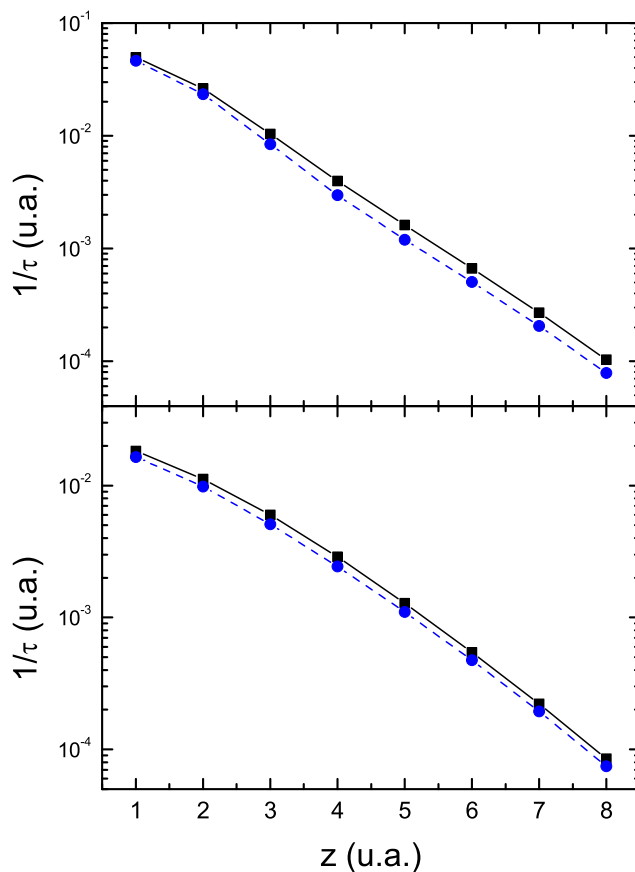


FIGURA 4.6: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) para las posiciones a) on-top y b) center del He. Se muestra la tasa total (cuadrados, línea continua) y la tasa correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ (puntos, línea rayada).

4.2.1 Contribuciones atómicas y electrónicas a la tasa Auger

En primer lugar vamos a analizar la aportación a la tasa de neutralización Auger de los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ en la Eq.(2.23), ya que computacionalmente hablando, el cálculo de éstos es más costoso que el de los términos $\vec{R} = \vec{R}'$. En la Figs.4.6 y 4.7 se muestra la tasa de neutralización Auger total y la correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$, para las caras (111) y (110) de la Ag, respectivamente. Para las dos caras, representamos las posiciones del He on-top y center (el ion He situado justo encima de un átomo de Ag de la segunda capa) al ser las más

4.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

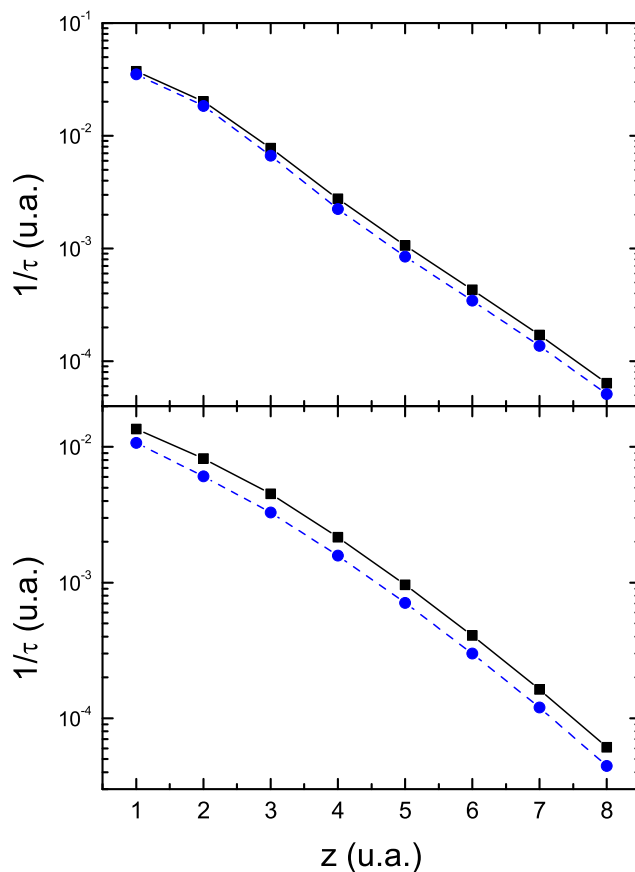


FIGURA 4.7: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) para las posiciones a) on-top y b) center del He. Se muestra la tasa total (cuadrados, línea continua) y la tasa correspondiente a los términos $\vec{R} = \vec{R}'$ (puntos, línea rayada).

extremas en relación a la distancia del He a un átomo de Ag. Podemos apreciar en ambas figuras que la contribución de los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ es pequeña para las dos caras en todas las simetrías, en torno al 10%, si bien no es lo suficientemente pequeña como para despreciarla, al igual que ocurría en el caso del Al. Debido a esto, en todos los cálculos de tasas Auger que mostraremos a partir de ahora, los elementos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ de la Eq.(2.23) están incluidos en el cálculo. En adelante, no mostraremos explícitamente su contribución en las distintas posiciones de simetría del He al ser siempre muy similar a las anteriores.

4.2.2 Ag (111)

En primer lugar vamos a estudiar las tasas de neutralización Auger en la cara (111) de la plata. En una red FCC como la de la plata, la cara (111) es la más empaquetada de todas, con la mayor densidad atómica superficial, si bien la distancia entre planos atómicos es de 4.46 u.a. , mayor que en el caso de las caras (110) o (100). Aun así, veremos que la principal aportación a la tasa Auger proviene de los átomos de la primera capa, por lo que su mayor densidad superficial hará que las tasas Auger en la cara (111) sean las mayores de todas, como ya pudimos ver en la Fig.4.5.

Como ya comentamos al iniciar el capítulo, calculamos las tasas de neutralización Auger en función de la distancia a la superficie del metal para distintas posiciones laterales del ion He. Elegimos estas posiciones buscando que fueran las más significativas geométricamente teniendo en cuenta la celda unidad de superficie, y que tuvieran una alta simetría respecto a los átomos de la red, lo cual nos facilita el cálculo. En la Fig.4.8 mostramos las posiciones principales en el caso de Ag(111). La posición (1) es la que ya venimos denominando "on-top". Las posiciones "center1" (2) y "center2" (3) no son equivalentes a priori, debido a la configuración $a - b - c$ entre capas atómicas de una red FCC(111), pero debido a la pequeña aportación de la segunda y tercera capa de átomos en comparación con la de la primera, las tasas Auger son iguales para ambos casos y resultan posiciones equivalentes a efectos prácticos, por lo que únicamente nos ocuparemos de la posición center1 denominándola "center" a partir de ahora. Por último, la posición (4), "lado", corresponde con el He situado en la mitad de uno de los lados de los triángulos equiláteros que forman los átomos de la primera capa.

En la Fig.4.9 representamos la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) para las posiciones de simetría on-top, center y lado. Podemos ver que la tasa Auger de la posición on-top es la más alta, mientras que la de la posición center es la más pequeña, quedando la posición lado entre ambas, aunque más cercana a la tasa de la posición center. Esto puede darnos ya una idea de la importancia que van a tener los átomos más cercanos al He para distancias del mismo cercanas a la superficie. También se aprecia en la figura que las tres tasas Auger representadas tienden igualarse a distancias grandes, lo cual es un efecto esperado ya que es lógico pensar que a distancias grandes lo que "ve" el He no dependa de la posición lateral del mismo: si d es la distancia del He a un átomo

4.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

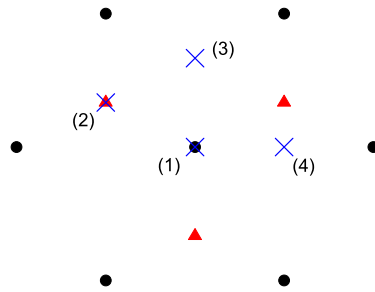


FIGURA 4.8: Posiciones de simetría del He^+ respecto a Ag(111) donde se calculan las tasas Auger. Puntos: átomos de Ag de la Capa 1. Triángulos: átomos de Ag de la Capa 2. Cruces: posiciones de simetría del He^+ .

de Ag, $d = \sqrt{d_z^2 + d_{\parallel}^2}$, $d_z \gg d_{\parallel} \Rightarrow d \approx d_z$.

Vamos ahora a profundizar en el análisis de las tasas de neutralización Auger de He^+ en Ag(111). Para ello haremos un estudio más detallado de las mismas en las posiciones del He on-top y center, por ser la tasa más alta y más baja, respectivamente. Por supuesto, la única diferencia entre ambos casos es la posición del ion respecto a la superficie, por lo que la causa de la diferencia entre sus respectivas tasas debe hallarse en la geometría de los átomos de Ag respecto del He. Así, en la Fig.4.10 presentamos la tasa de neutralización Auger total de He^+ en Ag(111) para la posición de simetría on-top, así como las contribuciones a dicha tasa de cada orden de átomos vecinos de las dos primeras capas, según Fig.4.10a). En este caso no hemos incluido en la tasa total la aportación de los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ en la Eq.(2.23), debido a la pequeña corrección que suponen, para ilustrar lo más claramente posible las aportaciones por vecinos atómicos. Observando la figura, podemos ver que los átomos que contribuyen principalmente a la tasa Auger son el átomo on-top respecto al He, y los primeros vecinos tanto de la primera como de la segunda capa de átomos, mientras que los segundos vecinos en ambas capas, si bien no los hemos despreciado, ya tienen una contribución mucho menor. De hecho, en este caso podemos ver que el átomo más importante es el on-top, ya que para distancias mayores de 4 *u.a.* contribuye tanto como los 6 primeros vecinos juntos, y según disminuye la distancia contribuye

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

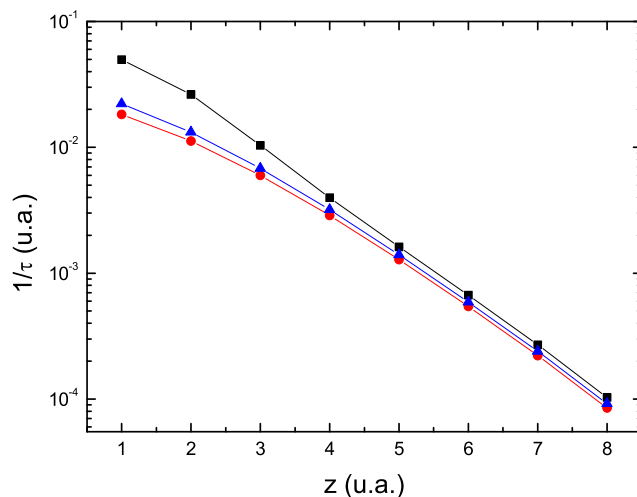


FIGURA 4.9: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) para las posiciones: on-top (cuadrados), center (puntos) y lado (triángulos).

todavía más que éstos, siendo el más importante con diferencia para 1 y 2 $u.a.$ En el capítulo anterior, cuando tratábamos este mismo caso, posición on-top del He en Al(111), si bien la aportación del átomo on-top de Al era importante, Fig.3.7, no llegaba a las cotas que encontramos aquí para Ag(111). Debe aparecer para la plata un elemento nuevo que explique la enorme aportación a la tasa Auger del átomo on-top: la influencia de los electrones d . En la Fig.4.11 se muestra la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) on-top, total y separada en contribuciones según el tipo de orbital que interviene en el cálculo de los elementos de matriz en la Eq.(2.23). Así, denominaremos a partir de ahora contribución ss a la suma de las contribuciones para todos los átomos \vec{R} y \vec{R}' en la Eq.(2.23) cuando $\alpha = 5s, \alpha' = 5s$; contribución dd a la suma de las contribuciones para todos los átomos \vec{R} y \vec{R}' cuando $\alpha = 4d_i, \alpha' = 4d_j$ con i y j recorriendo los 5 orbitales d ; y contribución sd a la suma de las contribuciones para todos los átomos \vec{R} y \vec{R}' cuando $\alpha = 4d_i, \alpha' = 5s$, con i recorriendo los 5 orbitales d . Fijándonos en la figura, podemos ver que para distancias mayores de 4 $u.a.$ serán fundamentalmente los electrones s los que neutralicen al He, sin embargo, para distancias menores de 2 $u.a.$, la aportación a la tasa de neutralización Auger proviene de los

4.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

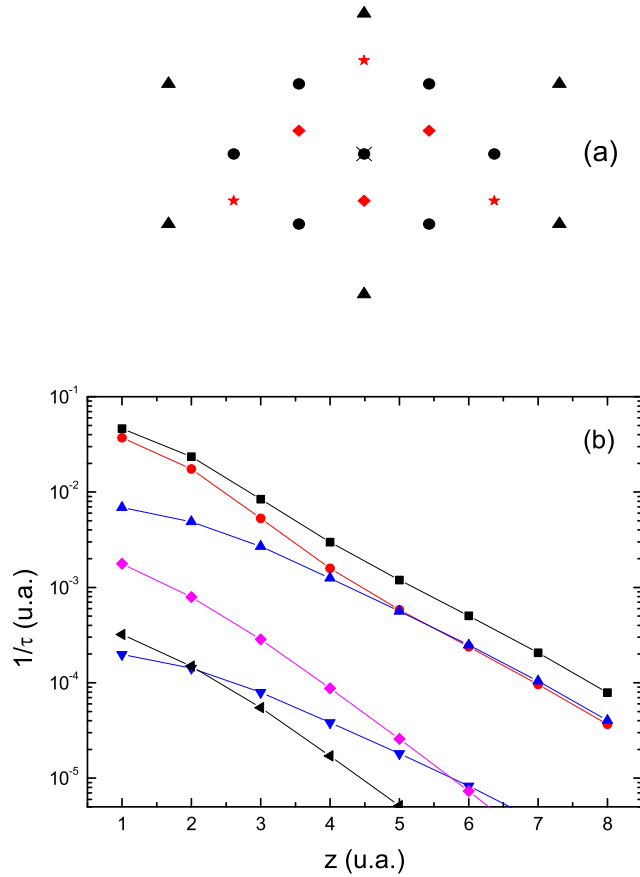


FIGURA 4.10: a) Átomos de Ag incluidos en el cálculo para Ag(111) on-top: átomo on-top y primeros vecinos (puntos) y segundos vecinos (triángulos) de la primera capa; primeros vecinos (rombos) y segundos vecinos (estrellas) de la segunda capa. El aspa marca la posición del He. b) Contribución por vecinos a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) en posición on-top. El resultado total (cuadrados) es la suma de: el átomo de Ag on-top del He (puntos), sus primeros (triángulos arriba) y segundos vecinos (triángulos abajo) en la primera capa de átomos y sus primeros (rombos) y segundos vecinos (triángulos izquierda) en la segunda capa de átomos. Otros átomos dan contribuciones despreciables.

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

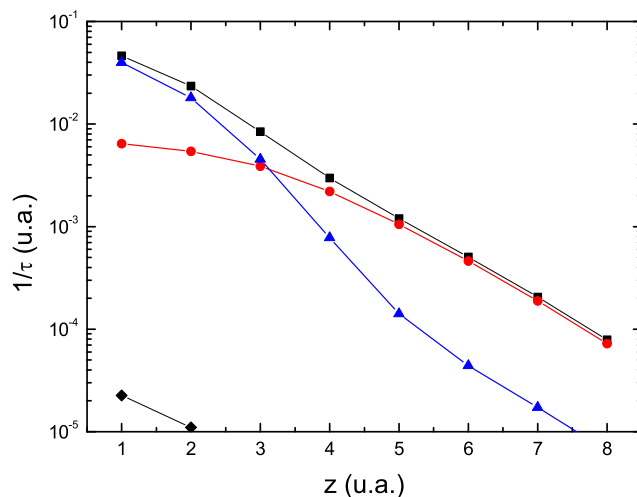


FIGURA 4.11: Contribución por tipo de orbital a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) en posición on-top. El resultado total (cuadrados) es la suma de: la contribución ss ($\alpha = 5s, \alpha' = 5s$ en Eq.(2.23)) (puntos), la contribución dd ($\alpha = 4d_i, \alpha' = 4d_j$) (triángulos) y contribución sd ($\alpha = 4d_i, \alpha' = 5s$) (rombos).

electrones d casi en su totalidad, como ya habíamos previsto en la Sec. 4.1.1. Hay que señalar también la pequeñísima aportación de la contribución sd , prácticamente despreciable. Es debido principalmente a un efecto de cancelación en las densidades de estados sd , que cambian de signo varias veces para integrar finalmente a cero. Podemos comprobar cómo las distintas tendencias de las diferentes tasas Auger, tanto en la Fig.4.10 como en la 4.11, siguen el comportamiento de los solapes entre orbitales atómicos. Volviendo de nuevo a la Fig.4.1, podemos ver cómo el decaimiento de la contribución dd en la Fig.4.11 es muy fuerte al igual que la integral de solape entre el orbital $1s$ del He y el $4d_{3z^2-r^2}$ de Ag mientras que la contribución ss decae de forma similar al solape del $1s$ del He con el orbital $5s$ de Ag. A pesar de que el valor de ambos solapes es similar a 1 u.a. , la contribución dd es bastante mayor que la ss debido al mayor número de estados d disponibles para neutralizar el ion. También las distintas contribuciones a la tasa Auger por vecinos que aparecen en la Fig.4.10 se entienden fijándonos en las integrales de solape. Hay que recordar que la distancia total entre el He y un

4.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

átomo de Ag va aumentando según el orden de vecino y la capa atómica que tratemos. Así, según aumente esta distancia nos encontraremos en zonas más pequeñas y con pendiente más grande en las curvas de integrales de solape en la Fig.4.1. Debido a esto, el comportamiento de la tasa Auger del átomo on-top es similar al del solape $He_{1s} - Ag_{4d_{3z^2-r^2}}$ para distancias cortas cambiando a un comportamiento del tipo solape $He_{1s} - Ag_{5s}$ para distancias largas. La tasa Auger de los primeros vecinos tiene un decaimiento más suave en todo momento, como el del solape $He_{1s} - Ag_{5s}$, ya que están más alejados que el átomo on-top. También podemos ver cómo el decaimiento de la tasa Auger de segundos vecinos, más fuerte que el anterior en todo momento, es debido a su lejanía al He, lo que nos coloca en zonas donde las curvas de integrales de solape ya tienen una pendiente fuerte incluso para el caso $He_{1s} - Ag_{5s}$.

Vamos a analizar ahora la tasa de neutralización Auger en Ag(111) para la posición de simetría lateral del He center. En la Fig.4.12 presentamos dicha tasa Auger separada en las contribuciones por distintos tipos de vecinos. Mostramos los vecinos incluidos en el cálculo en el esquema 4.12a). Al igual que en el caso on-top, no incluimos en la tasa Auger total la corrección debida a los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ en la Eq.(2.23) para mostrar claramente las diferencias entre vecinos de distinto orden. Observando la figura, podemos que ver que en la simetría center la principal contribución a la tasa Auger viene de los primeros vecinos de la primera capa de átomos, pudiendo considerarse el resto de contribuciones ya como pequeñas correcciones a la anterior. De éstas, la mayor proviene de los segundos vecinos de la primera capa, mientras que el átomo on-top y los primeros vecinos de la segunda capa atómica contribuyen ya realmente muy poco, a pesar de ser más número de átomos (7 átomos, ver Fig.4.12a)) que los casos anteriores (3 átomos). Aquí, la distancia entre planos de átomos pesa más que el número de vecinos que suman al cálculo de la tasa Auger. También podemos ver en la figura que para la simetría center, el comportamiento de la curva de la tasa Auger de los primeros vecinos de la primera capa atómica es muy regular para todas las distancias, al contrario de lo que ocurría para la contribución principal a la tasa Auger en la simetría on-top. Esto nos indicaría una menor importancia de los electrones d para la simetría center. Para comprobarlo, en la Fig.4.13 mostramos la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) para simetría center, separada en las contribuciones por distintos tipos de orbitales, definidas igual que en el caso on-top. Podemos ver que en este caso la principal aportación a la tasa

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

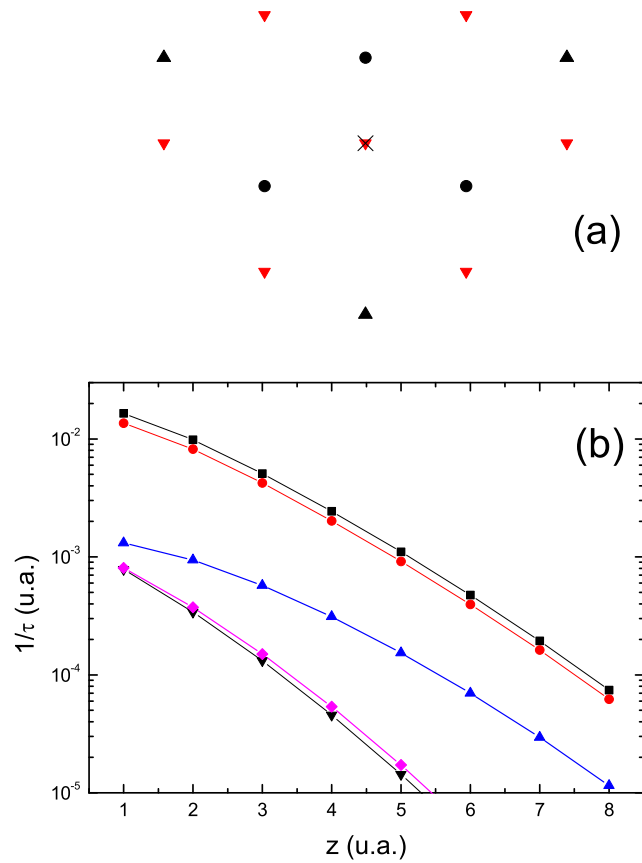


FIGURA 4.12: a) Átomos de Ag incluidos en el cálculo para Ag(111) center: primeros vecinos (puntos) y segundos vecinos (triángulos arriba) de la primera capa; átomo on-top y primeros vecinos (triángulos abajo) de la segunda capa. El aspa marca la posición del He. b) Contribución por vecinos a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) en posición center. El resultado total (cuadrados) es la suma de: primeros (puntos) y segundos vecinos (triángulos arriba) en la primera capa de átomos y el átomo on-top (triángulos abajo) y primeros vecinos (rombos) en la segunda capa de átomos. Otros átomos dan contribuciones despreciables.

4.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

Auger a todas las distancias viene dada por la contribución ss . Sólo para distancias menores de 2 $u.a.$ la aportación dd pasa a ser comparable, confirmando la menor importancia de los electrones d que comentábamos arriba para este caso. La razón de este comportamiento no es difícil de ver, con la ayuda de nuevo de la Fig.4.1, que muestra las integrales de solape entre orbitales atómicos. Hay que darse cuenta de que en esta simetría center, los átomos más cercanos al He son los primeros vecinos de la primera capa atómica. Pero estos átomos de Ag añaden a la distancia perpendicular al He la distancia lateral a la que se encuentran del mismo. Es decir, en la Fig.4.1 nos encontramos en zonas de la curva de solape $He_{1s} - Ag_{4d_{3z^2-r^2}}$ con valor pequeño y decaimiento grande incluso para z_{He} pequeños. Es por esto que la aportación dd en la Fig.4.13 es pequeña y solo empieza a crecer para $z_{He} \lesssim 2 u.a.$, donde ya nos acercaríamos a valores de la distancia total donde el solape $He_{1s} - Ag_{4d}$ empieza a ser considerable. Debido a esta dependencia de la tasa Auger con las integrales de solape, se explica también el decaimiento más fuerte de las aportaciones de los vecinos de la segunda capa atómica en la Fig.4.12, ya que su mayor distancia al He los coloca en zonas donde las curvas de solape tienen mayor pendiente. Para finalizar, señalar que en este caso la aportación sd es prácticamente cero, por lo que ni siquiera aparece en la figura.

4.2.3 Ag (110)

Vamos ahora a estudiar la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110). En una red FCC como la de la plata, la cara cristalográfica (110) es considerablemente abierta desde el punto de vista de la superficie atómica, siendo su densidad atómica de superficie menor que las de las caras (111) y (100). Sin embargo, la distancia entre planos atómicos es menor en la cara (110) que en las otras dos caras mencionadas. Para la plata, esta distancia es de 2.7336 $u.a.$ Como ya estamos viendo, para la tasa de neutralización Auger pesa más la densidad atómica de superficie que la distancia entre planos atómicos, por lo que las tasas Auger en Ag(110) serán menores que en Ag(111), como ya vimos en la Fig.4.5.

