

Tesis Doctoral

# Interacción dinámica rápida de partículas y campos electromagnéticos con superficies metálicas

Ríos Rubiano, Carlos Alberto

2015-03-13

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Ríos Rubiano, Carlos Alberto. (2015-03-13). Interacción dinámica rápida de partículas y campos electromagnéticos con superficies metálicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Ríos Rubiano, Carlos Alberto. "Interacción dinámica rápida de partículas y campos electromagnéticos con superficies metálicas". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2015-03-13.

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires



**Universidad de Buenos Aires**

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Interacción dinámica rápida de partículas  
y campos electromagnéticos con  
superficies metálicas**

Tesis presentada para optar al título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

por Carlos Alberto Ríos Rubiano

Director de Tesis: María Silvia Gravielle

Consejero de Estudios: Jorge E. Miraglia

Lugar de Trabajo:

Grupo de Dinámica Cuántica en la