Como siempre en este trabajo, calcularemos las tasas de neutralización Auger en función de la distancia del He^+ a la primera capa de átomos de plata. En esta ocasión haremos que z varíe entre $-2.0 u.a.$ y $8.0 u.a.$ La ampliación del rango de distancias para el que calculamos la tasa Auger responde a una razón

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

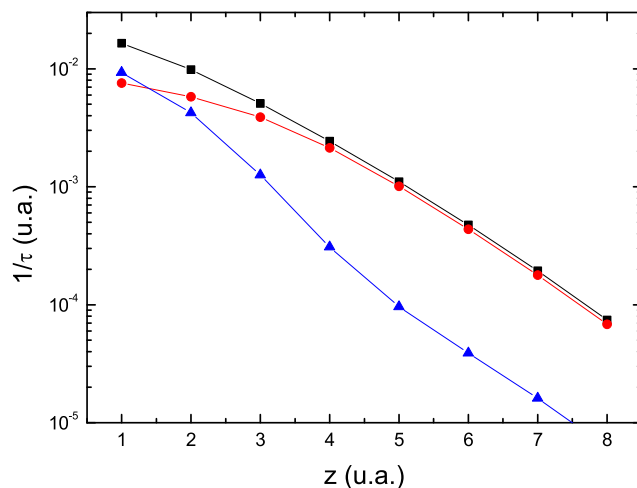


FIGURA 4.13: Contribución por tipo de orbital a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) en posición center. El resultado total (cuadrados) es la suma de: la contribución ss ($\alpha = 5s, \alpha' = 5s$ en Eq.(2.23)) (puntos) y la contribución dd ($\alpha = 4d_i, \alpha' = 4d_j$) (triángulos). La contribución sd ($\alpha = 4d_i, \alpha' = 5s$) es despreciable en este caso.

de necesidad práctica. En la próxima sección compararemos nuestros resultados teóricos con algunos experimentos. En éstos, se lanzan iones de He de baja energía sobre superficies (111) y (110) de plata con ángulos rasantes, que se ven sometidos a procesos de neutralización Auger. En el caso de Ag(111), al ser una capa más cerrada, los iones nunca se acercan a menos de 1 $u.a.$ de la superficie. Sin embargo, en el caso de Ag(110) los iones incluso penetran en la superficie de Ag, por lo que para realizar predicciones teóricas necesitamos calcular las tasas Auger incluso para z negativo. Por lo demás, seguiremos el mismo esquema de anteriores ocasiones, calculando la tasa Auger para distintas posiciones laterales del He^+ con alta simetría y significativas desde el punto de vista geométrico de la celda unidad de superficie. En la Fig.4.14 presentamos un esquema de las posiciones de simetría del He^+ en la celda unidad de superficie de la cara (110) de Ag para las que estudiaremos la tasa de neutralización Auger. Al igual que en el caso de Ag(111), elegimos las posiciones del He que, desde un punto de vista geométrico, mejor pueden caracterizar las variaciones de la tasa Auger según la

4.2 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

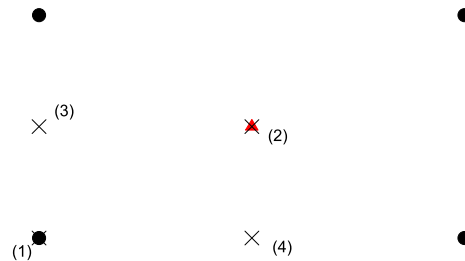


FIGURA 4.14: Posiciones de simetría del He^+ respecto a la celda unidad del Ag(110) donde se calculan las tasas Auger. Puntos: átomos de Ag de la Capa 1. Triángulos: átomos de Ag de la Capa 2. Cruces: posiciones de simetría del He^+ .

posición lateral del He en Ag(110). Así, la posición (1) en la figura vuelve a ser la denominada on-top, con el He justo encima de un átomo de Ag de la primera capa atómica; la posición (2), center, con el He encima de un átomo de Ag de la segunda capa atómica, en el centro geométrico del rectángulo formado por los átomos de la primera capa; posición (3), lado1, en el punto medio del lado corto de dicho rectángulo; y posición (4), lado2, en el punto medio del lado largo del susodicho rectángulo.

En la Fig.4.15 representamos la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) en función de la distancia a la primera capa de átomos, para las posiciones laterales de simetría del He on-top, center, lado1 y lado2. Podemos ver en la figura que según nos vamos acercando a la primera capa de átomos de Ag, otra vez la posición on-top del He es la que tiene una tasa Auger mayor, al estar acercándonos directamente a un átomo de Ag. Sin embargo, en esta ocasión no es la posición center la que tiene la tasa Auger más pequeña, sino la posición del lado2. Esto se debe a que, si bien la posición center es la más alejada en el plano de algún átomo de Ag, la pequeña distancia entre capas atómicas (2.7336 *u.a.*) hace que el átomo de Ag de la segunda capa justo debajo aporte apreciablemente a la tasa Auger, mientras que en el caso de la posición del He lado2, los átomos de Ag en el plano se encuentran también a una distancia considerable y no existe un átomo de Ag de la segunda capa tan cerca como en el caso anterior. Según nos

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

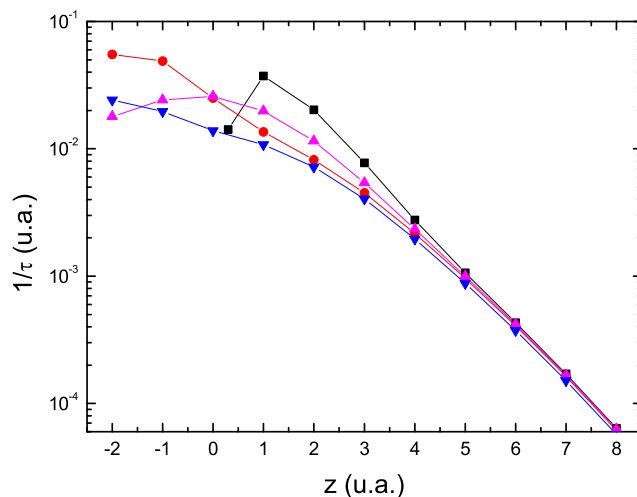


FIGURA 4.15: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) para las posiciones: on-top (cuadrados), center (puntos), lado1 (triángulos arriba) y lado2 (triángulos abajo).

acercamos más a la primera capa de átomos, $z \lesssim 1 \text{ u.a.}$, la tasa Auger de la posición top comienza a disminuir, efecto que estudiaremos más adelante, mientras que las de las otras posiciones aumentan debido a la influencia de los muchos átomos que tienen alrededor, siendo finalmente la mayor tasa la de la posición center, debido a que ya se acerca mucho al átomo de Ag de la segunda capa que tiene justo debajo: se comportaría como el caso on-top respecto a la segunda capa atómica, aunque con correcciones debidas a los átomos de la primera capa que tiene alrededor. También podemos apreciar que para distancias largas, $z \gtrsim 6 \text{ u.a.}$, las tasas Auger para todas las posiciones del He convergen a los mismos valores, al igual que ocurría en el caso de Ag(111), ya que la distancia lateral pasa a ser poco importante con respecto a la distancia perpendicular y el ion deja de distinguir los detalles superficiales.

No incluimos aquí una discusión detallada de las tasas de neutralización Auger en Ag(110) ya que los principales elementos que las caracterizan son casi idénticos al caso de Ag(111). No obstante, incorporamos información detallada de estas tasas Auger en el Apéndice D, ante un posible interés en esta cara cristalográfica en concreto.

4.3 Importancia de una correcta descripción del apantallamiento

Una vez analizadas las tasas de neutralización Auger para las distintas posiciones de simetría lateral del He^+ en las caras cristalográficas (111) y (110) de la Ag, la más densa desde un punto de vista atómico y la menos densa, respectivamente, podemos hacer un breve resumen de los principales elementos que las caracterizan. Como resulta evidente, el número de electrones susceptibles de neutralizar a un ion acercándose a la superficie del metal siempre será mayor cuanto mayor sea el número de átomos cercanos al ion, por lo que las tasas de neutralización Auger siempre serán mayores cuanto mayor sea la densidad atómica en la cara cristalográfica tratada. Además, hemos visto que la tasa de neutralización Auger entre un ion y un átomo concreto de Ag crece rápidamente cuando la distancia entre ambos se hace pequeña, por lo que para distancias del ion a la superficie menores de 6 *u.a.* aproximadamente, las distintas posiciones laterales del ion respecto a la superficie metálica no son equivalentes, lo que nos permitiría apreciar los efectos de corrugación en las caras cristalográficas del metal. Este efecto no podía ser apreciado usando los anteriores modelos tipo jellium para calcular la tasa de neutralización Auger, donde la única diferencia entre caras cristalográficas era la colocación del borde del jellium de electrones.

4.3 Importancia de una correcta descripción del apantallamiento

Como ya comentamos en la Sec. 2.3.2, en el modelo LCAO con el que hemos realizado todos los cálculos anteriores, conservamos un tratamiento de tipo jellium para los fenómenos de apantallamiento y respuesta colectiva del metal. Así, calculamos una función respuesta χ de tipo jellium para electrones interactuantes de forma que el borde de dicho jellium y del trasfondo de carga positiva se encuentra situado a una distancia de $\frac{1}{2}d_p$, siendo d_p la distancia entre capas atómicas, que depende, evidentemente, de la cara cristalográfica que estemos tratando. Para el caso de las caras (111) y (110) de Ag, tenemos que $\frac{1}{2}d_p(111) = 2.2319 \text{ u.a.}$ y $\frac{1}{2}d_p(110) = 1.3668 \text{ u.a.}$ Para realizar un pequeño estudio de la influencia de la posición del jellium en los resultados obtenidos para la tasa de neutralización Auger según el modelo LCAO, volvimos a calcular las tasas Auger de He^+ en Ag(110) pero colocando el borde del jellium en la posición que le correspondería si tratásemos el caso Ag(111), es decir, a 2.2319 *u.a.* de la primera capa de átomos

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

en la cara (110). De forma práctica, se desplaza la posición de la función respuesta χ 0.865 u.a. hacia fuera del metal. En la Fig.4.16 mostramos los resultados obtenidos para la tasa Auger de He^+ en Ag(110) calculados colocando la función respuesta χ en la posición correspondiente a Ag(111), comparados con las tasas Auger calculadas debidamente. Podemos ver que en el caso center las diferencias entre ambos casos no son muy grandes, sobre todo a distancias cercanas a la superficie, donde prácticamente desaparecen. En el caso on-top, la diferencia entre ambos cálculos se mantiene a todas las distancias en torno al 30 – 35%. Aun así, ni siquiera en el caso on-top alcanzamos los valores de la tasa de neutralización Auger obtenidos para He^+ en Ag(111). Estas diferencias son lo suficientemente

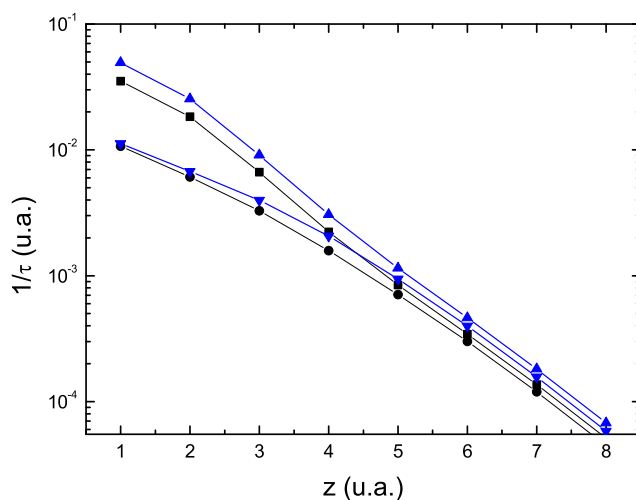


FIGURA 4.16: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) para posiciones on-top (cuadrados) y center (puntos) junto con la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) calculada situando la función respuesta χ en la posición correspondiente a Ag(111) para posiciones del He on-top (triángulos arriba) y center (triángulos abajo).

importantes como para destruir el buen acuerdo entre teoría y experimento que se presentará en el siguiente capítulo.

4.4 Hibridización entre He^+ y Ag

Como ya comentamos en la Sec. 2.3.1, la ortogonalización de los orbitales atómicos utilizados en nuestro modelo LCAO se realiza utilizando el método de Löwdin (?), según la Eq.(2.25). De esta manera, introducimos en el cálculo la hibridización entre los orbitales del ion y los del metal, un efecto que resulta muy importante en el cálculo de procesos de intercambio de carga resonantes. A continuación, vamos a analizar los efectos de la hibridización para los procesos de intercambio de carga de tipo Auger. Junto con las tasas de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) calculadas debidamente, para las posiciones on-top y center del ion, vamos a calcular las tasas Auger de He^+ en Ag(110) obteniendo de forma independiente la contribución de los electrones s y de los electrones d , y luego sumando ambas, es decir:

$$\frac{1}{\tau}(\vec{R}_a) = \frac{1}{\tau_s}(\vec{R}_a) + \frac{1}{\tau_d}(\vec{R}_a). \quad (4.4)$$

Así, $\frac{1}{\tau_s}(\vec{R}_a)$ se calcula incluyendo en la matriz de potenciales no ortogonales, Eq.(2.27), sólo el orbital 1s del He y el 5s de la Ag, con lo que trabajaremos con matrices de potenciales y de solape 2×2 ; $\frac{1}{\tau_d}(\vec{R}_a)$ se calcula incluyendo en la Eq.(2.27) el orbital 1s del He y los orbitales 4d de la Ag, por lo que trabajaremos con matrices 6×6 . Haciendo esto realizamos dos aproximaciones: en primer lugar, estamos despreciando en el cálculo los elementos tales que $\alpha = 5s$, $\alpha' = 4d$, en las sumas de la Eq.(2.23), lo cual hemos visto que es correcto, ya que estos elementos son siempre despreciables, Sec. 4.2.1; en segundo lugar, estamos eliminando los efectos de ortogonalización entre los orbitales 5s y 4d de Ag, ya que nunca entran juntos en el proceso de ortogonalización, que es lo que conocemos como hibridización. Estos efectos de hibridización pueden entenderse de forma sencilla si desarrollamos la matriz S^{-1} en serie respecto la integral de solape $S_{\mu\nu}$, Eq.(2.25). Esquemáticamente, si tenemos dos tipos de orbitales ψ_s y ψ_d , los orbitales ortogonales que necesitamos en nuestro cálculo serán, hasta segundo orden en las integrales de solape $S_{a,s}$, $S_{a,d}$

$$\begin{aligned} \varphi_a &\simeq \psi_a - \frac{1}{2}(S_{a,s}\psi_s + S_{a,d}\psi_d) + \frac{3}{8}(S_{a,s}^2 + S_{a,d}^2)\psi_a \\ \varphi_s &\simeq \psi_s - \frac{1}{2}S_{a,s}\psi_a + \frac{3}{8}S_{a,s}(S_{a,s}\psi_s + S_{a,d}\psi_d) \\ \varphi_d &\simeq \psi_d - \frac{1}{2}S_{a,d}\psi_a + \frac{3}{8}S_{a,d}(S_{a,d}\psi_d + S_{a,s}\psi_s). \end{aligned} \quad (4.5)$$

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

En estas ecuaciones podemos ver que el orbital ortogonal φ_s se ve modificado por el otro orbital ψ_d con un peso específico que depende de su integral de solape con el He. Se observa que la corrección por la hibridización en el caso del orbital s ortogonal es $S_{a,d}\psi_d$ mientras que la del orbital d ortogonal es $S_{a,s}\psi_s$. Como los orbitales d son más localizados que los orbitales s , es de esperar que los efectos de hibridización sean más importantes para el caso de φ_d que para el caso de φ_s y, por lo tanto, más para $\frac{1}{\tau_d}$ que para $\frac{1}{\tau_s}$. En la Fig.4.17 mostramos la

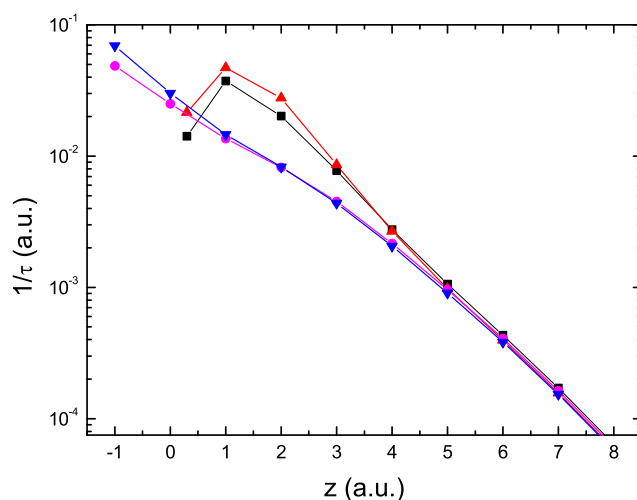


FIGURA 4.17: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) para posiciones on-top (cuadrados) y center (puntos) junto con la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) hallada calculando la contribución de los electrones s y de los electrones d independientemente y luego sumándolas, para on-top (triángulos arriba) y center (triángulos abajo).

tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) calculada de las dos formas descritas anteriormente. Se puede ver que no hay diferencia apreciable entre ambos cálculos a distancias grandes, lo cual es normal ya que las integrales de solape tienen valores muy pequeños a esas distancias, Fig.4.1. Para distancias menores de 3 $u.a.$ para el caso on-top y de 1 $u.a.$ en el caso center, la diferencia entre ambos casos comienza a ser apreciable. Esta diferencia en las distancias donde ambos cálculos se separan, concuerda también con la comentada dependencia de la hi-

bridización con las integrales de solape, ya que en el caso center, la distancia a la que se encuentran los átomos de Ag más cercanos al He^+ tiene una componente de distancia paralela que sumará a la distancia perpendicular, por lo que necesitamos estar más cerca de la superficie para estar a distancias con integrales de solape apreciables. Para observar más claramente el efecto de la hibridización, en

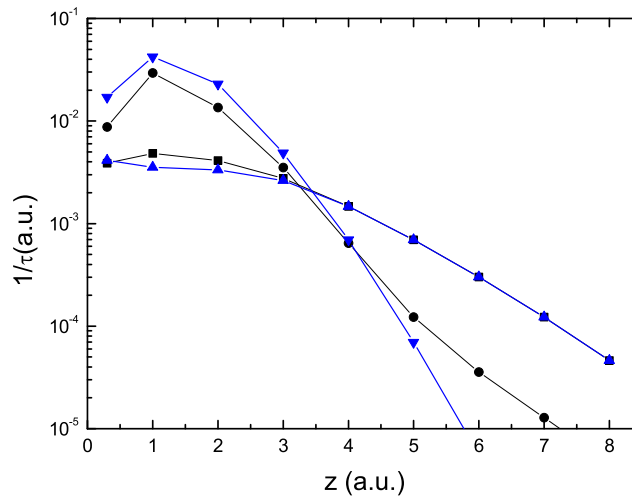


FIGURA 4.18: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) para la posición on-top separada en las contribuciones de electrones s (cuadrados) y electrones d (puntos), junto con estas dos mismas contribuciones calculadas ortogonalizándolas al He de forma individual: electrones s (triángulos arriba), electrones d (triángulos abajo).

la Fig.4.18 mostramos las contribuciones de los electrones s y de los electrones d a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) en posición on-top, calculadas debidamente como hasta ahora y calculadas ortogonalizándolas al He por separado (de ahora en adelante, con y sin hibridización, respectivamente). Podemos ver en la figura que en el caso de las contribuciones s no se aprecia diferencia entre ambos casos hasta distancias muy cercanas a la superficie. Como ya comentamos, se explica cualitativamente de forma sencilla fijándonos en la Eq.(4.5), ya que las correcciones eliminadas del cálculo en este caso dependen de los solapes de los orbitales $4d$ de la Ag con el $1s$ del He, que sólo tienen valores apreciables a distancias muy cercanas entre los átomos, Fig.4.1, por lo que el efecto de elimi-

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

narlas sólo se nota a esas distancias. Sin embargo, en el caso de las contribuciones de los electrones d podemos ver que existen diferencias a todas las distancias, ya que, siguiendo el razonamiento anterior, la corrección eliminada del cálculo aquí depende del solape del orbital $5s$ de Ag con el $1s$ del He, apreciable a todas las distancias. De hecho, podemos observar que para $z \gtrsim 4$ u.a. la pendiente de la contribución de electrones d con hibridización cambia bruscamente tendiendo a igualarse a la pendiente de la contribución s , ya que el solape de los orbitales $4d$ de Ag con el $1s$ del He ya es despreciable y domina el solape del $5s$ Ag con el $1s$ de He. Para distancias cortas los solapes de los orbitales $4d$ son mayores y dominan sobre los del $5s$, por lo que conservan su fuerte pendiente. Por último,

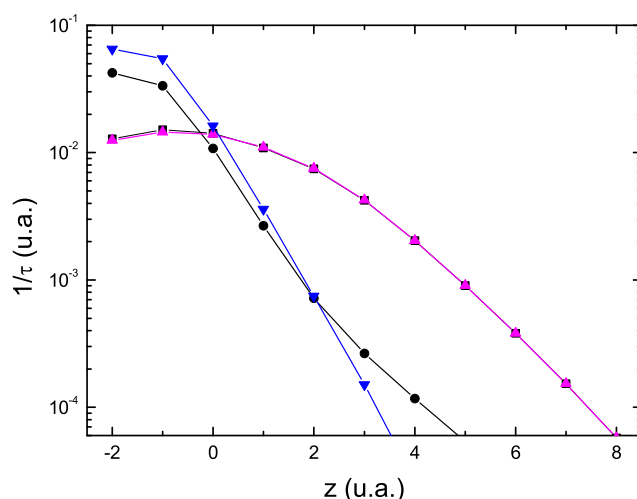


FIGURA 4.19: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) para la posición center separada en las contribuciones de electrones s (cuadrados) y electrones d (puntos), junto con estas dos mismas contribuciones calculadas ortogonalizándolas al He de forma individual: electrones s (triángulos arriba), electrones d (triángulos abajo).

para completar el estudio, en la Fig.4.19 mostramos las contribuciones de electrones s y de electrones d a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) calculadas con y sin hibridización, ahora para la posición center del ion. Todos los razonamientos expuestos para el caso on-top son igualmente válidos en este caso, si bien los efectos de las distintas integrales de solape aparecen ahora des-

plazados hacia distancias más cercanas a la superficie. Esto se debe de nuevo a la distancia lateral existente entre el He y los átomos de Ag en esta simetría, que da lugar a que para estar a la misma distancia total que en el caso on-top necesitemos una distancia normal menor. De hecho, en el caso de la contribución de los electrones s , en este caso no llegamos a observar diferencia alguna entre ambos cálculos, ya que aunque en el caso sin hibridización eliminamos los solapes entre orbitales $4d$ de Ag y $1s$ de He, no alcanzamos distancias donde estos solapes fueran importantes. Cabe comentar que podríamos esperar apreciar estos efectos para $z < 0$ u.a., cuando ya estamos dentro del metal, pero hay que tener en cuenta que en estas distancias hay átomos de Ag, con sus correspondientes orbitales electrónicos, en todas las direcciones del espacio, por lo que pueden existir muchos efectos de suma y cancelación provocando que ya no sea fácil prever, ni siquiera cualitativamente, lo que puede suceder allí.

En definitiva, si bien las diferencias entre incluir o no la hibridización entre orbitales no es catastrófica, sí es lo suficientemente importante como que el no incluirla nos conduzca a resultados erróneos. La mayor diferencia la encontramos para la posición on-top del He, al ser la posición donde el He se encuentra más cerca de un átomo de Ag y, por lo tanto, la influencia de los electrones d , altamente localizados, es más importante. Por la misma razón, esa influencia será mínima en el caso de la posición center. El efecto sobre otras posibles posiciones de simetría del He en la celda unidad del sólido será de una importancia intermedia entre las dos anteriores. En el caso de hibridización no analizaremos más casos, como He^+ en Ag(111), ya que los resultados son muy similares y no aportan nueva información relevante.

4.5 Conclusiones

En este capítulo hemos desarrollado nuestro modelo LCAO para el cálculo de tasas de neutralización Auger de He^+ en Ag. Al hacer esto, damos un salto cualitativo para conocer la exactitud y fiabilidad del modelo LCAO, ya que pasamos a aplicarlo sobre un metal más complejo que el Al, tratado en el capítulo anterior. La plata es un metal de número atómico 47, de tipo $4d^{10}5s^1$, con la banda $4d$ muy cerca del nivel de Fermi, por lo que los electrones $4d$ deben ser incluidos en el cálculo. Del análisis de los cálculos efectuados hemos obtenido varias

4 Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag

conclusiones importantes:

- En el cálculo de los elementos de matriz, comprobamos que el uso de una base mínima de orbitales atómicos localizados es correcta, ya que dichos elementos de matriz dependen fuertemente de las integrales de solapes entre orbitales y éstas decaen abruptamente con la distancia perpendicular en los orbitales de capas profundas. En nuestro caso redujimos a la capa 4 y el orbital 5s de Ag, junto con el 1s de He, los orbitales incluidos en el cálculo.

- Calculamos las tasas Auger y vimos las diferencias por causas geométricas entre la cara (111) y la (110) de la Ag, así como entre las distintas posiciones laterales del He^+ en la celda unidad de superficie. Observamos cómo las tasas Auger dependen muy fuertemente de la distancia al átomo, siendo este efecto más acusado que en el Al debido a la aportación de los electrones d , que al ser muy localizados sólo influyen cuando el ion se encuentra muy cerca del átomo, si bien cuando lo hacen su efecto es muy importante, al ser muy numerosos.

- Analizamos la forma de incluir la respuesta colectiva del metal con un esquema jellium añadiendo la aportación $4d$ con una densidad electrónica efectiva. Vimos que una adecuada colocación del jellium es importante pero no es el principal origen de las diferencias entre el modelo jellium y el LCAO: el tratamiento de los elementos de matriz es fundamental.

- También analizamos la importancia de la hibridización entre orbitales de Ag y He. Hemos visto que es un efecto importante que no puede ser despreciado para obtener resultados correctos.

5 Fracciones de iones supervivientes en procesos de neutralización de He^+ en Ag

Aunque quizá se olvide más a menudo de lo que creemos, todo modelo teórico en ciencia, y por supuesto en física, tiene como objetivo el describir lo más exactamente posible una situación o un proceso que se produce en la naturaleza. Nuestro caso no es una excepción, por lo que a continuación usaremos las tasas de neutralización Auger calculadas con el modelo LCAO descrito en este trabajo para describir la neutralización de iones de He dispersados por superficies de Ag en incidencia rasante. Desde el punto de vista experimental, este proceso ha sido analizado profundamente por el grupo de V.A. Esaulov en la Université Paris Sud, por lo que disponemos de amplios resultados experimentales con los que comparar nuestras predicciones teóricas.

5.1 Introduccion

5.1.1 Descripción del experimento

Vamos a describir brevemente el experimento con el que vamos a comparar nuestros resultados teóricos. El objetivo del mismo es la determinación de la probabilidad de supervivencia como ion de iones de He dispersándose en las superficies (110) y (111) de Ag, para distintas orientaciones en el ángulo azimutal del objetivo, para obtener un esquema completo del proceso en función del tipo de trayectoria del ion. Las medidas de la fracción de iones se realizaron para un ángulo fijo de scattering de 7° , usando un detector sensible a la posición con tres ánodos diferenciados, que puede detectar simultáneamente partículas en distin-

tos estados de carga. La fracción de iones positivos supervivientes se define como el flujo de He^+ dispersado respecto del flujo total incidente en un determinado ángulo respecto al plano de la superficie. El ángulo incidente se fijó en 3.5° con una precisión de $\pm 0.1^\circ$ y las medidas se realizaron para condiciones de scattering especulares. La precisión en el ángulo azimutal es de $\pm 0.2^\circ$. Los experimentos se realizaron en alto vacío. Se pueden consultar detalles de la realización del experimento, así como sobre la preparación de las superficies de Ag, en la Ref. (Esaulov *et al.*, 1996). Por último, la energía de los iones con los que se realiza el experimento variará entre 1 y 4 keV., son iones lentos, por lo que la aproximación que hemos venido haciendo para nuestras tasas de neutralización Auger de considerar los iones en reposo (ver Sec. 2.3.4) se cumple en todo momento.

Todos los resultados experimentales obtenidos aquí fueron realizados por el grupo de V.A. Esaulov en el Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Université Paris Sud.

5.1.2 Probabilidad de supervivencia y trayectorias de los iones

He

Como hemos venido contando en secciones anteriores, nuestras tasas de neutralización Auger están calculadas para un ion supuesto en reposo, en cierta posición lateral respecto a la superficie del metal, en función de la distancia perpendicular a la misma, es decir, tenemos una tasa Auger en función de la posición, $\frac{1}{r}(\vec{R}_a)$. Entonces, para poder hacer predicciones de lo que le ocurrirá en el experimento a un ion en incidencia rasante sobre superficies de Ag necesitamos conocer las trayectorias que seguirán los iones. No hay forma experimental de seguir a los iones en su trayectoria, por lo que haremos una simulación de las mismas. Para ello, usaremos el código Kalypso (Karolewski, 2005), que realiza simulaciones clásicas de dinámica molecular usando potenciales del tipo Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL). Las vibraciones de la red a temperatura de laboratorio se tienen en cuenta en el código; se supone que los átomos vibran de forma independiente en las direcciones normal y paralela a la superficie, con amplitudes obtenidas a partir de las temperaturas de Debye de superficie, 142K y 173K, respectivamente. En nuestra simulación, definimos como condiciones iniciales: el número de trayectorias, el ángulo de scattering θ y el azimutal ψ , así como la zona de impacto, que para nosotros es siempre la celda unidad de superficie. De

todas las trayectorias simuladas, seleccionamos aquellas que llegan al detector del experimento, definido por una apertura $\Delta\theta = 0.1^\circ$ y $\Delta\psi = 1.0^\circ$ con respecto a la dirección especular. El código nos proporciona un archivo de cada trayectoria con la posición (x,y,z) del ion para cada tiempo t , con un paso $\Delta t = 1 \text{ fs}$. A continuación, para cada trayectoria calculamos la probabilidad de supervivencia del ion como

$$P_i = \exp\left\{-\int_{t_i}^{t_f} \frac{dt}{\tau_A}(\vec{R}_a(t))\right\}, \quad (5.1)$$

siendo t_i y t_f los tiempos inicial y final en la simulación. La fracción de iones que será comparada con el experimento se define como

$$I = \frac{\sum_i P_i}{N}, \quad (5.2)$$

siendo N el número total de trayectorias que alcanzan el detector.

La inclusión de las vibraciones térmicas de la red es muy importante para obtener las N trayectorias en cada caso (Naerman *et al.*, 1990; Bandurín *et al.*, 2004a). La no inclusión de las mismas acelera considerablemente el tiempo de cálculo, pero comprobamos que arroja un resultado ideal con muchas trayectorias idénticas que se aleja de lo que se esperaría en la dispersión de He contra átomos en movimiento. Otro punto de incertidumbre en el cálculo de las trayectorias viene dado por la aceleración (frenado) del ion como consecuencia de su interacción con la superficie del metal. Para largas distancias, esta interacción viene dada por el potencial imagen, pero para cortas distancias debe calcularse de forma más compleja. Para estimar la influencia de este factor en nuestros resultados finales, realizamos simulaciones de trayectorias con dos condiciones: uno, suponiendo que no existe cambio en la energía del ion debido a la interacción ion-superficie; y dos, incrementando la energía perpendicular del ion en 2 eV , valor típico de ganancia de energía de He^+ en varias superficies metálicas, lo que nos lleva a un incremento en el ángulo de incidencia de las trayectorias con respecto al valor experimental de 3.5° . Los resultados obtenidos en ambos casos difieren un 35% en el peor de los casos. En cuanto al potencial ZBL utilizado en las simulaciones, cabe decir que el análisis de los efectos de cascada en la dispersión de He neutro en la dirección [110] en la superficie (111) de Al y Ag desarrollado en (Schüller *et al.*, 2004) parece indicar que el potencial ZBL es demasiado repulsivo. Este análisis se basa en medias de potenciales de pares

en cadenas atómicas y desprecia las vibraciones de la red. Así, debido a la importancia de las vibraciones térmicas de la red que hemos observado en nuestra simulación y del punto de incertidumbre que introduce la aceleración imagen, preferimos usar un potencial "universal" sin parámetros ajustables como el ZBL.

5.2 Fracción de iones He supervivientes en Ag(110)

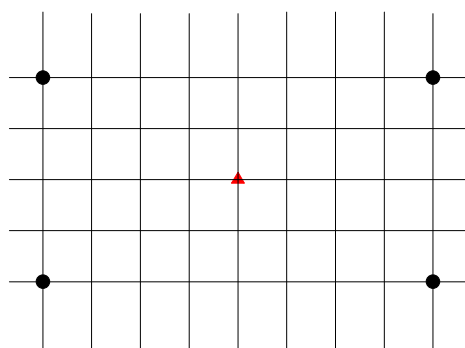


FIGURA 5.1: Esquema de los puntos de la celda unidad de superficie de Ag(110) donde se ha calculado $\frac{1}{\tau}(z)$. En la figura se representan los átomos de Ag de la primera capa (puntos) y de la segunda capa (triángulos).

Una vez obtenidas las trayectorias de los iones, para poder realizar la integral de la Eq.(5.1) necesitamos conocer la tasa de neutralización Auger de He^+ en la superficie tratada, aquí será Ag(110), para cada punto de la trayectoria (x,y,z) . Como hemos visto a lo largo del presente capítulo, nosotros calculamos la tasa Auger en función de z para distintas posiciones laterales del He^+ . Así, calcularemos la tasa de neutralización Auger para un número de posiciones laterales del He^+ suficiente para caracterizar la celda unidad de superficie, ya que debido a la simetría traslacional del problema, conocida la tasa Auger en la celda unidad, conocida en toda la superficie. En la Fig.5.1 tenemos un esquema del grid para el que hemos calculado la tasa Auger: ha sido calculada para cada punto de la cuadrícula entre $z = -2.0 \text{ u.a.}$ y $z = 8.0 \text{ u.a.}$ con $\Delta z = 1.0 \text{ u.a.}$ Ahora, para cada posición del He^+ , $\vec{R}_a(t)$, obtendremos su tasa Auger correspondiente $\frac{1}{\tau_A}(\vec{R}_a(t))$

5.2 Fracción de iones He supervivientes en Ag(110)

interpolando con los valores de la tasa Auger calculados para el grid de la Fig.5.1, e introduciremos este valor en la Eq.(5.1) para obtener la probabilidad de supervivencia del He^+ en esa trayectoria. Finalmente, con la Eq.(5.2) obtendremos la fracción final de iones supervivientes a la neutralización que compararemos con el experimento.

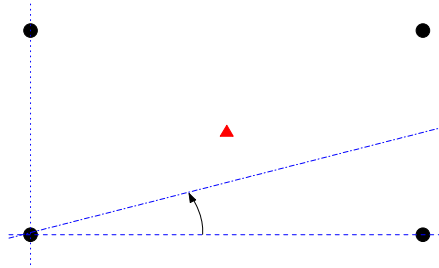


FIGURA 5.2: Esquema de la definición de las direcciones azimutales en la celda unidad de superficie de Ag(110): se representan 0° (línea horizontal), 90° (línea vertical) y 19.5° (línea oblicua), con los ángulos creciendo en la dirección de la flecha. En la figura se representan los átomos de Ag de la primera capa (puntos) y de la segunda capa (triángulos).

Para el caso de He^+ neutralizándose en Ag(110) vamos a analizar la fracción de iones He supervivientes a la neutralización según el ángulo azimutal de incidencia de las trayectorias de éstos respecto al blanco de Ag(110), para energías de los iones incidentes de 1, 2, 3 y 4 keV. En la Fig.5.2 presentamos un esquema de la definición de las trayectorias según el ángulo azimutal. Debemos tener en cuenta que el ion puede seguir, en el plano paralelo a la superficie y para un ángulo azimutal fijo, la trayectoria marcada en la figura o cualquiera de sus paralelas. En este tipo de trayectorias muy rasantes, la velocidad paralela es mucho mayor que la velocidad perpendicular, por lo que el He^+ , en el tiempo que permanece a distancias cercanas a la superficie $z \lesssim 2.5 \text{ u.a.}$, recorrerá una gran distancia lateral, del orden de decenas de celdas unidad. A estas distancias z a la superficie, la tasa Auger tiene valores que varían mucho con la posición lateral del He^+ , por lo que los efectos de corrugación serán importantes. Para mostrar más

5 Fracciones de iones supervivientes en procesos de neutralización de He^+ en Ag

claramente estos efectos, en las Figs.5.3, 5.4 y 5.5 mostramos la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) para una distancia perpendicular fija $z_a = 2 \text{ u.a.}$ en función de la distancia paralela a un átomo de Ag. En las Figs.5.3 y 5.4 nos

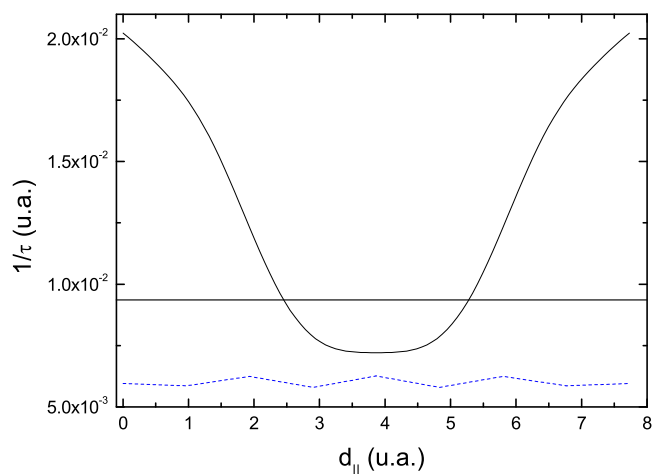


FIGURA 5.3: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) en función de la distancia paralela a un átomo de Ag cuando nos desplazamos a lo largo de la dirección [110], para $z_a = 2 \text{ u.a.}$ Línea continua: contribución de electrones s y d . Línea rayada: contribución sólo de electrones s . El valor de la tasa Auger con el modelo jellium aparece como una línea horizontal.

desplazamos en las direcciones [110] y [111], respectivamente, mientras que en la Fig.5.5 nos desplazamos en una dirección de 19.5° con respecto a la dirección [110]. Este último caso lo identificamos como equivalente a cualquier caso aleatorio en que la trayectoria del ion tiene una dirección azimutal sin ningún tipo de simetría (caso "random"). En las tres figuras también se muestra la tasa Auger correspondiente a los electrones s solamente. Podemos observar que en las tres direcciones representadas existe un fuerte decaimiento de la tasa Auger según nos alejamos del átomo de Ag. Sin embargo, en el caso de la fracción de tasa Auger correspondiente sólo a los electrones s , podemos apreciar que es prácticamente independiente de la dirección azimutal elegida y de la distancia paralela. Esto se debe a la alta deslocalización de estos electrones y a que contribuyen

5.2 Fracción de iones He supervivientes en Ag(110)

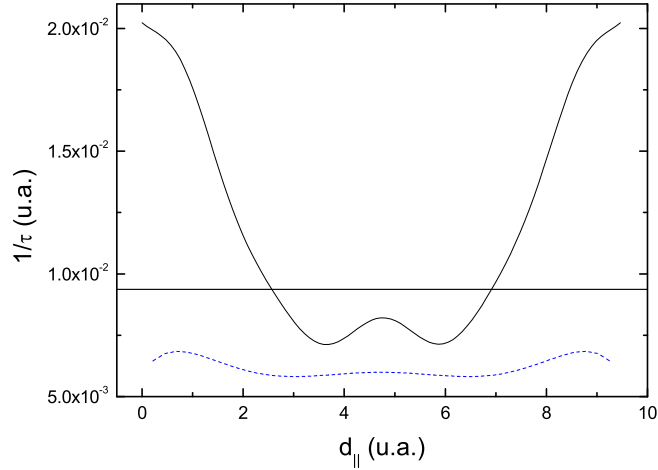


FIGURA 5.4: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) en función de la distancia paralela a un átomo de Ag cuando nos desplazamos a lo largo de la dirección [111], para $z_a = 2$ u.a. Línea continua: contribución de electrones s y d. Línea rayada: contribución sólo de electrones s. El valor de la tasa Auger con el modelo jellium aparece como una línea horizontal.

muchos átomos de Ag a esta tasa Auger. Aparece aquí de nuevo el efecto de los electrones d , que son los que originan el fuerte crecimiento de la tasa Auger cuando nos acercamos al átomo de Ag, debido a que este tipo de electrones están muy localizados y sólo son importantes para distancias interatómicas entre He y Ag menores de $3 - 4$ u.a. En la Fig.5.4 aparece un pequeño máximo a una distancia de ~ 5 u.a. debido a la contribución de los electrones d del átomo de Ag de la segunda capa situado precisamente ahí. En el caso "random" de la Fig.5.5 la tasa Auger decrece según el He se aleja del átomo de Ag y luego vuelve a incrementarse tendiendo hacia los valores que obtuvimos para la posición denominada lado1 en la Fig.4.15.

Finalmente, pasamos a mostrar los resultados obtenidos de la inclusión de las tasas de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) calculadas con el modelo LCAO y las trayectorias obtenidas de la simulación con KALYPSO en las Eqs.(5.1) y (5.2). En las Figs.5.6 y 5.7 comparamos los resultados del experimento y nue-

5 Fracciones de iones supervivientes en procesos de neutralización de He^+ en Ag

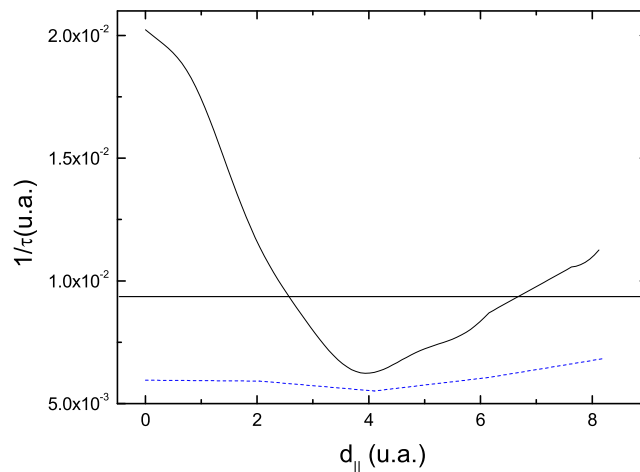


FIGURA 5.5: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) en función de la distancia paralela a un átomo de Ag cuando nos desplazamos a lo largo de una dirección de 19.5° con respecto a la dirección [110], para $z_a = 2$ u.a. Línea continua: contribución de electrones s y d . Línea rayada: contribución sólo de electrones s . El valor de la tasa Auger con el modelo jellium aparece como una línea horizontal.

stros resultados teóricos para la fracción iónica superviviente a la neutralización para el caso de He^+ sobre Ag(110), con energías incidentes del ion de 1, 2, 3 y 4 keV. Podemos apreciar en ambas figuras que el acuerdo entre los resultados experimentales y nuestros resultados teóricos es bueno para todas las energías. También se puede observar que la estructura de la dependencia azimutal de la fracción iónica es cualitativamente igual para las cuatro energías incidentes, con dos mínimos muy pronunciados en las direcciones de alta simetría correspondientes a ángulos azimutales de 0° y 90° y un comportamiento relativamente constante para el resto de ángulos. La aparición de estos dos mínimos en 0° y 90° es un efecto de las trayectorias que obtenemos en la simulación de dinámica molecular. Cuando caracterizamos estas trayectorias con su punto de máximo acercamiento en distancia perpendicular a la superficie, su ápice, pudimos ver que para casi todas las direcciones azimutales, el número de trayectorias en función de su ápice, $N(a)$, forman distribuciones gaussianas con un máximo a_{max}

5.2 Fracción de iones He supervivientes en $Ag(110)$

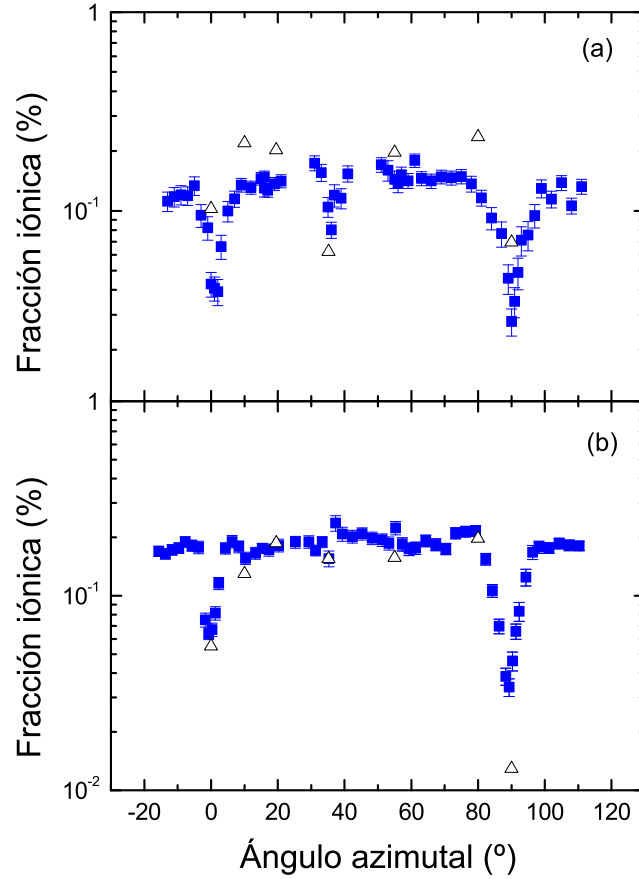


FIGURA 5.6: Fracción de iones en función del ángulo azimutal para He^+ de a) 1 keV y b) 2 keV de energía incidente en la superficie $Ag(110)$. Los resultados experimentales (cuadrados) se comparan con nuestros resultados teóricos (triángulos).

y una anchura Δa . En la Tabla 5.1 aparecen estos valores para cada energía incidente del He^+ y para un ángulo azimutal que podemos considerar aleatorio, elegido en este caso 19.5° . Sin embargo, para los casos de 0° y 90° de ángulo azimutal el comportamiento es un poco distinto. En estos dos casos, el número de trayectorias en función de su ápice da lugar a un esquema con dos gaussianas, una de ellas con el a_{max} mayor que el de la gaussiana del caso aleatorio de 19.5° y la otra con un $a_{max} \sim -1.5 \text{ u.a.}$; además, del total de trayectorias, aproximadamente el 75% pertenecen al segundo grupo. Es decir, en estas dos

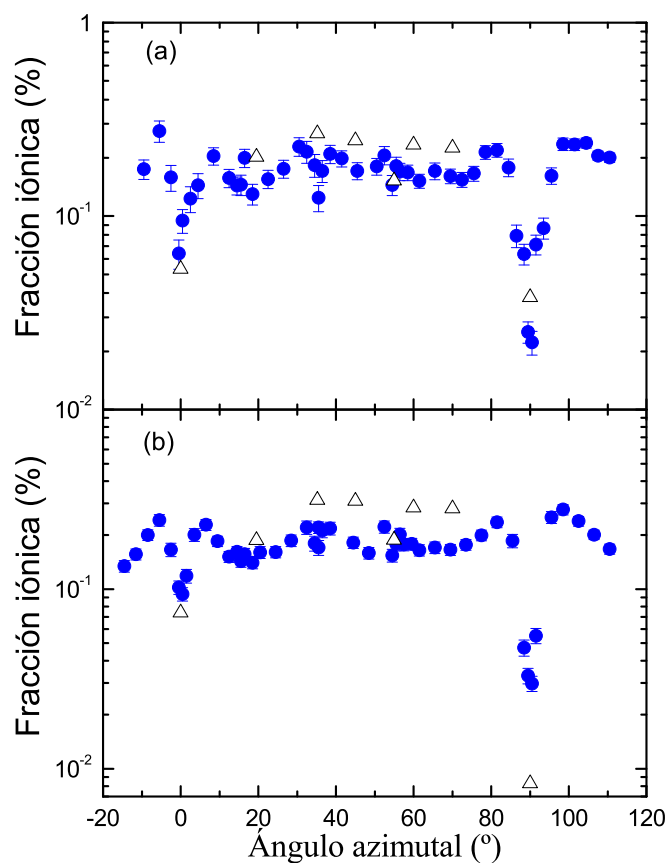


FIGURA 5.7: Fracción de iones en función del ángulo azimutal para He^+ de a) 3 keV y b) 4 keV de energía incidente en la superficie Ag(110). Los resultados experimentales (cuadrados) se comparan con nuestros resultados teóricos (triángulos).

direcciones de alta simetría, las trayectorias de los iones se dividen en dos grupos: un primer grupo que se correspondería precisamente con las líneas de 0° y 90° que aparecen en la Fig.5.2, trayectorias que van justamente por encima de una fila de átomos de Ag o paralelas muy cercanas, por lo que les cuesta mucho penetrar la red y se quedan incluso más lejos que el caso aleatorio; un segundo grupo, más numeroso, de trayectorias que corresponderían con líneas paralelas a las del caso anterior situadas en la zona central de la celda unidad de superficie, por lo que penetran fácilmente en la red de átomos. Todas las trayectorias que penetran la red dan probabilidad de supervivencia iónica nula, ya que las tasas

5.2 Fracción de iones He supervivientes en Ag(110)

E(keV)	a_{max} (u.a.)	Δa (u.a.)
1.0	1.80	0.2
2.0	1.35	0.2
3.0	1.05	0.2
4.0	0.70	0.2

Table 5.1: Valores de a_{max} y Δa de las gaussianas formadas por las trayectorias simétricas de los iones He, para cada energía incidente, para el ángulo azimutal 19.5° (random).

Auger son muy altas en el interior de la red. Debido a esto, la probabilidad total de supervivencia en estas direcciones es muy pequeña y aparecen los mínimos que se ven en las Figs.5.6 y 5.7. Existe otro mínimo menos acentuado para el ángulo azimutal 35.2° , corresponde con la diagonal del rectángulo de la celda unidad de superficie, que se aprecia sobretodo en el caso de 1 keV de energía incidente, cuyo origen es igual que el anterior siendo el a_{max} de la gaussiana de trayectorias penetrantes ~ 0.5 u.a. y con un reparto entre ambos grupos de trayectorias $\sim 50\%$, lo que origina que el mínimo sea menos profundo. Además, al aumentar la energía las dos gaussianas se van acercando entre sí, provocando que el mínimo tienda a desaparecer al promediar a todas las trayectorias. La débil dependencia de la fracción iónica con el ángulo azimutal para el resto de valores es debida a la alta velocidad paralela de los iones en estos experimentos de incidencia rasante. Como ya comentamos un poco más arriba, mientras se encuentra cerca de la superficie, donde es más importante la tasa Auger, el ion recorre del orden de decenas de celdas unidad en la dirección paralela a la superficie pero siguiendo trayectorias tales que pocas veces se encuentra situado muy cerca de un átomo de Ag. Por lo tanto, la tasa Auger que le corresponde tenderá siempre a valores similares a los de la Fig.5.5 para 6 u.a. $\lesssim d_{\parallel} \lesssim 8$ u.a. y la fracción iónica no variará mucho para distintos ángulos azimutales.

En definitiva, podemos decir que el acuerdo con los experimentos de los resultados obtenidos con nuestro modelo es muy bueno. Observando todos los casos, es en el de 4 keV donde el acuerdo es algo peor. Pensamos, sin embargo, que este peor acuerdo es un efecto estadístico. Comprobamos que al usar el KALYPSO, cuanto mayor es la energía incidente del ion, mayor número de trayectorias ini-

ciales hay que simular en el KALYPSO para obtener un número de trayectorias simétricas suficiente para tener una estadística aceptable. Hemos comprobado, para un solo ángulo azimutal, que según aumenta el número de trayectorias simétricas el acuerdo con el experimento es mejor, pero llegamos a un número de trayectorias iniciales tan elevado que se disparaba el tiempo de cálculo para cada caso; así, en la Fig.5.7 mostramos los resultados más exactos obtenidos, que probablemente mejorarían si tuviéramos tiempo y potencia de computación suficiente para realizar una simulación algo más larga.

5.2.1 Modelo LCAO y modelo jellium: importancia de los electrones d

Como hemos venido comentando a lo largo de este trabajo, nuestro objetivo al elaborar el modelo LCAO para el cálculo de tasas de neutralización Auger era desarrollar un modelo que mejorara los existentes hasta el momento, todos ellos basados en el modelo de jellium, para incorporar propiedades del sólido imposibles de describir teóricamente hasta el momento, como la corrugación de las distintas caras cristalográficas o el papel de los electrones d en metales con banda de conducción de este tipo.

Para poder hacernos una idea del rango de mejora obtenido, vamos a contrastar resultados para la Ag con distintos modelos y variaciones. En la Fig.5.8 mostramos de nuevos los resultados experimentales para la fracción iónica superviviente de He^+ con energía incidente de 2 keV en Ag(110) en función del ángulo azimutal. Los resultados experimentales se muestran comparados con los resultados teóricos del modelo LCAO, los obtenidos usando el modelo de jellium y los obtenidos con un cálculo LCAO pero eliminando del mismo la aportación de los electrones d de la Ag. Podemos ver en la figura que el buen acuerdo entre el experimento y la teoría obtenido con el modelo LCAO desaparece usando el modelo jellium. Se observa cómo, efectivamente, la estructura de mínimos que se observa en 0° y 90° de ángulo azimutal es debida fundamentalmente a las trayectorias calculadas con el código KALYPSO, ya que se mantiene prácticamente igual para el caso del modelo de jellium, donde no existe ninguna diferencia entre ángulos azimutales. Sin embargo, vemos que dicho modelo jellium no es suficientemente exacto, ya que sobreestima los valores de la fracción de iones superviviente. Lo mismo ocurriría con el modelo LCAO si no se incluyen

5.2 Fracción de iones He supervivientes en $Ag(110)$

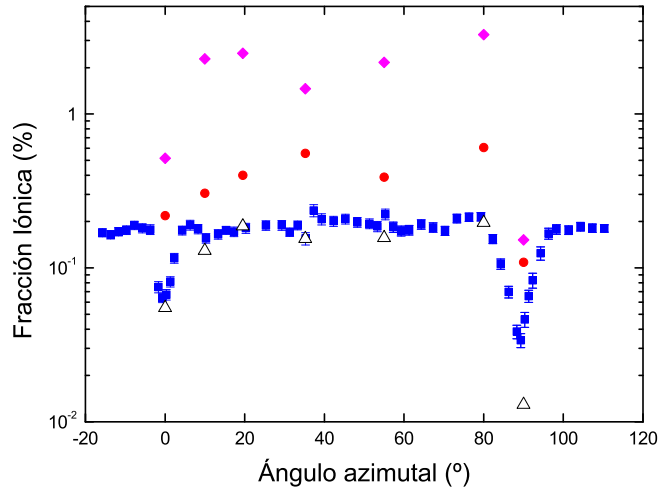


FIGURA 5.8: Fracción de iones en función del ángulo azimutal para He^+ de 2 keV de energía incidente en la superficie $Ag(110)$. Los resultados experimentales (cuadrados) se comparan con los resultados teóricos según el modelo LCAO (triángulos), el modelo de jellium (puntos) y el modelo LCAO sin aportación de electrones d (rombos).

en el cálculo los electrones d , ya que se aprecia en la figura que sin éstos, la predicción teórica yerra en un orden de magnitud. Esto vuelve a indicarnos que no es posible una descripción adecuada de este tipo de procesos de intercambio de carga en elementos con banda de conducción tipo d sin incluir el papel de los electrones d en el cálculo.

Con la intención de mostrar que estos efectos son generales para todas las energías incidentes del He^+ , en la Fig.5.9 mostramos la misma comparación entre resultados experimentales y distintos cálculos teóricos para el caso de He^+ con energía incidente de 1 keV en $Ag(110)$. Podemos ver en la figura que todos los cálculos reproducen los mínimos en los ángulos azimutales de simetría, aunque en este caso aparezca un nuevo mínimo en 35.2° , ya que su causa se encuentra en las trayectorias simuladas con dinámica molecular. También apreciamos que las predicciones teóricas del modelo de jellium y del cálculo LCAO sin electrones d fallan al predecir los resultados experimentales en una proporción similar al

5 Fracciones de iones supervivientes en procesos de neutralización de He^+ en Ag

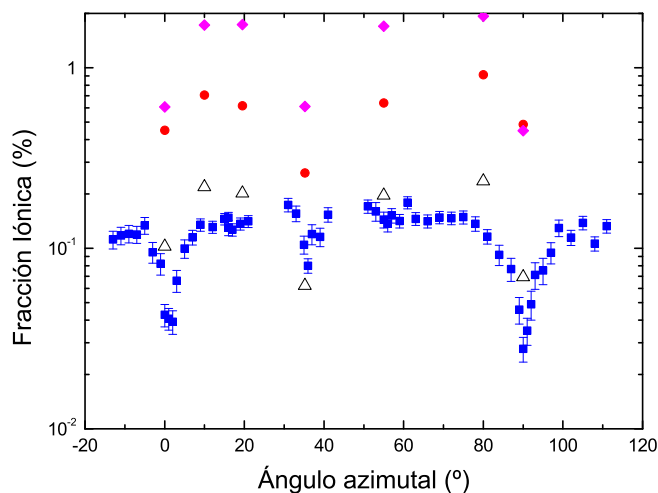


FIGURA 5.9: Fracción de iones en función del ángulo azimutal para He^+ de 1 keV de energía incidente en la superficie Ag(110). Los resultados experimentales (cuadrados) se comparan con los resultados teóricos según el modelo LCAO (triángulos), el modelo de jellium (puntos) y el modelo LCAO sin aportación de electrones d (rombos).

caso anterior.

En la Sec. 4.4 analizamos la importancia de la hibridización entre orbitales en la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110). Vimos las diferencias entre incluirla y no incluirla en los cálculos y que los resultados para la tasa Auger eran distintos en ambos casos. Para acabar de analizar el efecto de la hibridización, en la Fig.5.10 aparecen de nuevo los resultados experimentales y teóricos con el modelo LCAO para la fracción iónica superviviente de He^+ con energía 2 keV en Ag(110) en función del ángulo azimutal de las trayectorias del ion respecto del objetivo. También hemos representado las fracciones iónicas que se obtienen aplicando las tasas Auger calculadas sin hibridización. Podemos ver en la figura que, aunque se vuelve a reproducir el esquema de mínimos, los valores de la fracción iónica que obtenemos están subestimados. Así, podemos concluir que el efecto de la hibridización no puede despreciarse en ningún caso si queremos describir los procesos Auger adecuadamente.

5.3 Fracción de iones He supervivientes en $Ag(111)$

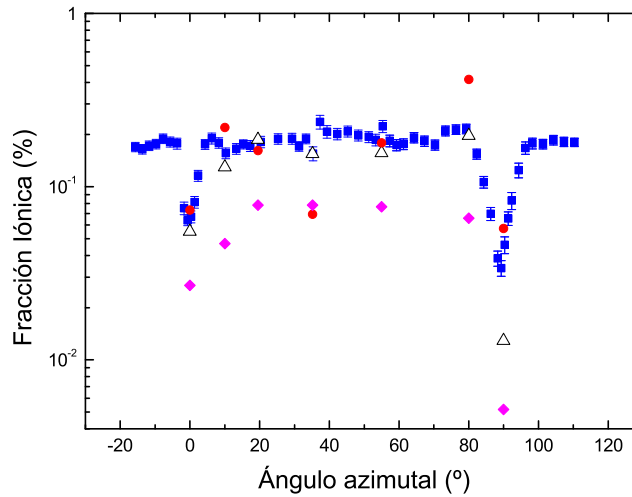


FIGURA 5.10: Fracción de iones en función del ángulo azimutal para He^+ de 2 keV de energía incidente en la superficie $Ag(110)$. Los resultados experimentales (cuadros) se comparan con los resultados teóricos según el modelo LCAO (triángulos), el modelo LCAO sobre trayectorias sin aceleración imagen (puntos) y el modelo LCAO sin hibridización entre orbitales s y orbitales d (rombos).

Por último, en la Fig.5.10 también se muestran las fracciones iónicas obtenidas con el modelo LCAO pero usando trayectorias simuladas con KALYPSO en las que no se aplica aceleración alguna debida al potencial imagen, Sec. 5.1.2. Se aprecia que la diferencia con el caso en que sí aceleramos los iones varía dependiendo del ángulo azimutal, siendo más acentuada en las direcciones azimutales de alta simetría. En el caso de direcciones random, la diferencia es pequeña, ronda el 35% en el peor de los casos, como ya habíamos comentado. En conclusión, si bien el efecto de la aceleración imagen no resulta catastrófico con respecto a los resultados, se da un paso más en el buen acuerdo entre teoría y experimento si la aceleración es tenida en cuenta al menos con una aproximación general.

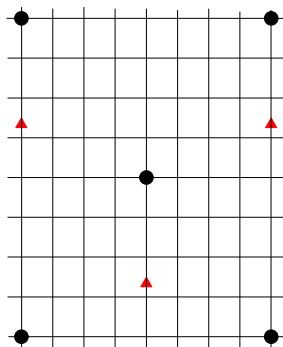


FIGURA 5.11: Esquema de los puntos de la celda de superficie de Ag(111) donde se ha calculado $\frac{1}{\tau}(z)$. En la figura se representan los átomos de Ag de la primera capa (puntos) y de la segunda capa (triángulos).

5.3 Fracción de iones He supervivientes en Ag(111)

Pasamos ahora a mostrar los resultados obtenidos para la fracción de iones He que sobreviven a la neutralización para He^+ en Ag(111). El esquema necesario para calcular dicha fracción es idéntico al del caso de He^+ en Ag(111). Una vez calculadas las trayectorias de los iones, necesitamos conocer la tasa de neutralización Auger para todo punto del espacio (x,y,z) . Así, calcularemos la tasa Auger en diversas posiciones de alta simetría lateral del He respecto de la cara (111) de Ag, respecto de la distancia perpendicular z . En la Fig.5.11 representamos la cuadrícula de posiciones laterales de He donde hemos calculado $\frac{1}{\tau_A}(\vec{R}_a)$. Debido a que nuestra subrutina de interpolación requiere una malla rectangular de puntos conocidos para interpolar en dos dimensiones, la unidad de simetría traslacional elegida para la cara (111) es la de la figura. En este caso, hemos calculado la tasa Auger entre $z = 1.0 \text{ u.a.}$ y $z = 8.0 \text{ u.a.}$ con $\Delta z = 1.0 \text{ u.a.}$ Esto se debe a que comprobamos al calcular las trayectorias con KALYPSO, que al ser la (111) una cara más empaquetada que la (110), a las energías de hasta 4 keV del He^+ que tratamos, los iones no llegan a penetrar nunca la superficie de Ag. Una vez definida la cuadrícula de interpolación y obtenidas las trayectorias, obtenemos la fracción iónica análogamente al caso de Ag(110) aplicando las Eqs.(5.1) y (5.2).

De nuevo, mostraremos la fracción iónica de He^+ en Ag(110) experimental

5.3 Fracción de iones He supervivientes en Ag(111)

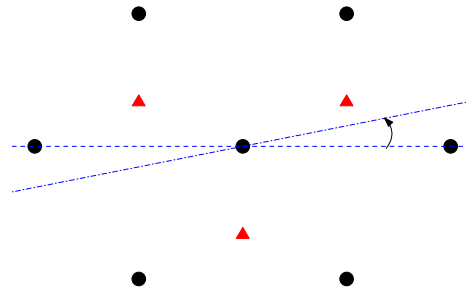


FIGURA 5.12: Esquema de la definición de las direcciones azimutales en Ag(111): se representan 0° (línea horizontal) y 15° (línea oblicua), con los ángulos creciendo en la dirección de la flecha. En la figura se representan los átomos de Ag de la primera capa (puntos) y de la segunda capa (triángulos).

y teórica, en función del ángulo azimutal de la trayectoria del ion respecto del objetivo, definido según el esquema de la Fig.5.12. Todas las propiedades que ya comentamos para el caso de Ag(110) son similares en este caso. De nuevo, existirá una corrugación importante en las tasas de neutralización Auger dependiendo de la posición lateral del He^+ , sobre todo para distancias perpendiculares menores de 4 u.a. , donde la influencia de los electrones d ya no es despreciable. Aun así, los efectos de corrugación son menos importantes en este caso, debido a la mayor densidad (mayor empaquetamiento) de la cara (111). Para poder apreciarlo, en las Figs.5.13 y 5.14 mostramos la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) para una distancia perpendicular fija $z_a = 2 \text{ u.a.}$, en función de la distancia lateral a un átomo de Ag. En la Fig.5.13 nos desplazamos en una dirección azimutal de 30° con respecto a la dirección [110] y en la Fig.5.14 con un ángulo de 15° respecto a la misma dirección, lo que se puede considerar una dirección aleatoria (random). En ambas figuras podemos observar los mismos comportamientos que para el caso de Ag(110), con máximos pronunciados cuando te acercas a un átomo de Ag. La principal diferencia entre ambas caras está en el valor absoluto de la tasa Auger, que es mayor en este caso de Ag(111) que en Ag(110). Asimismo, el cambio relativo entre máximos y mínimos en la dirección random es menor ahora que en Ag(110), ver Figs.5.14 y 5.5. Esto es debido, de nuevo, al mayor

5 Fracciones de iones supervivientes en procesos de neutralización de He^+ en Ag

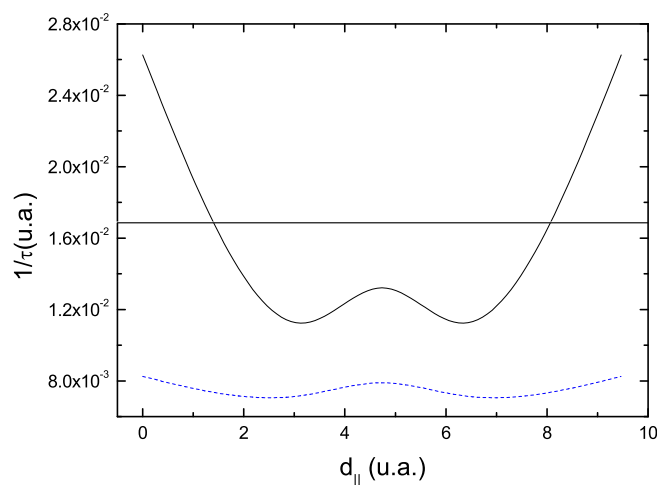


FIGURA 5.13: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) en función de la distancia paralela a un átomo de Ag cuando nos desplazamos a lo largo de una dirección de 30° con respecto a la dirección $[110]$, para $z_a = 2$ u.a. Línea continua: contribución de electrones s y d . Línea rayada: contribución sólo de electrones s . El valor de la tasa Auger con el modelo jellium aparece como una línea horizontal.

empaquetamiento de la cara (111).

Vamos a pasar a analizar la fracción de iones de He que sobreviven a la neutralización. En este caso, sólo vamos a analizar el caso de He^+ incidiendo con 4 keV de energía. La razón de esto es la disponibilidad de experimento. El estudio que el grupo experimental realizó para el caso de Ag(111) fue menos amplio que para Ag(110) y sólo disponemos de un buen resultado experimental para esta energía. En la Fig.5.15 presentamos los resultados obtenidos para la fracción iónica de He 4 keV superviviente a la neutralización según el ángulo azimutal de la trayectoria del ion respecto del objetivo. Podemos ver en la figura que la fracción iónica para direcciones random es del orden de 0.04%, bastante más pequeña que en el caso de Ag(110), lo que concuerda con la mayor densidad atómica y, por lo tanto, electrónica en este caso. También se aprecia una estructura de máximos en torno a 0° , con variaciones muy fuertes en pocos grados. En 0° tenemos un mínimo debido de nuevo a las trayectorias simuladas. Hay que recordar que en el esquema 5.12,

5.3 Fracción de iones He supervivientes en Ag(111)

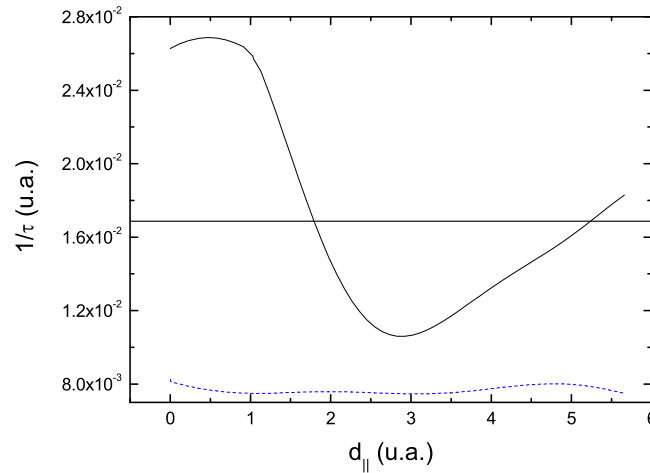


FIGURA 5.14: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) en función de la distancia paralela a un átomo de Ag cuando nos desplazamos a lo largo de una dirección de 15° con respecto a la dirección [110], para $z_a = 2$ u.a. Línea continua: contribución de electrones s y d . Línea rayada: contribución sólo de electrones s . El valor de la tasa Auger con el modelo jellium aparece como una línea horizontal.

las trayectorias de 0° son la que aparece dibujada y sus paralelas. Obtenemos para este ángulo dos grupos de trayectorias: uno compuesto por trayectorias que se quedan lejos de la superficie correspondiente a aquellas que van por encima, o casi, de una fila de átomos y otro correspondiente a las que se acercan mucho a la superficie entre dos filas de átomos de la primera capa. La probabilidad de supervivencia del segundo grupo es cero, lo que provoca el mínimo en la figura. Debido a la geometría de la cara (111), este efecto desaparece muy rápido en cuanto nos desviamos un poco de 0° , donde ya obtenemos un solo grupo de trayectorias que se quedan lejos de la superficie dando lugar a un máximo. A continuación, al aumentar el ángulo azimutal se tiende a una situación estable intermedia para las direcciones random.

De nuevo podemos apreciar que los resultados teóricos obtenidos con nuestro modelo LCAO reproducen el perfil azimutal experimental y ajustan bien a los valores numéricos para las fracciones de iones supervivientes.

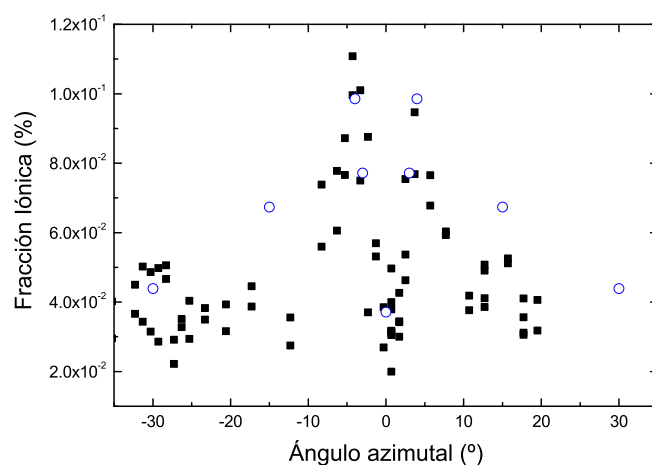


FIGURA 5.15: Fracción de iones en función del ángulo azimutal para He^+ de 4 keV de energía incidente en la superficie Ag(111). Los resultados experimentales (cuadros) se comparan con los resultados teóricos según el modelo LCAO (puntos).

5.4 Conclusiones

En este capítulo hemos utilizado las tasas de neutralización Auger de He^+ en Ag calculadas con nuestro modelo LCAO, para hallar la fracción teórica de iones que sobrevive a la neutralización en un experimento en el que un haz de iones de He de baja energía, en incidencia rasante, es dispersado por distintas superficies cristalográficas de Ag, y así comparar dicha fracción con los resultados experimentales obtenidos :

- Aplicamos las tasas de neutralización Auger para el cálculo de las fracciones de iones He supervivientes para Ag(110) y Ag(111). Vimos que realmente obtenemos un acuerdo muy bueno entre teoría y experimentos, lo que nos lleva a afirmar que el LCAO es un modelo válido con el que obtener resultados teóricos para procesos de neutralización Auger en metales.

- Analizamos la influencia de los diversos factores tratados en el análisis de tasas Auger (hibridización, aceleración imagen, descripción del jellium) en el cálculo de las fracciones iónicas, lo que nos confirmó la necesidad de una correcta inclusión de los mismos para reproducir los experimentos.

- Por último, también existe un importante factor estadístico en el cálculo con dinámica molecular de las trayectorias de los iones. Para la obtención de trayectorias realistas es necesario incluir las vibraciones de la red; asimismo, el describir correctamente la interacción del ion con la superficie metálica no es evidente; nosotros hemos utilizado una de las formas más sencillas de hacerlo: suponiendo la ganancia de energía del ion como constante, que si bien no arroja malos resultados, ofrece mucho margen de mejora en este aspecto.

6 Procesos de pérdida Auger

Hasta ahora, en este trabajo hemos estudiado los procesos de neutralización Auger de iones de He en superficies metálicas, Al y Ag en nuestro caso. En este capítulo, vamos a pasar a ocuparnos de otro tipo de proceso que puede darse entre átomos de He neutros y superficies metálicas: la pérdida Auger. Un proceso de pérdida Auger es un proceso de dos electrones en el que, debido a la interacción con el metal, un átomo neutro de He pierde uno de sus electrones provocando la excitación de un electrón del metal. Este proceso se produce a costa de la energía cinética del electrón del ion respecto al metal, como no podía ser de otra forma debido a la conservación de la energía.

El interés por calcular la probabilidad por unidad de tiempo de que un átomo neutro se ionice mediante un proceso de pérdida Auger, tasa de pérdida Auger a partir de ahora, aparece de forma natural al pensar si las fracciones de supervivencia iónica obtenidas para He^+ en Al y Ag son correctas. En el Capítulo 3, Sec. 3.3, calculamos dicha fracción de supervivencia iónica de He^+ en Al(111) para iones de baja energía en incidencia rasante. En la Fig.3.24, pudimos ver que los resultados teóricos calculados con el modelo jellium y el modelo LCAO eran similares, pero no se ajustaban demasiado bien a los experimentos para las energías más altas, 3 y 4 keV. ¿Podría ser que la diferencia entre los resultados teóricos y experimentales se debiese a los átomos de He que, una vez neutralizados, vuelven a ionizarse por procesos de pérdida Auger? El hecho de que la discordancia sea mayor al aumentar la energía de los iones incidentes apunta en esta dirección. Tampoco creemos que nuestro modelo teórico para neutralización Auger sea incorrecto, teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos, sobre todo, para He^+ en Ag.

Por lo tanto, vamos a calcular tasas de pérdida Auger para el caso de He cerca de una superficie de Al. Hasta donde nosotros sabemos, nadie ha calculado teóricamente dichas tasas hasta ahora, así que como primer intento de aproximación al problema usaremos el modelo de jellium.

6.1 Modelo teórico jellium para procesos de pérdida Auger

Vamos a abordar el problema de la pérdida Auger exactamente igual a como lo hicimos para la neutralización. Usaremos teoría de perturbaciones a primer orden, con lo que partiremos de nuevo de la Regla de Oro de Fermi, y nuestro elemento perturbativo será otra vez la interacción Coulomb entre electrones. Es decir, realizamos un desarrollo completamente análogo al expuesto en la Sec. 2.1. De la misma forma, todas las aproximaciones expuestas en este desarrollo, como la imperturbabilidad de los estados antes y después de la interacción, así como todo lo concerniente al nivel de energía del He, Sec. 1.2.2, son exactamente iguales.

Así, el resultado que se obtiene en la Eq.(2.9) es prácticamente igual para el caso de pérdida. Las diferencias aparecen fácilmente si nos damos cuenta que, en el caso de pérdida Auger, el estado atómico $|a\rangle$ es ahora parte del estado inicial del problema, mientras que el estado $|\vec{k}_{or}\rangle$ es parte del estado final, siendo el estado que representa al electrón del metal que se excita debido a la interacción, y pasa a ocupar un estado excitado vacío del metal:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |0\rangle \otimes |a\rangle \\ |f\rangle &= |n\rangle \otimes |\vec{k}_{or}\rangle, \end{aligned} \quad (6.1)$$

Debido a este cambio, en la Eq.(2.9) la suma de estados del metal cambiará: $\sum_{k < k_F} \rightarrow \sum_{k > k_F}$. También aparecerán pequeños cambios en la delta de conservación de energía y en los elementos de matriz, como veremos a continuación.

Vamos a suponer que la velocidad del ion es paralela a la superficie del metal, $\vec{v} = v_{\parallel} \vec{\rho}$. Esto es válido, ya que el modelo está pensado para incidencia rasante. Nuestras funciones de onda para el electrón del átomo y para el electrón del metal serán, en el sistema de referencia en que el sólido está en reposo,

$$\begin{aligned} |\psi_a\rangle &= \varphi_a(\vec{r} - \vec{v}_{\parallel} t, z - z_a) e^{i\vec{v}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}} e^{-i(E_a + \frac{1}{2}v^2)t} \\ |\varphi_k\rangle &= \frac{1}{2\pi} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}} \psi_{k_z}(z), \end{aligned} \quad (6.2)$$

donde las funciones de onda del metal vuelven a ser ondas planas en la parte paralela a la superficie y las soluciones a la ecuación de Schrödinger para electrones libres ante un potencial escalón que simula la superficie, en la parte normal a la

6.1 Modelo teórico jellium para procesos de pérdida Auger

misma; y la función de onda del átomo φ_a se obtiene de un cálculo variacional, todo igual a como se explica en las Secs. 2.2 y 7. Con estas funciones de onda, el elemento de matriz de la Eq.(2.10) tendrá ahora la forma

$$\begin{aligned} \langle \varphi_k | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}} e^{-q_{\parallel} |z-z_1|} | \psi_a \rangle &\propto \int d\vec{\rho} e^{-i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}} e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}} e^{i\vec{v}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}} \times \\ &\times \varphi_a(\vec{r} - \vec{v}_{\parallel} t, z - z_a) e^{-i(E_a + \frac{1}{2}v^2 - E_k)t}; \end{aligned} \quad (6.3)$$

haciendo ahora el cambio de variable $\vec{\rho}' = \vec{\rho} - \vec{v}_{\parallel} t$ tenemos que

$$\begin{aligned} \langle \varphi_k | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{\rho}} e^{-q_{\parallel} |z-z_1|} | \psi_a \rangle &\propto e^{-i(E_a + \frac{1}{2}v^2 - E_k - v^2 + (\vec{k}_{\parallel} - \vec{q}_{\parallel}) \cdot \vec{v}_{\parallel})t} \times \\ &\times \int d\vec{\rho}' e^{-i(\vec{k}_{\parallel} - \vec{v}_{\parallel} - \vec{q}_{\parallel}) \cdot \vec{\rho}'} \varphi_a(\vec{\rho}', z - z_a). \end{aligned} \quad (6.4)$$

Podemos ver que el exponente de la exponencial temporal se puede escribir $E_a - \frac{1}{2}[(\vec{k}_{\parallel} - \vec{v}_{\parallel})^2 + k_z^2] - \vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel}$; si ahora realizamos el cambio de variable $\vec{k}_{\parallel} - \vec{v}_{\parallel} = \vec{k}'_{\parallel}$, siguiendo el desarrollo que nos llevó a la Eq.(2.9) obtendremos para la conservación de la energía $\delta(E_a - E_{k'} - \vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel} - \omega)$, donde nos aparece un cambio de signo respecto a la neutralización, además del término extra del momento transferido por la velocidad paralela, efecto directo de considerar la velocidad del ion. El cambio de variable dará lugar también a que $\sum_{k > k_F} \rightarrow \sum_{|k' + \vec{v}_{\parallel}| > k_F}$ para los estados del metal. Cambiando k' por k (variable muda), obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\text{espin}}}(\vec{R}_a) &= 2 \sum_{|k + \vec{v}_{\parallel}| > k_F} \int_0^{\infty} d\omega \int \frac{d\vec{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \int dz \int dz' \times [-\text{Im}\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z')] \times \\ &\times V(\vec{k}; \vec{q}_{\parallel}, z) V^*(\vec{k}; \vec{q}_{\parallel}, z') \delta(E_a - E_k - \vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel} - \omega), \end{aligned} \quad (6.5)$$

con

$$V(\vec{k}; \vec{q}_{\parallel}, z) = \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int d\vec{\rho} \frac{1}{2\pi} e^{-i(\vec{k}_{\parallel} - \vec{q}_{\parallel}) \cdot \vec{\rho}} e^{-q_{\parallel} |z_1 - z|} \varphi_a(\vec{\rho}, z_1 - z_a) \psi_{k_z}(z_1), \quad (6.6)$$

que no deja de ser una forma más explícita de la Eq.(2.10).

Podemos desarrollar un poco más la Eq.(6.5). Vamos a suponer que la velocidad paralela sólo tiene componente según el eje x , lo cual no cambia nuestro problema por la isotropía del metal en las coordenadas paralelas en un modelo jellium. Si $\vec{v}_{\parallel} = v_{\parallel} \vec{x}$, $\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel} = q_{\parallel} v_{\parallel} \cos \varphi_q$. Ahora, en coordenadas polares, el $d\vec{q}_{\parallel} = q_{\parallel} dq_{\parallel} d\varphi_q$ y, por la forma de las funciones de onda para electrones del átomo y del metal que usamos aquí, la única dependencia funcional con el $\cos \varphi_q$

aparecerá a través de los elementos de matriz, Eq.(6.6), con la forma $|\vec{k}_{\parallel} - \vec{q}_{\parallel}|^2 = k_{\parallel}^2 + q_{\parallel}^2 - 2k_{\parallel}q_{\parallel} \cos(\varphi_k - \varphi_q) = k_{\parallel}^2 + q_{\parallel}^2 - 2k_{\parallel}q_{\parallel}[\cos\varphi_k \cos\varphi_q - \sin\varphi_k \sin\varphi_q]$, por lo que finalmente tenemos en la Eq.(6.5)

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\varphi_q f[|\vec{k}_{\parallel} - \vec{q}_{\parallel}|^2] \delta(E_a - E_k - \omega - q_{\parallel}v_{\parallel} \cos\varphi_q) = \\ & [\cos\varphi_q = x_q \Rightarrow -\sin\varphi_q d\varphi_q = dx_q] \\ & = 2 \int_{-1}^1 \frac{dx_q}{\sqrt{1-x_q^2}} f[|\vec{k}_{\parallel} - \vec{q}_{\parallel}|^2] \delta(E_a - E_k - \omega - q_{\parallel}v_{\parallel}x_q), \end{aligned}$$

y podemos hacer esta integral con la delta de conservación de energía, obteniendo finalmente para la Eq.(6.5)

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\text{espin}}}(\vec{R}_a) &= 2 \sum_{|k+\vec{v}_{\parallel}|>k_F} \int_0^{\infty} d\omega \int_0^{\infty} \frac{dq_{\parallel}}{(2\pi)^2} \frac{2}{\sqrt{1-x_q^2}} \times \\ & \times \int dz \int dz' [-\text{Im}\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z')] V(\vec{k}; \vec{q}_{\parallel}, z) V^*(\vec{k}; \vec{q}_{\parallel}, z'), \end{aligned} \quad (6.7)$$

con la restricción marcada por la delta de conservación de energía

$$x_q = \cos\varphi_q = \frac{E_a - E_k - \omega}{q_{\parallel}v_{\parallel}} \Rightarrow -1 \leq \frac{E_a - E_k - \omega}{q_{\parallel}v_{\parallel}} \leq 1. \quad (6.8)$$

Las restricciones introducidas por esta inecuación junto con las que se obtienen de operar de forma muy parecida en la suma de estados \vec{k} con la inecuación $|k + \vec{v}_{\parallel}| \geq k_F$, nos dan los valores límite posibles en nuestro problema para E_k y ω , teniendo inicialmente un E_a dado y utilizando un q_{\parallel} máximo de corte, marcado por la tendencia a 0 de la función respuesta de superficie χ para momentos transferidos altos.

6.2 Tasas de pérdida Auger de He en Al

Vamos a exponer en esta sección los resultados obtenidos para tasas de pérdida Auger de He en Al utilizando el modelo jellium descrito en la sección anterior. Al igual que para el caso de las tasas de neutralización Auger, calcularemos las tasas de pérdida en función de la distancia perpendicular z del He a la superficie del metal. De acuerdo a la expresión final para la tasa de pérdida Auger, Eq.(6.7), necesitamos conocer el nivel de energía del $He - 1s$, que recordemos

E(keV)	$v_{\parallel,3.5^\circ}$ (<i>u.a.</i>)
2.0	0.14167
3.0	0.17352
4.0	0.20036
6.0	0.24539

Table 6.1: Valores de v_{\parallel} del He, en unidades atómicas, según su energía inicial, para un ángulo incidente de 3.5° .

que lo tomamos constante para todas las distancias z donde calculamos, y la velocidad paralela del ion v_{\parallel} . Como ya dijimos, este modelo está pensado para describir ionización Auger para átomos de He de baja energía en incidencia rasante. Así, vamos a mostrar resultados para He con energías entre 2 y 6 keV. El ángulo de incidencia que tomaremos para calcular su velocidad paralela a la superficie será 3.5° , ya que es el ángulo de incidencia de los experimentos con los que comparamos resultados teóricos en la Sec. 3.3. De todas formas, estas mismas velocidades paralelas serán válidas para otros ángulos θ mientras se cumpla que $\cos \theta \simeq 1$. En la Tabla 6.1 mostramos dichas velocidades paralelas para el rango de energías del He que vamos a calcular.

Durante el proceso de cálculo de las tasas de pérdida Auger, fuimos observando varias características importantes. En primer lugar, para átomos de He con una energía incidente de 2 keV la tasa de pérdida Auger es 0, sólo para energía incidente de 3 keV ésta empieza a ser apreciable. Existe un umbral de energía por debajo del cual no tenemos energía cinética suficiente para que se produzca la ionización del He. En segundo lugar, tampoco tenemos tasa de pérdida apreciable, en el rango de energías incidentes en que nos hallamos, hasta que el nivel de energía 1s del He está entorno a -17 eV respecto del vacío, es decir, ~ 7.6 eV por encima de su nivel respecto del vacío $E_{1s,vac} = -24.6$ eV para $z \rightarrow \infty$. Esto nos está indicando también la cantidad de energía cinética de que disponemos para que el He pueda ionizarse. Si el nivel He $-1s$ está muy profundo en energías, muy ligado, no disponemos de energía suficiente para que se ionice. Entonces, para energías mayores (6 keV) la tasa de pérdida será apreciable para niveles de energía del He $-1s$ más profundos, como veremos a continuación.

Pasamos ahora a mostrar las tasas de pérdida Auger. Es necesario decir que

las mostramos como función de la distancia perpendicular z a la primera capa de átomos de la cara (111) del Al. Como vimos en la Sec.2.3.2, esto implica que el borde del jellium se sitúa a $\frac{1}{2}d$ (Lang y Kohn, 1970) de la primera capa de átomos, siendo d la distancia entre planos atómicos del Al(111). La razón de esta representación es que más adelante en este capítulo compararemos resultados teóricos con experimentos realizados con He en Al(111), por lo que resultará más ilustrativa, si bien no supone más que un desplazamiento en el eje de abscisas. En la

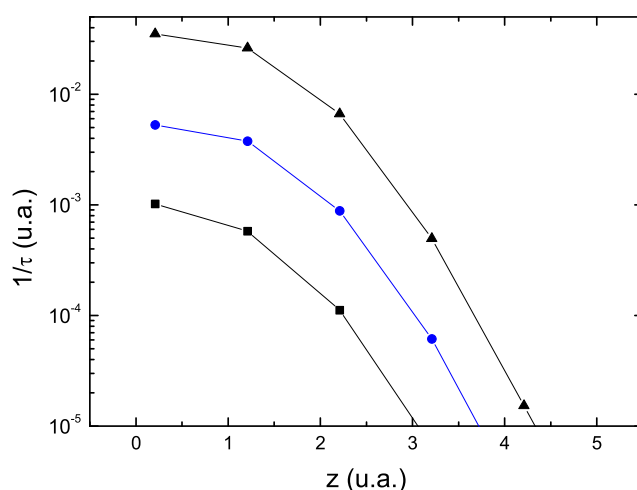


FIGURA 6.1: Tasa de pérdida Auger de He en Al(111) en función de la distancia perpendicular a la superficie, para un nivel de energía del He $-1s$ igual a $E_{1s,vac} + 13eV$ y para energías del He incidente de 3 keV(cuadrados), 4 keV(puntos) y 6 keV(triángulos).

Fig.6.1 mostramos las tasas de pérdida Auger de He en Al(111) para un nivel fijo del He $-1s$ igual a $E_{1s}(z \rightarrow \infty) + 13eV$ y para distintas energías incidentes. Podemos ver en la figura como la tasa de pérdida es mayor cuanto mayor es la energía incidente del He, ya que disponemos de mayor cantidad de energía cinética para excitar los pares electrón-hueco. Asimismo, se aprecia que las pendientes de las curvas son muy fuertes y para distancias de entre 3 y 4 $u.a.$, dependiendo de la energía incidente, todas han caído varios órdenes de magnitud. Es decir, la pérdida Auger es un proceso que sólo puede producirse cuando el átomo de He se encuentra cercano a la superficie.

A continuación, en la Fig.6.2 se representan las tasas de pérdida Auger de He en Al(111) para 3, 4 y 6 keV de energía incidente, en función del desplazamiento del nivel de energía $He - 1s$ respecto ese nivel para $z \rightarrow \infty$. En la figura podemos

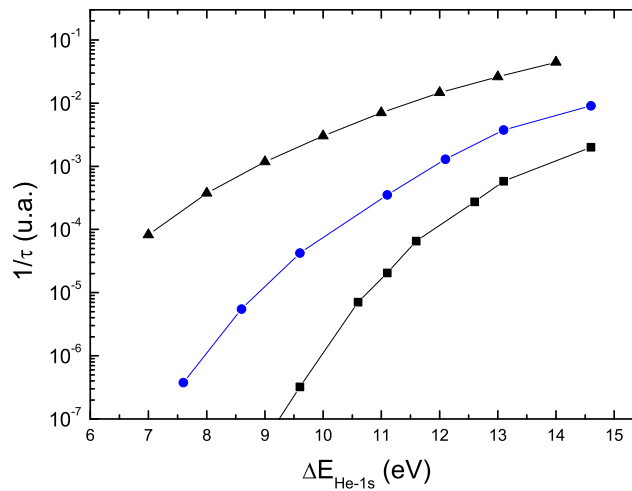


FIGURA 6.2: Tasa de pérdida Auger de He en Al(111) en función del desplazamiento del nivel de energía del $He - 1s$ respecto del nivel en $z \rightarrow \infty$, para una distancia fija del He a la superficie $z = 1.21 u.a.$, y energía incidente del mismo: 3 keV(triángulos), 4 keV(puntos) y 6 keV(cuadrados).

apreciar cómo la tasa de pérdida Auger aumenta si el nivel de energía es mayor: se necesita menos energía para ionizar el He, luego hay más pares electrón-hueco susceptibles de excitarse. Si nos fijamos en las dos figuras de tasas de pérdida Auger, también podemos ver que al aumentar la energía incidente del He o el desplazamiento positivo del nivel de energía $He - 1s$, en intervalos idénticos para cada caso, el cambio en la tasa de pérdida es mayor en los primeros pasos (energías bajas) que cuando ya hemos alcanzado energías más altas, los saltos entre curvas son más pequeños en la Fig.6.1 y la pendiente de las curvas decrece en la Fig.6.2.

6.3 Probabilidad de supervivencia iónica de He^+ en Al

En esta sección vamos a incorporar las tasas de pérdida Auger calculadas en la anterior, para obtener la fracción de iones que sobreviven a la neutralización o de iones formados en experimentos de dispersión de He^+ y He° en Al(111), respectivamente.

Para calcular dicha fracción de iones resolveremos una ecuación diferencial de población:

$$\frac{dn_+}{dt} = \frac{1}{\tau_L}(t)n_0 - \frac{1}{\tau_C}(t)n_+ = \frac{1}{\tau_L}(t) - \left(\frac{1}{\tau_L}(t) + \frac{1}{\tau_C}(t) \right) n_+, \quad (6.9)$$

con $\frac{1}{\tau_L}, \frac{1}{\tau_C}$ las tasas de pérdida y neutralización Auger, respectivamente, y n_+ y n_0 las fracciones de iones y neutros, respectivamente. Cambiando la condición inicial $n_+ = 1$ por $n_+ = 0$ pasamos de iones incidentes a átomos neutros incidentes.

Así, para poder resolver la ecuación diferencial anterior, necesitamos conocer las tasas de neutralización y pérdida Auger en cada tiempo t y, por lo tanto, las trayectorias que seguirán los átomos (iones) de He en su proceso de dispersión en Al, ya que tenemos calculadas las tasas Auger en función de la distancia del He a la superficie. Calculamos estas trayectorias utilizando el código Kalypso, cuyas características fueron bien descritas en la Sec. 5.1.2. Como vimos, este código calcula trayectorias realistas de los átomos mediante dinámica molecular dándonos su posición en 3D para cada paso de tiempo t . Si recordamos, cuando tratamos la fracción de iones de He^+ en Al teniendo en cuenta sólo la neutralización Auger en la Sec. 3.3, no habíamos calculado estas trayectorias. En aquel momento no era necesario un nivel de exactitud tan alto como ahora. ¿Por qué ahora necesitamos unas trayectorias realistas mucho más exactas? Vimos en la sección anterior que sólo obtenemos tasas de pérdida Auger apreciables cuando el nivel $He - 1s$ está desplazado positivamente, cuando ha empezado a promocionar. Como vimos en la Sec. 3.2.5, en la Fig.3.21, el nivel de energía $1s$ del He no empieza a promocionar hasta que la interacción del mismo con los electrones de core del Al se hace apreciable, cosa que ocurre cuando el He se encuentra cerca de la superficie, aproximadamente para $z \lesssim 2$ u.a. Luego, para poder tratar apropiadamente los procesos de ionización o reionización Auger, deberemos conocer,

para cada punto de la trayectoria del He, el nivel de energía del $He - 1s$ en ese punto y obtener la tasa de pérdida Auger correspondiente. Por lo tanto, necesitamos tener unas trayectorias de los átomos (iones) de He muy exactas. Asimismo, también queda claro en la discusión anterior que necesitamos conocer el comportamiento del nivel de energía $1s$ del He frente al Al para realizar nuestros cálculos correctamente.

6.3.1 Nivel de $He - 1s$ frente a una superficie de Al

Cuando tratamos la neutralización Auger teóricamente en el Capítulo 2, ya se trató la variación del nivel de energía del He frente a una superficie metálica. Posteriormente, al estudiar el proceso para neutralización de He^+ en Al, vimos en la Sec. 3.2.5 que la utilización de un nivel variable para el $He - 1s$ frente a Al suponía una corrección pequeña en la tasa de neutralización Auger, excepto para distancias a la superficie $z \lesssim 1.25 \text{ u.a.}$

Ahora, para tratar la ionización Auger, hemos visto que necesitamos utilizar un nivel variable de energía para el $He - 1s$ para poder obtener tasas de pérdida apreciables del He en Al. Además, una vez analizadas las trayectorias del He calculadas mediante KALYPSO2, se aprecia que para energías incidentes $\geq 4 \text{ keV}$, su punto de máximo acercamiento es $\sim 1.2 \text{ u.a.}$, por lo que sería necesario introducir el nivel variable de energía. En la Fig. 6.3 mostramos de nuevo el nivel de energía del He^+ acercándose a Al(111) calculado teóricamente en (García *et al.*, 2003) junto con el mismo nivel calculado a partir de datos experimentales por S. Wethekam en el grupo de H. Winter, obtenido de (Wethekam y Winter, 2007a). Se aprecia rápidamente que el nivel teórico empieza a promocionar más cerca de la superficie que el experimental. Efectivamente, en nuestros primeros cálculos de supervivencia iónica e ionización de He^+ en Al(111) ya apreciamos que, utilizando el nivel teórico de la figura, no conseguimos ningún tipo de efecto debido a la pérdida Auger: las fracciones de iones supervivientes se mantienen sin cambio y, para incidencia de átomos neutros, no aparecen iones de He. Esto se debe a que este nivel no alcanza energías donde la tasa de pérdida Auger es apreciable hasta $z \lesssim 1.1 \text{ u.a.}$ y, según las trayectorias obtenidas, pocas partículas alcanzan y/o sobrepasan ese punto. Sin embargo, con un nivel que se comporte como el nivel experimental de la figura sí obtenemos resultados aceptables, que examinaremos más adelante, debido a que comienza a promocionar antes y alcanza las

6 Procesos de pérdida Auger

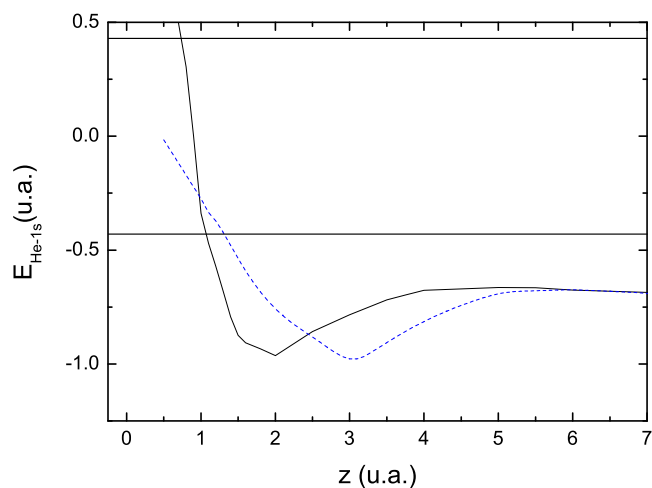


FIGURA 6.3: Niveles de energía (respecto al nivel de Fermi) de He^+ aproximándose a la superficie de Al(111). Línea rayada: nivel obtenido con datos experimentales en (Wethekam y Winter, 2007a). Línea continua: nivel teórico adiabático con el He on-top de un átomo de Al. Los límites de la banda de conducción están marcados por sendas líneas horizontales.

energías donde la tasa de pérdida Auger empieza a ser apreciable (aproximadamente donde el nivel cruza la banda de conducción para las energías incidentes en que nos movemos) ~ 0.3 u.a. antes que el nivel teórico.

Dicho nivel teórico fue calculado para He situado frente a un solo átomo de Al en función de la distancia entre ambos, lo que difiere bastante de la situación real de un átomo frente a un sólido. En nuestro caso, un átomo de He se acerca en incidencia rasante a una superficie de Al y pasará por distintas posiciones respecto a la celda unidad de superficie, que no serán on-top, luego es fácil suponer una sobre-estimación en el nivel teórico. Además, en las trayectorias calculadas para el He se incluyen las vibraciones de los átomos de la red debido a la temperatura, que son del orden de 0.3 u.a. para el Al a temperatura ambiente, por lo que la posición exacta del He respecto a un átomo de Al tiene una incertidumbre añadida (Wethekam y Winter, 2007b). Visto todo lo anterior, utilizaremos para realizar nuestros cálculos posteriores, como nivel de energía del $\text{He} - 1s$, el nivel

E(keV)	$pice_{2.05^\circ}$ (u.a.)
3.0	1.40
4.0	1.20
6.0	1.05

Table 6.2: Valores del ápice de las trayectorias del He dispersado en Al(111), en unidades atómicas, según su energía inicial, para un ángulo incidente de 2.05° .

experimental de la Fig.6.3.

6.3.2 Trayectorias de He dispersado por Al(111)

Para calcular las trayectorias de los átomos (iones) de He al ser dispersados por Al(111), comentamos antes que usamos el código KALYPSO2, cuyos detalles ya describimos en la Sec. 5.1.2. Dicho código utiliza un potencial de tipo ZBL como potencial repulsivo entre átomo y superficie. Sin embargo, el grupo de H. Winter, cuyos resultados experimentales compararemos con nuestros cálculos en la siguiente sección, ha observado que el potencial ZBL es demasiado repulsivo analizando los resultados experimentales de He dispersado sobre Ag y Al (Schüller *et al.*, 2004). Así, para ajustarnos a las condiciones experimentales, al simular trayectorias en este caso, redujimos en el KALYPSO la longitud de apantallamiento del potencial un 20%. Además, también tuvimos en cuenta la ganancia de energía perpendicular experimentada por los iones debido al potencial imagen, ganancia que tomamos de los valores experimentales obtenidos en (Wethekam y Winter, 2007a), donde pueden consultarse todos los detalles técnicos de estos experimentos. El ángulo incidente utilizado fue de $\theta = 2.05^\circ$. Como ya ocurría para el caso de He^+ en Ag, Capítulo 5, los ápices de las trayectorias obtenidas para cada energía se distribuyen en una gaussiana cuyos máximos aparecen en la Tabla 6.2. Podemos observar que, para 4 y 6 keV, los valores del ápice son del orden de distancias a la superficie donde el nivel de energía del $He - 1s$ ha comenzado a promocionar y su variación ha de tenerse en cuenta en los cálculos de supervivencia iónica y reionización, Fig.6.3.

En este punto, vamos a justificar partiendo del nivel de energía del $He - 1s$ y de las trayectorias calculadas para el He dispersado en Al, la imposibilidad de

que se produzcan procesos de pérdida resonante en este modelo. En la Fig.6.4

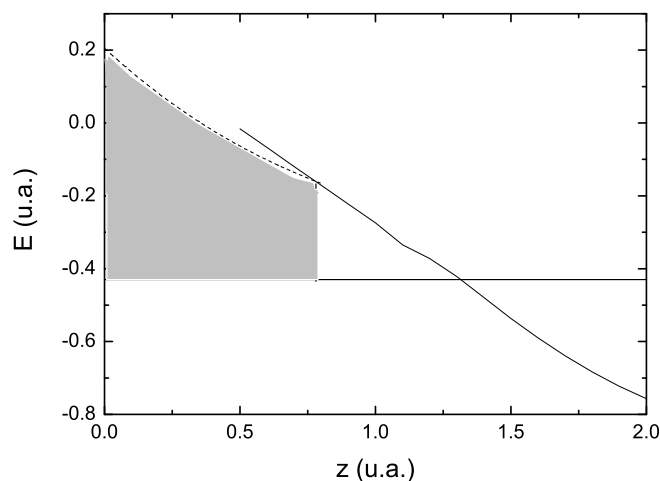


FIGURA 6.4: Nivel de energía (respecto al nivel de Fermi) de He^+ aproximándose a la superficie de Al(111) (línea continua). Línea rayada: separación entre estados ocupados (zona sombreada) y desocupados debido a la distorsión de la esfera de Fermi por la velocidad del ion. El límite inferior de la banda de conducción está marcado con línea horizontal.

representamos el nivel de energía del $He - 1s$ experimental de la Fig.6.3, que utilizaremos en nuestros cálculos, en función de la distancia a la superficie para $z \leq 2.0$ u.a., respecto del nivel de Fermi. También aparecen representados los estados ocupados (zona sombreada) y desocupados, calculados según la Ref.(Zimny y Miskovic, 1991). Estos estados aparecen como un efecto de la velocidad del ion, introducido en nuestro desarrollo teórico por la suma de estados para $|k + \vec{v}_{\parallel}| > k_F$, y pueden interpretarse como una distorsión de la esfera de Fermi. Podemos ver en la figura, que el nivel de energía del $He - 1s$ alcanza la energía donde empieza a haber estados desocupados por debajo del nivel de Fermi para $z \sim 0.8$ u.a., y hemos visto que las trayectorias calculadas para nuestras condiciones nunca llegan a estar tan cerca de la superficie, por lo que los procesos de ionización resonante no son posibles.

6.3.3 Fracciones iónicas de He dispersado por Al(111)

Con lo que hemos visto en las dos secciones anteriores, podemos concluir que todos los procesos de ionización Auger se producirán para distancias $z \leq 1.5 \text{ u.a.}$ del He a la superficie de Al. De hecho, la promoción del nivel de energía del $He - 1s$ se produce para distancias tan cercanas a la superficie porque es un efecto ocasionado por los electrones de core del Al, que están muy localizados. Debido a esto y a lo sensible de la tasa de pérdida a la variación del nivel, es necesario introducir un ajuste más en nuestro modelo. Para las distancias en que pueden producirse los procesos de pérdida, $z \lesssim 1.5 \text{ u.a.}$, tanto la tasa de pérdida como la de neutralización se calcularán para la distancia z del átomo a la superficie, para el nivel de energía correspondiente a la distancia total del ion al átomo de Al más cercano, es decir, calcularemos

$$\frac{1}{\tau_{L,C}} \left(z, E \left[d = \sqrt{z^2 + d_{\parallel}^2} \right] \right).$$

Así, en la Fig.6.5 se representan las tasas de pérdida y neutralización Auger en función de la distancia del He a la superficie, aplicando para cada distancia el nivel de energía que le corresponde según el nivel experimental de la Fig.6.3, para $z \leq 1.5 \text{ u.a.}$ Podemos ver que para $z > 1.4 \text{ u.a.}$ las tasas de pérdida van a cero para todas la energías incidentes.

Finalmente, vamos a mostrar los resultados que obtenemos para fracciones iónicas de He^+ / He° dispersado en Al(111), resolviendo la Eq.6.9 introduciendo nuestras tasas de pérdida y neutralización Auger según las trayectorias descritas en la Sección anterior y utilizando el nivel de energía del $He - 1s$ experimental de la Fig.6.3.

En primer lugar, en la Fig.6.6 se presentan de nuevo los resultados para la fracción de iones supervivientes para He^+ dispersado en Al(111) con un ángulo incidente $\theta = 3.5^{\circ}$, en función de su energía incidente. Los resultados experimentales y los obtenidos despreciando los procesos de pérdida Auger son los mismos que en la Fig.3.24. Como podemos ver en la figura, cuando incorporamos los procesos de pérdida con el tratamiento de las trayectorias con dinámica molecular, aparece un aumento de la fracción iónica en 3 y 4 keV. Sin embargo, hay que decir que para 3 keV esta diferencia está ocasionada por un efecto de las trayectorias calculadas, mientras que en 4 keV sí aparece un crecimiento sustancial de la fracción iónica debido a los procesos de pérdida. Este resultado se corresponde

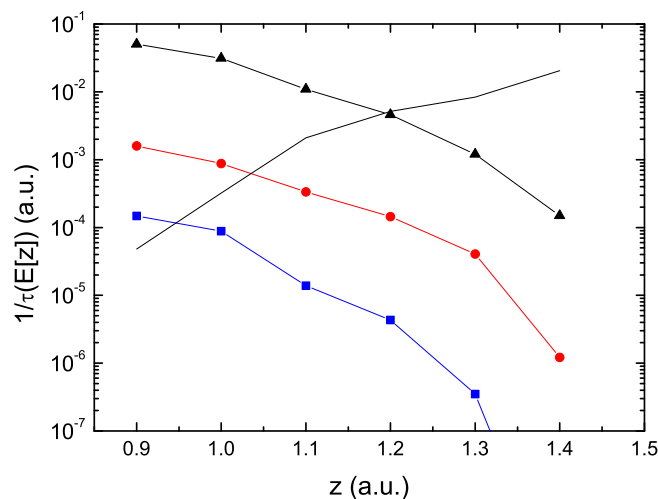


FIGURA 6.5: Tasa de Auger de He en $Al(111)$ en función de la distancia a la superficie de Al , aplicando para cada distancia el nivel de energía del $He - 1s$ correspondiente según el nivel experimental de la Fig.6.3: tasa de neutralización (línea continua); tasa de pérdida para energías del He incidente de $3 keV$ (cuadrados), $4 keV$ (puntos) y $6 keV$ (triángulos).

bien con el comportamiento de las trayectorias y del nivel de energía del He . En el caso de $3 keV$, los ápices de las trayectorias del He son $\sim 1.3 u.a.$, una distancia en la que el nivel de energía de la Fig.6.3 todavía no ha promocionado lo suficiente para obtener una tasa de pérdida Auger considerable, lo que podemos comprobar en la Fig.6.5, donde vemos que la tasa de pérdida en esas distancias para $3 keV$ es muy pequeña. Sin embargo, los ápices en el caso de $4 keV$ están $\sim 1.0 u.a.$, con lo que vemos claramente que tenemos tasas de pérdida de más de un orden de magnitud mayores, lo que da lugar a una corrección apreciable.

A continuación, pasamos a exponer los resultados obtenidos para los experimentos realizados por S. Wethekam en el grupo de H. Winter, en los que He° y He^{+} de distintas energías incidentes son dispersados en $Al(111)$, con un ángulo de incidencia de $\theta = 2.05^{\circ}$ para una dirección azimutal aleatoria. En la Fig.6.7 se muestran las fracciones iónicas resultantes tras la dispersión de He° y He^{+} en $Al(111)$ medidas en dicho experimento (Wethekam y Winter, 2007a),

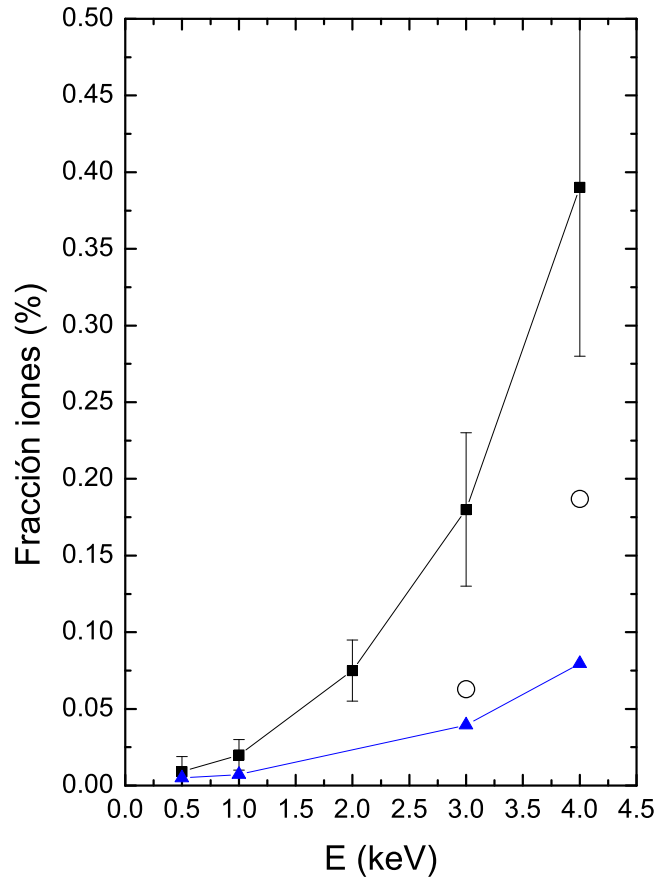


FIGURA 6.6: Fracción de iones supervivientes de He^+ en Al(111) con ángulo de incidencia $\theta = 3.5^\circ$ en función de su energía incidente. Se muestran los resultados obtenidos despreciando los procesos de reionización Auger parametrizando las trayectorias (triángulos arriba) y los resultados incorporando reionización Auger utilizando trayectorias KALYPSO2 (puntos) con los experimentos de la Ref. (?) (cuadrados).

junto con las obtenidas teóricamente calculadas con el modelo descrito más arriba. Vemos en la figura que, si bien el acuerdo no es perfecto, reproducimos características generales del experimento. En el caso de neutros incidentes, teóricamente obtenemos un umbral claro en $E = 3 \text{ keV}$, ya que para energías más bajas no obtenemos iones; las trayectorias se quedan lejos de la superficie y el nivel de energía no promociona. Experimentalmente, también aparece este um-

6 Procesos de pérdida Auger

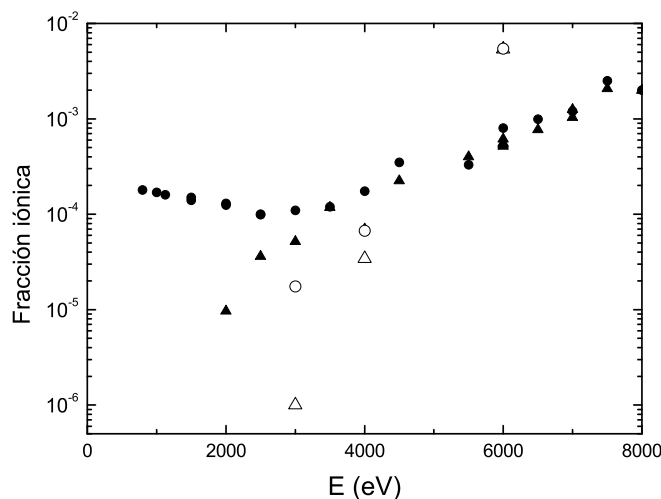


FIGURA 6.7: Fracción de iones resultante tras la dispersión de He^+ / He^0 en Al(111) con ángulo de incidencia $\theta = 2.05^\circ$ y dirección azimutal aleatoria, en función de su energía incidente. Se muestran los resultados experimentales (símbolos completos) y teóricos (símbolos abiertos) para $He^+ \rightarrow He^+$ (puntos) y $He^0 \rightarrow He^+$ (triángulos).

bral, ya que para energías $E = 2,2.5 \text{ keV}$ al medir en el experimento obtienen en muchas ocasiones cero (S. Wethekam, comunicación privada), aunque este umbral aparece más bruscamente de lo que obtenemos teóricamente. Finalmente, para $E \geq 4 \text{ keV}$, tanto teórica como experimentalmente aparece la "pérdida de memoria de condición inicial", es decir, se obtiene la misma fracción iónica para iones y neutros incidentes, aunque parece que nuestros cálculos teóricos sobreestiman dicha fracción para energías altas. Por último, el descenso en la fracción iónica para iones incidentes que nos aparece para 3 y 4 keV , nos lleva a pensar que la tasa de neutralización Auger puede estar ligeramente sobre-estimada. Un cálculo utilizando las tasas de neutralización LCAO con una exactitud en la celda unidad de superficie tan buena como la del cálculo de He^+ en Ag probablemente mejoraría los resultados.

6.4 Conclusiones

En este capítulo hemos desarrollado por primera vez un modelo para el cálculo de tasas de pérdida Auger para iones de baja energía en incidencia rasante sobre superficies metálicas basado en el modelo de jellium. El modelo es similar al desarrollado con el mismo esquema para las tasas de neutralización Auger con la inclusión de la velocidad relativa del ion respecto del metal como principal diferencia.

Hemos calculado tasas de pérdida Auger para el caso de He° en Al para distintas energías incidentes del mismo. Observamos que dichas tasas dependen fuertemente de la energía incidente y que decrecen muy rápido con la distancia del He a la superficie. También vimos que, para obtener tasas de pérdida apreciables, el nivel de energía del $He - 1s$ debe estar más cercano al nivel de Fermi que para el caso de captura Auger, por lo que es fundamental una buena descripción de dicho nivel respecto de la distancia entre He y superficie de Al. Teniendo en cuenta niveles teóricos y experimentales para el He frente a Al, llegamos a la conclusión de que el nivel de energía del $He - 1s$ no promociona lo suficiente como para tener tasas de pérdida apreciables hasta distancias cercanas a la superficie $z \lesssim 1.5 \text{ u.a.}$. De todo esto, se concluye que los procesos de pérdida Auger sólo pueden producirse cuando el He se encuentra muy cerca del Al.

Debido a lo anterior, el cálculo de las trayectorias del He dispersado por Al es fundamental para poder obtener las fracciones iónicas resultantes. Éstas se calculan de nuevo mediante dinámica molecular con KALYPSO2, realizando algunas modificaciones en los potenciales de simulación indicadas por los experimentos.

A partir de los resultados anteriores, justificamos el hecho de que la ionización y reionización resonante no es posible en este caso.

Finalmente, calculamos las fracciones iónicas resultantes incorporando los procesos de pérdida Auger (ionización y reionización) a los de captura (neutralización). Primero, en el experimento del grupo de V.A. Esaulov expuesto ya en el Capítulo 3, donde la corrección debido a los procesos de pérdida mejoró el acuerdo teoría-experimento. A continuación, hicimos lo mismo para los experimentos del grupo de H. Winter, donde miden las fracciones resultantes para He^+ y He° incidente. En este caso, el acuerdo entre teoría y experimento no es exacto, pero reproduce las características generales del mismo, con la aparición de un umbral de energía para la obtención de iones a partir de neutros incidentes, y la

6 *Procesos de pérdida Auger*

pérdida de memoria inicial para energías altas.

7 Conclusiones

A lo largo de este trabajo hemos estudiado los procesos Auger de intercambio de carga entre iones de baja energía y superficies metálicas. A continuación, exponemos un resumen del trabajo realizado con las principales conclusiones del mismo:

(1) Analizamos la teoría general para procesos de neutralización Auger y desarrollamos un nuevo modelo para la descripción de este tipo de procesos, basado en un tratamiento mixto del problema: la respuesta colectiva del metal ante una excitación externa se mantuvo dentro de un tratamiento de tipo jellium, como ya se había hecho en anteriores modelos, mientras que los elementos de matriz del problema fueron descritos en una base formada como combinación lineal de orbitales atómicos localizados (LCAO). La idea es describir el entorno local que afecta al ion cuando se producen los procesos de neutralización de una forma más exacta, mientras que los fenómenos colectivos mantienen un tratamiento más general.

(2) El tratamiento de los elementos de matriz en el nuevo modelo LCAO nos permite incorporar a la descripción de los procesos de neutralización Auger elementos del problema inaccesibles con anteriores modelos:

- Se incluye la estructura cristalina de la superficie del metal neutralizante. Esto da lugar a cambios importantes en la tasa de neutralización Auger dependiendo de la cara cristalográfica tratada; asimismo, provoca que la superficie metálica deje de ser isótropa desde el punto de vista del ion, ya que la tasa de neutralización Auger variará dependiendo de la posición lateral del ion respecto a la celda unidad de superficie, manteniendo la simetría traslacional de la red entre celdas.

- Se incorpora la estructura de bandas del metal al cálculo. Aparece la densidad

7 Conclusiones

de estados del metal. Esto nos permite incluir el efecto de la banda d en metales en los que se supone importante y que el modelo de jellium no lograba describir apropiadamente.

(3) Aplicamos el modelo LCAO por primera vez para el caso de neutralización Auger de He^+ en distintas caras cristalográficas de Al, ya que el Al es un metal bien descrito por el modelo de jellium y esto nos permite contrastar los resultados de nuestro nuevo modelo:

- Calculamos la tasa de neutralización Auger de He^+ en Al(111), (110) y (100), apareciendo distintos valores en cada caso, según su densidad atómica, y observando por primera vez fenómenos de corrugación en este tipo de procesos. Comparamos estas tasas con la obtenida con el modelo jellium, apareciendo diferencias tanto en valor como en pendiente.

- Mostramos que la neutralización Auger de iones por superficies metálicas es un proceso que implica varios átomos del metal.

- Vimos que las tasas de neutralización dependen fuertemente de las integrales de solape, por lo que los orbitales de core no influyen en el proceso y es suficiente introducir en el cálculo los orbitales de valencia.

- Justificamos que la variación del nivel de energía del He^+ no es fundamental en este tipo de procesos y puede tomarse un nivel constante.

- Por último, aplicamos nuestras tasas de neutralización Auger para calcular fracciones de iones supervivientes en experimentos de dispersión de He^+ por Al, obteniendo resultados similares a los del modelo de jellium.

(4) Pasamos a utilizar nuestro modelo LCAO para la neutralización de He^+ en Ag, metal tipo $4d^{10}5s^1$, con la banda $4d$ cerca del nivel de Fermi, por lo que debe ser incluida en los cálculos de tasas de neutralización:

- Calculamos las tasas de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) y (110) y vimos que, efectivamente, los electrones de la banda $4d$ aportan una contribución fundamental y nada despreciable a dichas tasas. Esta aportación da lugar a que los fenómenos de corrugación sean más fuertes que en el Al y que los procesos de neutralización tengan un carácter todavía más local aquí.

- Observamos la importancia de la hibridización entre orbitales para obtener

una correcta descripción de los procesos de neutralización Auger.

(5) Realizamos un cálculo preciso de las fracciones de iones supervivientes de He^+ , en incidencia rasante, dispersado en Ag:

- Calculamos, para Ag(110) y Ag(111), las tasas de neutralización Auger LCAO para múltiples posiciones laterales del ion respecto a la celda unidad de superficie, para tener un buen barrido y obtener, mediante interpolación, la tasa Auger que le corresponde al He^+ para cualquier punto del espacio.

- También calculamos con precisión, mediante simulaciones de dinámica molecular, las trayectorias iónicas, utilizando el código KALYPSO2. Éste simula la interacción ion-metal mediante un potencial ZBL e incluye las vibraciones térmicas de la red.

- Combinando los elementos anteriores, obtuvimos resultados teóricos que ajustan con los experimentos de forma casi perfecta, para distintas energías iónicas incidentes y barriendo en todas las direcciones azimutales.

(6) Desarrollamos un modelo de tipo jellium para los procesos de ionización Auger de un átomo frente a una superficie:

- Elaboramos un modelo jellium para el cálculo de la tasa de pérdida Auger de átomos lentos en incidencia rasante frente a una superficie metálica, incluyendo el efecto de la velocidad relativa del ion respecto al sólido, ya que este tipo de procesos aparecen debido a la energía cinética del ion.

- Aplicamos dicho modelo para el cálculo de tasas de pérdida Auger de He° en Al. Observamos que dichas tasas dependen fuertemente de la energía incidente del He y del nivel de energía del $He - 1s$, por lo que es necesario conocer este nivel de energía de forma precisa. Además, siempre decaen fuertemente con la distancia. Todo lo anterior indica que los procesos de ionización Auger sólo pueden producirse cuando el átomo se encuentra muy cerca de la superficie.

- Por lo tanto, el cálculo de fracciones iónicas resultantes, tanto para He^+ como para He° incidente, requiere un conocimiento exacto de las trayectorias atómicas, por lo que se volvieron a calcular utilizando KALYPSO2.

- Calculamos fracciones iónicas resultantes para He^+ / He° incidente en Al(111), incluyendo procesos de neutralización e ionización, obteniendo resultados que

7 Conclusiones

mejoran el anterior acuerdo entre teoría y experimento para He^+ incidente y describen características generales del proceso para He^0 incidente.

Como conclusión final, podemos decir que hemos desarrollado un modelo para los procesos de neutralización Auger de iones frente a superficies, modelo LCAO, que nos permite dar un paso más en la descripción de este tipo de procesos, ya que incorpora elementos que no podían ser incluidos hasta ahora. Se ha comprobado, comparando los resultados teóricos obtenidos con este modelo con resultados experimentales, que el modelo es válido y describe bien los procesos de neutralización Auger. Por último, hemos desarrollado un modelo jellium para describir procesos de ionización Auger de átomos frente a superficies metálicas. Comparando los resultados teóricos de este modelo con resultados experimentales, hemos visto que podemos describir las características generales de estos procesos, si bien aún existe un amplio margen de mejora.

Apéndice A: La función respuesta de superficie

Como vimos en la Sec. 2.2.1, para obtener la función respuesta de superficie del metal usamos la aproximación de campo autoconsistente (SCF), lo que, siguiendo el esquema de la Ref. (Eguiluz, 1987) nos lleva a la expresión

$$\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z') = \chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z') + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 dz_2 \chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z_1) R(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z_1, z_2) \chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z_2, z'), \quad (\text{A-1})$$

para la función respuesta del sistema interactuante, con

$$R(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z_1, z_2) = \frac{2\pi}{q_{\parallel}} e^{-q_{\parallel}|z_1 - z_2|}, \quad (\text{A-2})$$

resolvente que solo incluye la interacción Coulomb desnuda entre electrones, por lo que mantenemos la aproximación RPA. Aquí, $\chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z_2, z')$ es la función respuesta de superficie para electrones no interactuantes. Para calcularla, seguimos un esquema análogo al de A.G. Eguiluz en (Eguiluz, 1985), y finalmente obtenemos que

$$\chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z, z') = C \int d\vec{k} \int dk'_z F(\vec{q}_{\parallel}, \omega, \vec{k}, k'_z) \phi_{k_z}^*(z) \phi_{k'_z}(z) \phi_{k_z}^*(z') \phi_{k'_z}(z'), \quad (\text{A-3})$$

con

$$F(\vec{q}_{\parallel}, \omega, \vec{k}, k'_z) = \frac{f(\vec{k}) - f(\vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}, k'_z)}{\omega - \frac{1}{2}[(\vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel})^2 + k_z'^2 - \vec{k}_{\parallel}^2 - k_z^2] + i\eta}, \quad (\text{A-4})$$

siendo $f(\vec{k})$ la función de Fermi. En la Eq.(A-3), $\phi_{k_z}(z)$ es la parte normal a la superficie de la función de onda de electrones no interactuantes, tal que

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel}}}{2\pi} \phi_{k_z}(z), \quad (\text{A-5})$$

siendo $\phi_{k_z}(z)$ las soluciones a la ecuación de Schrödinger en una dimensión para un electrón ante una barrera de potencial de altura igual a la energía de Fermi más la función de trabajo del metal, $V = \varepsilon_F + \varphi$.

Cabe decir que $\chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z_2, z')$ puede expresarse de una forma más compacta en términos de las funciones de Green entrante y saliente del hamiltoniano de un electrón libre frente a una barrera de potencial (Zangwill y Soven, 1980).

Cálculo numérico de la función respuesta de superficie

Vamos ahora a describir el método numérico utilizado para calcular la función respuesta de superficie. La ecuación integral A-1 obtenida para calcularla es de tipo Fredholm y las técnicas más utilizadas para resolver este tipo de ecuaciones integrales se aplican discretizando e invirtiendo la ecuación matricial obtenida (Press *et al.*, 1992). Así, si tenemos

$$\chi(z, z') = \chi_0(z, z') + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 dz_2 \chi_0(z, z_1) R(z_1, z_2) \chi_0(z_2, z'), \quad (\text{A-6})$$

donde sólo hemos eliminado de la Eq.(A-1) la dependencia explícita en las variables que no integran, discretizando en z y z' obtenemos

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}^{(0)} + \sum_k \sum_l (\Delta z_1) (\Delta z_2) \chi_{ik}^{(0)} R_{kl} \chi_{lj}. \quad (\text{A-7})$$

Si ahora definimos

$$K_{il} \equiv \sum_k (\Delta z) \chi_{ik}^{(0)} R_{kl} \Rightarrow \chi_{ij} = \chi_{ij}^{(0)} + \sum_l (\Delta z) K_{il} \chi_{lj}, \quad (\text{A-8})$$

donde ya hemos hecho $\Delta z_1 = \Delta z_2 = \Delta z$, ya que el paso de discretización es, lógicamente, el mismo. Llegados a este punto, ya tenemos una ecuación matricial fácilmente soluble:

$$\chi = \chi^{(0)} + K\chi \Rightarrow [I - K]\chi = \chi^{(0)} \Rightarrow \chi = A^{-1}\chi^{(0)}, \quad (\text{A-9})$$

con $A = I - K$. Todos los elementos de estas matrices se calculan numéricamente según las expresiones A-2 y A-3.

Debemos elegir ahora el paso de discretización en z así como los límites numéricos en que se convertirán las integrales sobre toda la dimensión z del espacio de la Eq.(A-1). Hay que darse cuenta que esta elección marcará ya el paso y los

límites para la resolución numérica en la Eq.(2.23) de las integrales espaciales en z y z' . En nuestro caso, elegimos un paso $\Delta z = 0.2 \text{ u.a.}$, suficientemente pequeño para que no existan variaciones fuertes ni en la función respuesta de superficie no interactuante, ni en el resolvente ni en los elementos de matriz de la Eq.(2.23) y la integración numérica pueda hacerse por un método sencillo como el del trapecio. Los límites de integración numéricos en z (z') serán -50.0 u.a. y 10.0 u.a. , límites donde hemos comprobado que la función respuesta de superficie ya es cero. Por lo tanto, resolveremos una ecuación matricial en la que trabajaremos con matrices simétricas de dimensión 301×301 .

Apéndice B: Cálculo de los elementos de matriz LCAO

En la Sec. 2.3.1 expusimos el método para hallar los elementos de matriz ortonormales $V_{\alpha, \vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$ que aparecen en la Eq.(2.23). En dicha sección obtuvimos, al igual que para la función respuesta, una expresión matricial, Eq.(2.28), para estos elementos de matriz. En ésta, aparecen la matriz formada por las integrales de solape entre los orbitales atómicos localizados implicados en el cálculo, así como la matriz de potenciales no ortogonales, cuyos elementos se hallan con la expresión (2.27), donde nos aparecen las funciones de onda no ortogonales, funciones de onda de orbitales atómicos localizados, expresadas en gaussianas. Para los casos de Al y Ag que hemos tratado en este trabajo, necesitaremos hasta orbitales de tipo d , cuya forma es:

$$\begin{aligned}
 \psi_s(\vec{r}) &= \sum_i N_i A_i \exp(-\alpha_i(x^2 + y^2 + z^2)) \\
 \psi_{p_{\{x,y,z\}}}(\vec{r}) &= \sum_i N_i A_i \exp(-\alpha_i(x^2 + y^2 + z^2))\{x, y, z\} \\
 \psi_{d_{\{1,2,3,4,5\}}}(\vec{r}) &= \sum_i N_i A_i \times \\
 &\times \exp(-\alpha_i(x^2 + y^2 + z^2))\{xy, yz, xz, x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2\}.
 \end{aligned}
 \tag{B-1}$$

Al introducir estas funciones de onda en la Eq.(2.27), nos aparecerán las expresiones del tipo de (2.30) y (2.31). Ante un posible uso futuro de este método en algún otro modelo o cálculo, a continuación vamos a mostrar explícitamente las expresiones fundamentales que se utilizan en el cálculo de los elementos de matriz.

En primer lugar muestro las integrales de (2.30) y (2.31) con sus soluciones:

7 Conclusiones

$$\begin{aligned}
 I_1^{(0)}(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-px^2 \pm qx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{p}} e^{\frac{q^2}{4p^2}}, \\
 I_1^{(1)}(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-px^2 + 2qx} dx = \frac{q}{p} \sqrt{\frac{\pi}{p}} e^{\frac{q^2}{p}}, \\
 I_1^{(2)}(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-px^2 + 2qx} dx = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{\pi}{p}} \left(1 + 2\frac{q^2}{p}\right) e^{\frac{q^2}{p}}, \\
 I_1^{(3)}(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} x^3 e^{-px^2 + 2qx} dx = \frac{q}{4p^2} \sqrt{\frac{\pi}{p}} \left(6 + \frac{4q^2}{p}\right) e^{\frac{q^2}{p}}, \\
 I_1^{(4)}(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-px^2 + 2qx} dx = \frac{1}{8p^2} \sqrt{\frac{\pi}{p}} \left(\frac{8q^4}{p^2} + \frac{24q^2}{p} + 6\right) e^{\frac{q^2}{p}}, \\
 \text{Re } p &> 0.
 \end{aligned} \tag{B-2}$$

Todas ellas pueden obtenerse a partir de la regla general

$$I_1^{(n)}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-p^2 x^2 + 2qx} dx = \frac{1}{2^{n-1} p} \sqrt{\frac{\pi}{p}} \frac{d^{n-1}}{dq^{n-1}} (q e^{\frac{q^2}{p}}). \tag{B-3}$$

A continuación, $I_2^{(n)}(z)$:

$$\begin{aligned}
 I_2^{(0)}(x) &= \int_0^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4\beta} - \gamma x} dx = \sqrt{\pi\beta} e^{\beta\gamma^2} [1 - \phi(\gamma\sqrt{\beta})], \\
 I_2^{(1)}(x) &= \int_0^{\infty} x e^{-px^2 - 2qx} dx = \frac{1}{2p} - \frac{q}{2p} \sqrt{\frac{\pi}{p}} e^{\frac{q^2}{p}} [1 - \phi(\frac{q}{\sqrt{p}})], \\
 I_2^{(2)}(x) &= \int_0^{\infty} x^2 e^{-px^2 - 2qx} dx = -\frac{q}{2p^2} + \frac{2q^2 + p}{4p^2} \sqrt{\frac{\pi}{p}} e^{\frac{q^2}{p}} [1 - \phi(\frac{q}{\sqrt{p}})], \\
 I_2^{(3)}(x) &= \int_0^{\infty} x^3 e^{-px^2 - 2qx} dx = \frac{1}{2p^2} \left(\frac{q^2}{p} + 1\right) - \\
 &\quad - \frac{1}{2p^2} \sqrt{\frac{\pi}{p}} \left(\frac{q^3}{p} + \frac{3q}{2}\right) e^{\frac{q^2}{p}} [1 - \phi(\frac{q}{\sqrt{p}})], \\
 I_2^{(4)}(x) &= \int_0^{\infty} x^4 e^{-px^2 - 2qx} dx = -\left(\frac{q^3}{2p^4} + \frac{5q}{4p^3}\right) + \\
 &\quad + \frac{1}{2p^2} \left(\frac{q^4}{p^2} + \frac{3q^2}{p} + \frac{3}{4}\right) \sqrt{\frac{\pi}{p}} e^{\frac{q^2}{p}} [1 - \phi(\frac{q}{\sqrt{p}})], \\
 \phi(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt,
 \end{aligned} \tag{B-4}$$

donde ha aparecido la función error $\phi(x)$.

Si ahora introducimos en la expresión (2.27) para los elementos de matriz las funciones de onda $\psi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_a)$ y $\psi_\nu(\vec{r} - \vec{R})$, con posición del ion $\vec{R}_a = (0, 0, z_a)$ y posición del átomo del metal $\vec{R} = (R_x, R_y, R_z)$ con μ y ν pudiendo ser cualquier orbital s, p, d , obtenemos

$$\begin{aligned}
V_{\mu\nu}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z_1) &= \langle \psi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}} e^{-q_{\parallel}|z-z_1|} | \psi_\nu(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \\
&= \sum_i \sum_j N_i A_i N_j A_j \times \\
&\times \int_{-\infty}^{\infty} dx (x - R_x)^n e^{-\alpha_i x^2} e^{-\alpha_j (x - R_x)^2} e^{iq_x x} \times \\
&\times \int_{-\infty}^{\infty} dy (y - R_y)^m e^{-\alpha_i y^2} e^{-\alpha_j (y - R_y)^2} e^{iq_y y} \times \\
&\times \int_{-\infty}^{\infty} dz (z - R_z)^l e^{-\alpha_i (z - z_a)^2} e^{-\alpha_j (z - R_z)^2} e^{-q_{\parallel}|z - z_1|},
\end{aligned} \tag{B-5}$$

con $n, m, l = \{1, 2, 3, 4\}$. Como podemos ver, se obtienen siempre integrales de variables separadas para las tres dimensiones del espacio que son productos de gaussianas y polinomios, integrales que se pueden resolver utilizando B-2 y B-4. Realmente, en los elementos de matriz entre el ion He y el metal, los polinomios de la ecuación solo pueden ser de hasta orden 2, ya que el único orbital del ion He es de tipo s (orden 0) y el máximo orden de un orbital d del metal es 2; aun así, debemos darnos cuenta que, según el procedimiento descrito en la Sec. 2.3.1, también tenemos que calcular los elementos de matriz entre orbitales del átomo de metal y al introducir dos orbitales del metal podemos llegar hasta orden 4 en B-5. Además, en este último caso de 2 orbitales metálicos, en la Eq. B-5 $z_a = R_z$ y en las exponenciales con α_i aparecerá también $(x(y) - R_{x(y)})^2$ en lugar de $x(y)$.

A continuación vamos a mostrar explícitamente el cálculo del elemento de matriz para dos casos: uno entre ion He y metal y el otro entre dos orbitales del átomo de metal. El objetivo que buscamos es ver las simplificaciones que se introducen en uno respecto al otro y los puntos de la integración donde hay que tener cuidado, con vistas a una posible reproducción de este tipo de cálculos siguiendo esta tesis.

7 Conclusiones

Elemento de matriz entre *He - s* y *metal - p_x*:

$$\begin{aligned}
 V_{sp_x}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z_1) &= \langle \psi_s(\vec{r} - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}} e^{-q_{\parallel}|z-z_1|} | \psi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \\
 &= \sum_i \sum_j N_i A_i N_j A_j \times \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} dx (x - R_x) e^{-\alpha_i x^2} e^{-\alpha_j (x-R_x)^2} e^{iq_x x} \times \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha_i y^2} e^{-\alpha_j (y-R_y)^2} e^{iq_y y} \times \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-\alpha_i (z-z_a)^2} e^{-\alpha_j (z-R_z)^2} e^{-q_{\parallel}|z-z_1|} = \\
 &= \sum_i \sum_j N_i A_i N_j A_j X_{ij}(x) Y_{ij}(y) Z_{ij}(z),
 \end{aligned} \tag{B-6}$$

donde,

$$\begin{aligned}
 X_{ij}(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx (x - R_x) e^{-\alpha_i x^2} e^{-\alpha_j (x-R_x)^2} e^{iq_x x} =, \{x' = x - R_x\}, \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-\alpha_i (x+R_x)^2} e^{-\alpha_j x^2} e^{iq_x (x+R_x)} =, \{\beta = \alpha_i + \alpha_j\}, \\
 &= e^{iq_x R_x} e^{-\alpha_i R_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-\beta x^2} e^{x(iq_x - 2R_x \alpha_i)} = \\
 &= e^{iq_x R_x} e^{-\alpha_i R_x^2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \frac{\frac{iq_x}{2} - R_x \alpha_i}{\beta} e^{\frac{(iq_x - 2R_x \alpha_i)^2}{4\beta}},
 \end{aligned} \tag{B-7}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{ij}(y) &= \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha_i y^2} e^{-\alpha_j (y-R_y)^2} e^{iq_y y} =, \{\beta = \alpha_i + \alpha_j\}, \\
 &= e^{-\alpha_j R_y^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\beta y^2} e^{y(iq_y + 2R_y \alpha_j)} = e^{-\alpha_j R_y^2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{\frac{(iq_y + 2R_y \alpha_j)^2}{4\beta}},
 \end{aligned} \tag{B-8}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{ij}(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-\alpha_i (z-z_a)^2} e^{-\alpha_j (z-R_z)^2} e^{-q_{\parallel}|z-z_1|} = \\
 \text{si } z - z_1 &= t; z_{1s} = R_z - z_1; z_{1a} = z_a - z_1; \{\beta = \alpha_i + \alpha_j\} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-\beta t^2} e^{-\beta(z_{1s}^2 + z_{1a}^2)} e^{t(2\alpha_i z_{1a} + 2\alpha_j z_{1s})} e^{-q_{\parallel}|t|} = e^{-\beta(z_{1s}^2 + z_{1a}^2)} \times \\
 &\times \left\{ \int_0^{\infty} dt e^{-\beta t^2} e^{-t(q_{\parallel} + 2\alpha_i z_{1a} + 2\alpha_j z_{1s})} + \int_0^{\infty} dt e^{-\beta t^2} e^{-t(q_{\parallel} - 2\alpha_i z_{1a} - 2\alpha_j z_{1s})} \right\} = \tag{B-9} \\
 \text{si } t_1 &= \frac{q_{\parallel} + 2\alpha_i z_{1a} + 2\alpha_j z_{1s}}{2\sqrt{\beta}}, t_2 = \frac{q_{\parallel} - 2\alpha_i z_{1a} - 2\alpha_j z_{1s}}{2\sqrt{\beta}} \\
 &= \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \frac{1}{2} e^{-\alpha_i z_{1a}^2} e^{-\alpha_j z_{1s}^2} \left\{ e^{t_1^2} [1 - \phi(t_1)] + e^{t_2^2} [1 - \phi(t_2)] \right\}.
 \end{aligned}$$

Si ahora introducimos las expresiones B-7,B-8,B-9 en B-6, haciendo varias simplificaciones sencillas, obtenemos finalmente para el elemento de matriz

$$\begin{aligned}
V_{sp_x}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z_1) &= \langle \psi_s(\vec{r} - \vec{R}_a) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}} e^{-q_{\parallel}|z-z_1|} | \psi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \\
&= \sum_i \sum_j N_i A_i N_j A_j \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{i q_x - R_x \alpha_i}{2\beta} e^{-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\beta}(R_x^2 + R_y^2)} e^{i\frac{\alpha_j}{\beta}(q_x R_x + q_y R_y)} \times \\
&\times \frac{1}{2} e^{-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\beta}(z_a - R_z)^2} \left\{ e^{\frac{q_{\parallel}}{\beta}(\alpha_i z_{1a} + \alpha_j z_{1s})} [1 - \phi(t_1)] + e^{-\frac{q_{\parallel}}{\beta}(\alpha_i z_{1a} + \alpha_j z_{1s})} [1 - \phi(t_2)] \right\}.
\end{aligned} \tag{B-10}$$

Todos los cambios de variable y las simplificaciones realizadas para hallar el anterior elemento de matriz, son las mismas que se hacen al hallar cualquier otro elemento de matriz en este cálculo. Lo único que cambia al aumentar el orden del polinomio que multiplica a las gaussianas en cualquiera de las tres dimensiones espaciales, es la forma de la fracción polinómica que, en la expresión anterior, aparece antes de las funciones exponenciales, pudiendo aparecer también términos independientes que no multiplican a las funciones error al aumentar el orden en z . Al mismo tiempo, podemos darnos cuenta que los elementos de matriz de orden más alto, sobre todo los que implican orbitales d , pueden calcularse como combinaciones lineales de otros más sencillos, como se ve fácilmente a partir de las definiciones de los orbitales de la expresión B-1. Con todo esto, y debido a que escribirlos aquí todos sería demasiado extenso, el lector interesado podrá fácilmente calcular cualquier elemento de matriz solo con un poco de cuidado y de tiempo. Aun así, para terminar voy a mostrar el resultado final para un elemento de matriz entre dos orbitales del metal, para mostrar las simplificaciones que esto implica:

$$\begin{aligned}
V_{d_3 d_5}^{\vec{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z_1) &= \langle \psi_{d_3}(\vec{r} - \vec{R}) | e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}} e^{-q_{\parallel}|z-z_1|} | \psi_{d_5}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \\
&= \sum_i \sum_j N_i A_i N_j A_j \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{i(q_x R_x + q_y R_y)} \frac{-q_x q_y}{2\beta^2} \left\{ -\sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{q_{\parallel}}{2\beta^2} e^{-\beta z_{1s}^2} e^{-\frac{q_{\parallel}^2}{4\beta}} + \right. \\
&\left. + \left(\frac{3q_{\parallel}^2}{16\beta^2} - \frac{1}{2\beta}\right) \left(e^{q_{\parallel} z_{1s}} [1 - \phi(t_1)] + e^{-q_{\parallel} z_{1s}} [1 - \phi(t_2)] \right) \right\}.
\end{aligned} \tag{B-11}$$

Si comparamos esta expresión con la expresión B-10 podemos ver algunas de las simplificaciones a que dan lugar que $R_z = z_a \Rightarrow z_{1a} = z_{1s}$, como las exponenciales que multiplican a la función error, así como la desaparición de las

7 Conclusiones

dos exponenciales espaciales que son comunes a todos los elementos de matriz que implican al ion.

Coefficientes y exponentes de los orbitales localizados

La definición de los coeficientes de normalización N_i depende del tipo de orbital implicado, siendo:

$$\begin{aligned} N_i^{s,He} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[\frac{2^7 \alpha_i^3}{\pi} \right]^{\frac{1}{4}} \\ N_i^{s,metal} &= \left[\frac{2^7 \alpha_i^3}{\pi} \right]^{\frac{1}{4}} \\ N_i^p &= \left[\frac{2^{11} \alpha_i^5}{3^2 \pi} \right]^{\frac{1}{4}} \\ N_i^d &= \left[\frac{2^{\frac{15}{2}}}{15\sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \alpha_i^{\frac{7}{4}} \end{aligned} \tag{B-12}$$

Cabe señalar que en el caso del metal los factores del tipo $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ que corresponden a los armónicos esféricos están incluidos en los coeficientes A_i , no siendo así en el caso del ion, donde aparece de forma explícita.

Para terminar, vamos a listar el conjunto de coeficientes A_i y exponentes α_i de las gaussianas con las que construimos las funciones de onda en nuestro cálculo (entre paréntesis aparece el número de términos de la suma):

Helio

$A_i(10) \Rightarrow 0.052420, 0.24887, 0.360010, 0.2840300, 0.149090, 0.05709,$
 $0.017210, 0.00412, 0.000760, 0.0001$

$\alpha_i(10) \Rightarrow 0.107951, 0.24092, 0.55261, 1.352436, 3.522261, 9.789053, 30.1799,$
 $108.7723, 488.8941, 3293.694$

Aluminio

$A_i^{1s}(11) \Rightarrow -0.0015931, -0.0119806, -0.0531404, -0.1352440, -0.1192465,$
 $0.0004311, -0.0026877, -0.0023501, -0.0000982, 0.0004288, 0.0002964$

$$A_i^{2s}(11) \Rightarrow -0.0004555, -0.0034254, -0.0151936, -0.0386681, -0.0340942, \\ -0.0268496, 0.1673940, 0.1463677, -0.0003727, 0.0016271, 0.0011248$$

$$A_i^{2p\{x,y,z\}}(8) \Rightarrow 0.0067844, 0.0444648, 0.1449630, 0.2418421, 0.1569781, \\ 0.0020106, 0.0012896, 0.0029983$$

$$A_i^{3s}(11) \Rightarrow 0.0001021, 0.0007675, 0.0034043, 0.0086642, 0.0076393, \\ 0.0073362, -0.0457379, -0.0399928, -0.0434052, 0.1895156, 0.1310113$$

$$A_i^{3p\{x,y,z\}}(8) \Rightarrow -0.0013041, -0.0085471, -0.0278651, -0.0464875, -0.0301747, \\ 0.1793676, 0.1150491, 0.2674848$$

$$\alpha_i^s(11) \Rightarrow 5908.5832, 885.12088, 200.72781, 56.133256, 17.162602, \\ 29.591051, 2.9973195, 1.0695385, 1.3072634, 0.16518585, 0.06054970$$

$$\alpha_i^p(8) \Rightarrow 122.44237, 28.651603, 8.8552485, 2.9804062, 1.0015451, \\ 0.04102607, 0.31050507, 0.11242393$$

Plata

$$A_i^{4s}(16) \Rightarrow 0.0003028, 0.0021248, 0.0078088, 0.0101587, 0.0076311, \\ -0.0436623, -0.0285665, -0.0465392, 0.1498365, 0.0510800, 0.1034306, \\ -0.2691329, -0.1149740, 0.0000641, -0.0003809, -0.0003691$$

$$A_i^{4p\{x,y,z\}}(10) \Rightarrow -0.0022345, -0.0150343, -0.0437347, -0.0408886, -0.0072442, \\ 0.1442411, 0.1737689, -0.2405063, -0.2926680, -0.0716022$$

$$A_i^{4d\{1,2,3\}}(7) \Rightarrow -0.0150174, -0.0817106, -0.1803444, -0.1392399, \\ 0.3186092, 0.6304471, 0.4499090$$

$$A_i^{4d\{4\}}(7) \Rightarrow -0.0075087, -0.0408553, -0.0901722, -0.0696200, \\ 0.1593046, 0.3152235, 0.2249545$$

$$A_i^{4d\{5\}}(7) \Rightarrow -0.0043352, -0.0235878, -0.0520610, -0.0401951, \\ 0.0919746, 0.1819944, 0.1298775$$

7 Conclusiones

$$A_i^{5s}(16) \Rightarrow 0.0000596, 0.0004186, 0.0015383, 0.0020012, 0.0016873, \\ -0.0096542, -0.0063163, -0.0087346, 0.0281217, 0.0095868, \\ 0.0314040, -0.0817151, -0.0349088, -0.0272513, 0.1620182, 0.1569945$$

$$\alpha_i^s(16) \Rightarrow 32803.979, 4949.9701, 1125.5544, 304.26091, 454.93473, \\ 52.457195, 22.617599, 41.927555, 7.4216174, 3.3107792, 6.3552795, \\ 1.3404288, 0.54978758, 0.64476354, 0.08847838, 0.03263233$$

$$\alpha_i^p(10) \Rightarrow 1490.1182, 351.32140, 109.84383, 38.425566, 125.27184, \\ 15.480956, 5.9376133, 2.3260185, 0.96373287, 0.37816861$$

$$\alpha_i^d(7) \Rightarrow 163.06817, 47.218164, 16.489077, 5.8922027, 3.3889647, \\ 1.1271824, 0.33360528$$

Apéndice C: Parámetros de resolución numérica del problema

En este apéndice, vamos simplemente a concretar todos los parámetros necesarios de cálculo numérico para calcular la tasa de neutralización Auger resolviendo la ecuación (2.23).

Comencemos fijándonos en las integrales que aparecen en la Eq.(2.23): integrales en z , z' , q_{\parallel} y ω . Como ya comentamos en el Apéndice 7, el cálculo de la función respuesta de superficie nos determina los límites de integración en z, z' así como el paso. Por lo tanto, integraremos para z, z' entre $[-50.0, 10.0]$ *u.a.* con un paso $\Delta z = 0.2$ *u.a.*. Esto da lugar a que los elementos de matriz $V_{\alpha, \bar{R}}(\vec{q}_{\parallel}, z)$ se calculen para ese mismo intervalo en z , en total 301 posiciones en z . La integración en q_{\parallel} se realiza entre $[0.1, 2.0]$ *u.a.* en pasos de $\Delta q_{\parallel} = 0.1$ *u.a.* y la de ω entre $[4.5, 18.0]$ *eV* con un paso de $\Delta \omega = 0.5$ *eV*, aunque los límites varían un poco dependiendo de la posición del fondo de la banda del metal que estamos tratando. De hecho, los límites de la integración en ω están determinados por la anchura de la banda y por el nivel de Fermi según se puede ver en la Eq.(2.23). Hay que señalar que la frecuencia de excitación del plasmón de superficie, $\omega_{p,s} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$, cae siempre dentro de este intervalo para los metales con los que trabajamos y resulta ser el principal canal de neutralización para distancias no muy cercanas a la superficie y suficientemente importante en el resto de casos como para no poder despreciarse. Asimismo, el valor máximo de q_{\parallel} es 2.0 *u.a.* porque aquí ya hemos superado los momentos típicos de excitación del plasmón y de los pares electrón-hueco (Lorente, 1996). De esta forma, los elementos de matriz habrá que calcularlos para 20 valores de momento paralelo transferido para cada una de las 301 posiciones de z . Finalmente, el único elemento implicado en todas las integrales es la función respuesta de superficie $\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$, que será un array de 4 dimensiones, con tamaño $[27 \times 20 \times 301 \times 301]$, Apéndice 7, costoso computacionalmente de calcular, si bien es suficiente hacerlo una vez

7 Conclusiones

y guardarlo en un archivo al que accederá el programa de integración.

En este punto, todavía nos quedarían por hacer las sumas en \vec{R}, \vec{R}' , lo que implica que debemos calcular los elementos de matriz entre el ion y cada uno de los átomos de metal implicados en el cálculo, lo que amplía el tamaño del mismo. Por último, debemos darnos cuenta que todo este proceso se hace para cada posición (x, y, z) del ion, por lo que tener un esquema completo de, por ejemplo, una celda unidad de superficie determinada para varias distancias entre ion y superficie es un cálculo realmente largo.

Apéndice D: Tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110)

Para analizar con más detalle las tasas de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) seguiremos un esquema similar a como lo hicimos para la Ag(111) en el Capítulo 4. Examinemos en primer lugar las características de la misma para la posición lateral del He on-top, por ser la más alta antes de penetrar la superficie. En la Fig.D-1 mostramos la tasa de neutralización Auger total de He^+ en Ag(110) para la posición de simetría on-top, así como las contribuciones por vecinos a dicha tasa. En la Fig.D-1a) se presenta un esquema de los átomos incluidos en el cálculo. Podemos ver que la principal aportación a la tasa Auger viene dada por el átomo de Ag on-top del He, al igual que ocurría en el caso de Ag(111) on-top. De hecho, podemos ver en la figura que en este caso la corrección de los primeros y segundos vecinos de la primera capa de átomos es más pequeña que en aquél. Esto se debe a que los átomos en la cara (110) están más separados, su densidad es menor. La tasa Auger de los primeros vecinos de la segunda capa atómica supera a las de la primera capa para distancias menores de 2 *u.a.*, debido a que son más numerosos (4) y a la pequeña distancia entre planos de átomos de Ag. A distancias cortas, la aportación del átomo on-top es máxima, representando la práctica totalidad de la tasa Auger. Esto vuelve a indicarnos la aparición de los electrones *d*, que potencian la importancia relativa del átomo on-top de Ag para distancias pequeñas. Para apreciar esto, en la Fig.D-2 representamos ahora la tasa Auger para He^+ en Ag(110) on-top separada en las contribuciones según el tipo de orbitales implicados en el cálculo, definidas dichas contribuciones igual que en los casos anteriores de Ag(111). Podemos ver que para distancias del He mayores de 4 *u.a.* la mayor contribución viene dada por los electrones *s*; según vamos hacia distancias más pequeñas, la contribución de los electrones *dd* comienza a ser apreciable, llegando a ser la principal para $z \lesssim 2$ *u.a.*, de forma similar a lo que ocurría en el caso Ag(111) on-top. Si ahora volvemos a fijarnos en la Fig.4.1,

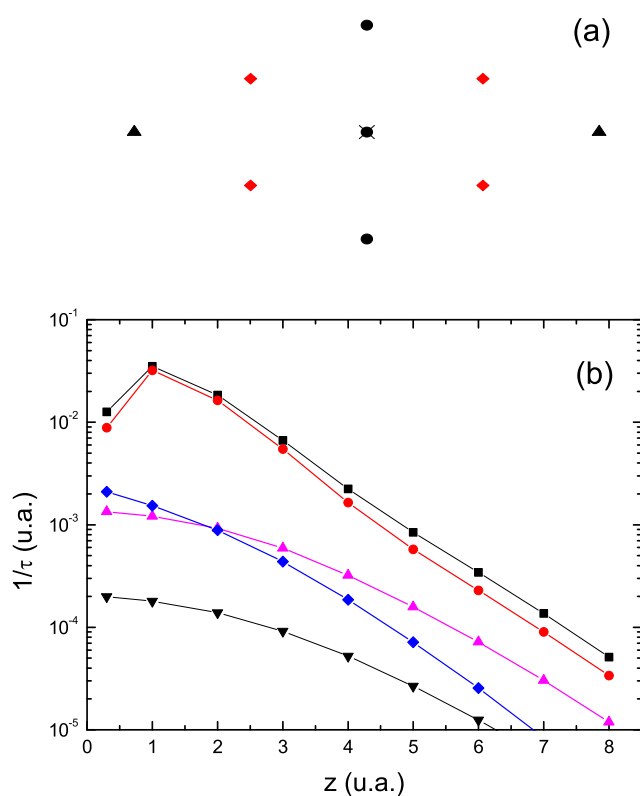


FIGURA D-1: a) Átomos de Ag incluidos en el cálculo para Ag(110) on-top: átomo on-top y primeros vecinos (puntos) y segundos vecinos (triángulos) de la primera capa; primeros vecinos de la segunda capa (rombos). El aspa marca la posición del He. b) Contribución por vecinos a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(111) en posición on-top. El resultado total (cuadrados) es la suma de: el átomo de Ag on-top del He (puntos), sus primeros (triángulos arriba) y segundos vecinos (triángulos abajo) en la primera capa de átomos y sus primeros vecinos (rombos) en la segunda capa de átomos. No se incluyen los términos $\vec{R} \neq \vec{R}'$ de la Eq.(2.23). Otros átomos dan contribuciones despreciables.

donde se representan las integrales de solape entre el He_{1s} y los orbitales de Ag, podemos apreciar que, de nuevo, el comportamiento de las tasas Auger sigue el comportamiento de los solapes. Así, la contribución de los electrones s en la Fig.D-2 es la principal a distancias grandes, de la misma forma que el solape $He_{1s} - Ag_{5s}$ es el más importante a esas distancias, debido a su lento decaimiento con la misma. De la misma forma, la tasa Auger debida a los electrones d entra en juego para distancias cortas, donde el solape $He_{1s} - Ag_{4d}$ es apreciable, ya que éste decae muy fuertemente con la distancia y se hace despreciable para distancias grandes.

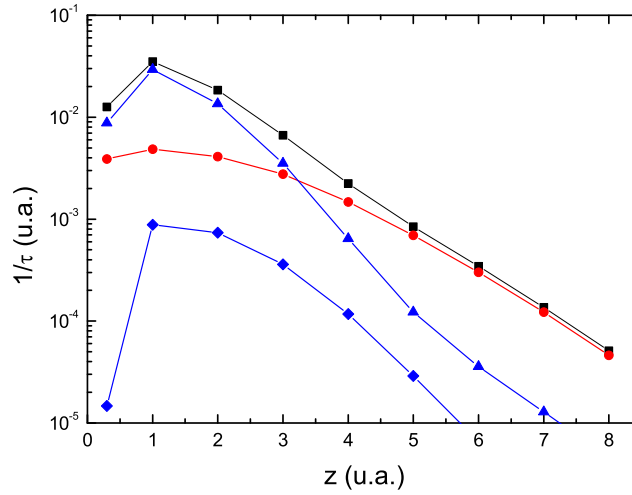


FIGURA D-2: Contribución por tipo de orbital a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) en posición on-top. El resultado total (cuadrados) es la suma de: la contribución ss ($\alpha = 5s, \alpha' = 5s$ en Eq.(2.23)) (puntos), la contribución dd ($\alpha = 4d_i, \alpha' = 4d_j$) (triángulos) y contribución sd ($\alpha = 4d_i, \alpha' = 5s$) (rombos).

Pasemos ahora al caso de He^+ en Ag(110) para la posición de simetría center del ion. En la Fig.D-3 se representa la tasa de neutralización Auger total para este último caso, así como las distintas contribuciones divididas por vecinos, definidas según el esquema de la Fig.D-3a). Podemos ver en la figura que para distancias grandes la principal contribución viene dada por los primeros vecinos de la primera capa, con una pequeña corrección debida al resto de átomos de

7 Conclusiones

Ag, al igual que ocurría en el caso de Ag(111) center. Sin embargo, para distancias más pequeñas, $z \lesssim 4 \text{ u.a.}$, la aportación de los átomos de Ag de la segunda capa atómica comienza a ser importante incluso si nos mantenemos fuera de la superficie ($z > 0 \text{ u.a.}$), llegando a ser mayor que la de la primera capa ya muy cerca de la superficie, cosa que no sucedía en Ag(111) center. Esto es debido a la suma de dos factores: la menor distancia entre planos atómicos en la cara (110) hace que la segunda capa de átomos comience a ser importante antes; además, al ser la cara (110) más abierta que la (111), los primeros vecinos de la primera capa se encuentran más lejos del ion aquí, por lo que su importancia relativa es un poco menor. Por último, podemos ver cómo al penetrar la superficie las aportaciones de la segunda capa son las dominantes, especialmente la del átomo de la segunda capa on-top del He, que se convierte en la aportación principal cuando nos acercamos mucho al mismo, con la entrada en juego de los electrones d , análogamente al caso on-top. En la Fig.D-4 mostramos ahora la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) center separada en la contribución según el tipo de orbitales, definidos como hasta ahora. La contribución sd es despreciable a todas las distancias. Podemos observar en la figura que toda la contribución viene dada por los electrones s para distancias mayores de 1 u.a. , punto donde los electrones d comienzan a tener influencia. Este comportamiento es similar al de los casos discutidos hasta ahora, excepto en que el punto en que los electrones d empiezan a neutralizar al He es el más cercano a la superficie de todos los vistos hasta ahora. Esto se debe a que, como ya hemos visto, los electrones d están muy localizados y solo pueden neutralizar al He de forma apreciable cuando éste se encuentra a una distancia $d \lesssim 3 \text{ u.a.}$ de un átomo. El caso center de la cara (110) es en el que más alejados se encuentran los átomos de Ag del ion He, por lo que los electrones d solo se encuentran a distancias totales de neutralización efectiva cuando la distancia perpendicular z es muy pequeña, ya que su distancia paralela es siempre relativamente grande. Esto se sigue de nuevo directamente en la Fig.4.1 de las integrales de solape, ya que para el caso Ag(110) center las distancias totales entre el He^+ y el átomo de Ag nos situarán siempre en la parte derecha de las curvas, con integrales de solape de tipo d decreciendo rápidamente. Sólo para $z < 0 \text{ u.a.}$, cuando el ion penetre en el metal, la contribución de tipo d volverá a ser la principal, al acercarse el He^+ al átomo de Ag de la segunda capa atómica que tiene justo on-top.

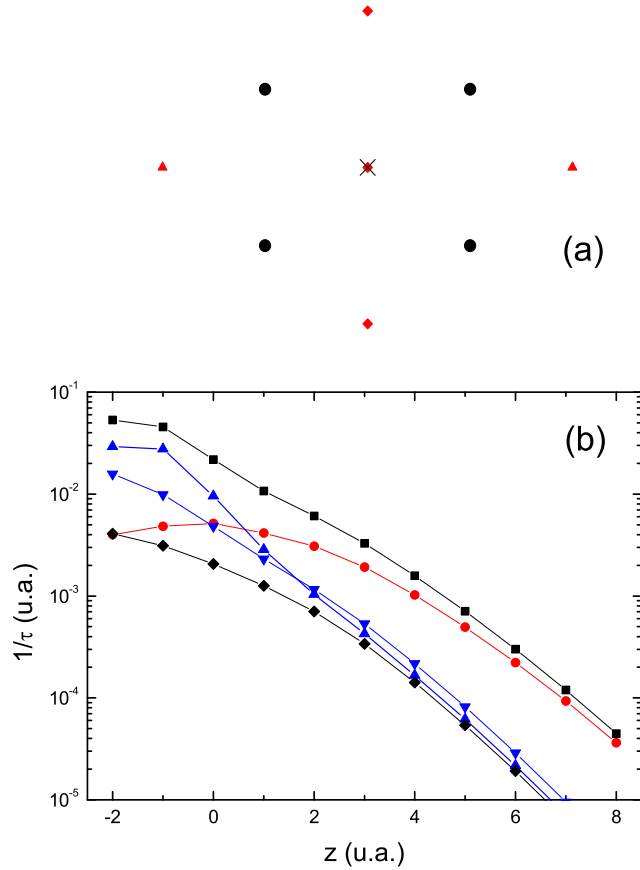


FIGURA D-3: a) Átomos de Ag incluidos en el cálculo para Ag(110) center: primeros vecinos (puntos) de la primera capa; átomo on-top y primeros vecinos (rombos) y segundos vecinos (triángulos) de la segunda capa. El aspa marca la posición del He. b) Contribución por vecinos a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) en posición center. El resultado total (cuadrados) es la suma de: primeros vecinos (puntos) en la primera capa de átomos; el átomo on-top (triángulos arriba), primeros vecinos (triángulos abajo) y segundos vecinos (rombos) en la segunda capa de átomos. Otros átomos dan contribuciones despreciables.

7 Conclusiones

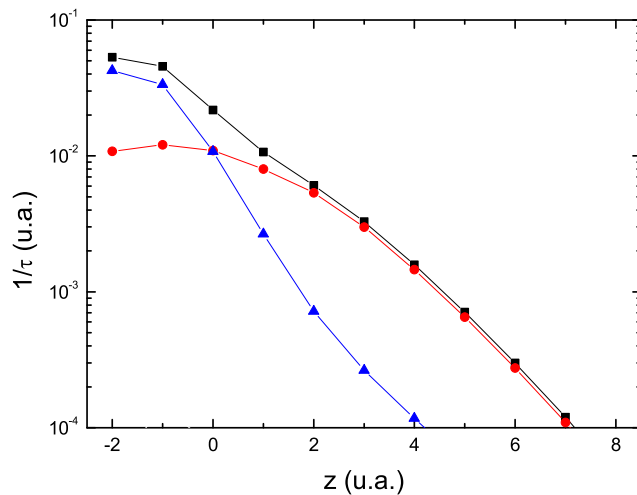


FIGURA D-4: Contribución por tipo de orbital a la tasa de neutralización Auger de He^+ en Ag(110) en posición center. El resultado total (cuadrados) es la suma de: la contribución ss ($\alpha = 5s, \alpha' = 5s$ en Eq.(2.23)) (puntos) y la contribución dd ($\alpha = 4d_i, \alpha' = 4d_j$) (triángulos).

Bibliografía

ALMULHEM, A., y M. GIRARDEAU, 1989, Surf. Sci. **210**, 138. (cited on p. 4)

AUGER, P., 1925, Comptes Rendues Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences **180**, 65. (cited on p. 4)

BANDURIN, Y., V. ESAULOV, L. GUILLEMOT, y R. MONREAL, 2004a, Phys. Rev. Lett. **92**, 017601. (cited on pages 6, 55, 56, and 89)

BANDURIN, Y., V. ESAULOV, L. GUILLEMOT, y R. MONREAL, 2004b, Phys. Stat. Sol. B **241**, 2367. (cited on pages 6, 55, and 56)

BASTIDAS, C. L., A. LIEBSCH, y W. L. MOCHÁN, 2001, Phys. Rev. B **63**, 165407. (cited on p. 62)

BOLCATTO, P., E. GOLDBERG, y M. PASSEGGI, 1994, Phys. Rev. A **50**, 4643. (cited on p. 15)

CANEPA, M., P. CANTINI, L. MATTERA, S. TERRENI, y F. VALDENAZZI, 1992, Phys. Scr. T **41**, 226. (cited on p. 55)

COHEN-TANNOUJJI, C., B. DIU, y F. LALOË, 1977, *Quantum Mechanics* (Hermann & John Wiley & Sons, Cambridge), 2nd edition. (cited on pages 5 and 9)

ECHENIQUE, P., F. FLORES, y R. RITCHIE, 1990, Solid State Physics **43**, 229. (cited on pages 4 and 11)

EGUILUZ, A. G., 1985, Phys. Rev. B **31**, 3303. (cited on p. 131)

EGUILUZ, A. G., 1987, Physica Scripta **36**, 115. (cited on pages 12, 13, and 131)

ESAULOV, V., L. GUILLEMOT, O. GRIZZI, M. HUELS, S. LACOMBE, y V. N. TUAN, 1996, Rev. Sci. Inst. **67**, 1. (cited on p. 88)

Bibliografía

- FETTER, A. L., y J. D. WALECKA, 1971, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill, New York), 1st edition. (cited on p. 11)
- GARCÍA, E. A., N. WANG, R. MONREAL, y E. GOLDBERG, 2003, *Phys. Rev. B* **67**, 205426. (cited on pages 47 and 117)
- GARCÍA-LEKUE, A., J. PITARKE, E. CHULKOV, A. LIEBSCH, y P. ECHENIQUE, 2003, *Phys. Rev. B* **68**, 045103. (cited on p. 62)
- GOLDBERG, E., A. MARTÍN-RODERO, R. MONREAL, y F. FLORES, 1989, *Phys. Rev. B* **39**, 5684. (cited on p. 15)
- GUINEA, F., F. FLORES, y P. ECHENIQUE, 1981, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 604. (cited on pages 4 and 9)
- HAGSTRUM, H., 1954a, *Phys. Rev.* **96**, 325. (cited on p. 4)
- HAGSTRUM, H., 1954b, *Phys. Rev.* **96**, 336. (cited on pages 8, 28, and 56)
- HAGSTRUM, H., 1977, *Inelastic Ion Surface Collisions* (Academic, N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland & C.W. White, New York), 1st edition. (cited on p. 4)
- HAGSTRUM, H., y G. BECKER, 1967, *Phys. Rev.* **159**, 572. (cited on p. 55)
- HARADA, Y., S. MASUDA, y H. OZAKI, 1997, *Chem. Rev.* **97**, 1897. (cited on p. 3)
- HASSELBRINK, E., 2005, *Israel J. Chemistry* **45**, 37. (cited on p. 3)
- HEINE, V., 1966, *Phys. Rev.* **151**, 561. (cited on p. 4)
- HUZINAGA, S., 1965, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293. (cited on pages 22 and 57)
- ISHIDA, H., y A. LIEBSCH, 2002, *Phys. Rev. B* **66**, 155413. (cited on p. 62)
- JELINEK, P., H. WANG, J. LEWIS, O. SANKEY, y J. ORTEGA, 2005, *Phys. Rev. B* **71**, 235101. (cited on pages 18, 23, and 63)
- JOHNSON, P., y R. CHRISTY, 1972, *Phys. Rev. B* **6**, 4370. (cited on p. 62)
- KAROLEWSKI, M., 2005, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **230**, 402. (cited on p. 88)

- KRAVCHUK, T., V. ESAULOV, A. HOFFMAN, y R. MONREAL, 2005, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **232**, 27. (cited on pages 6, 21, 51, and 52)
- LANG, N., y W. KOHN, 1970, Phys. Rev. B **1**, 4555.
(cited on pages 17, 23, and 114)
- LIEBSCH, A., 1987, Physica Scripta **35**, 354. (cited on p. 12)
- LORENTE, N., 1996, *Procesos Auger y emisión electrónica en la neutralización de iones lentos cerca de superficies metálicas*, Ph.D. thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid. (cited on pages 4, 5, 12, 13, and 143)
- LORENTE, N., y R. MONREAL, 1996a, Phys. Rev. B **53**, 9622.
(cited on pages 4 and 5)
- LORENTE, N., y R. MONREAL, 1996b, Surf. Sci. **370**, 324. (cited on pages 4 and 5)
- LUGO, J., L. VERGARA, P. BOLCATTO, y E. GOLDBERG, 2002, Phys. Rev. A **65**, 022503. (cited on p. 15)
- MERINO, J., N. LORENTE, W. MORE, F. FLORES, y M. GUSEV, 1997, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **125**, 250. (cited on p. 15)
- MERINO, J., N. LORENTE, P. POU, y F. FLORES, 1996, Phys. Rev. B **54**, 10959.
(cited on p. 15)
- MONREAL, R., L. GUILLEMOT, y V. ESAULOV, 2003, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 1165. (cited on p. 55)
- MONREAL, R., y N. LORENTE, 1995, Phys. Rev. B **52**, 4760.
(cited on pages 4 and 5)
- NAERMAN, A., W. HEILAND, R. MONREAL, F. FLORES, y P. ECHENIQUE, 1991, Phys. Rev. B **44**, 2003. (cited on p. 55)
- NAERMAN, A., K. SCHMIDT, W. HEILAND, R. MONREAL, F. FLORES, y P. ECHENIQUE, 1990, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **48**, 378.
(cited on pages 55 and 89)

Bibliografía

- PASQUALI, L., M. SAPET, E. STAICU-CASAGRANDE, P. CORTONA, V. ESAULOV, S. NANNARONE, M. CANEPA, S. TERRENI, y L. MATTERA, 2003, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **212**, 274. (cited on p. 55)
- PRESS, W., S. TEUKOLSKY, W. VETTERLING, y B. FLANNERY, 1992, *Numerical Recipes in FORTRAN* (Cambridge University Press, Cambridge), 1st edition. (cited on p. 132)
- PROPST, F., 1963, Phys. Rev. **129**, 7. (cited on p. 4)
- SCHÜLLER, A., G. ADAMOV, S. WETHEKAM, K. MAASS, A. MERTENS, y H. WINTER, 2004, Phys. Rev. A **69**, 050901. (cited on pages 89 and 119)
- SHEKTER, S., 1937, Zh. Experm. Teor. Fiz. **7**, 750. (cited on p. 4)
- SOLS, F., y F. FLORES, 1984, Phys. Rev. B **30**, 4878. (cited on pages 4 and 9)
- TARRIBA, J., y W. L. MOCHÁN, 1992, Phys. Rev. B **46**, 12902. (cited on p. 62)
- TsUEI, K., E. PLUMMER, A. LIEBSCH, K. KEMPA, y P. BAKSHI, 1990, Phys. Rev. Lett. **64**, 44. (cited on p. 13)
- TsUEI, K., E. PLUMMER, A. LIEBSCH, E. PEHLKE, K. KEMPA, y P. BAKSHI, 1991, Surf. Sci. **247**, 302. (cited on p. 13)
- WANG, N., E. A. GARCÍA, R. MONREAL, F. FLORES, E. GOLDBERG, H. BRONGERSMA, y P. BAUER, 2001, Phys. Rev. A **64**, 012901. (cited on p. 47)
- WETHEKAM, S., A. MERTENS, y H. WINTER, 2003, Phys. Rev. Lett. **90**, 037602. (cited on p. 55)
- WETHEKAM, S., y H. WINTER, 2005, Surf. Sci. **596**, 319. (cited on p. 21)
- WETHEKAM, S., y H. WINTER, 2006, Phys. Rev. Lett. **96**, 037602. (cited on p. 21)
- WETHEKAM, S., y H. WINTER, 2007a, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **258**, 7. (cited on pages 117, 118, 119, and 122)
- WETHEKAM, S., y H. WINTER, 2007b, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **258**, 48. (cited on p. 118)

WHITE, J., J. CHEN, D. MATSIEV, D. AUERBACH, y A. WODTKE, 2005, *Nature* **433**, 503. (cited on p. 1)

ZANGWILL, A., y P. SOVEN, 1980, *Phys. Rev. A* **21**, 1561. (cited on p. 132)

ZIMNY, R., y Z. MISKOVIC, 1991, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **58**, 387. (cited on p. 120)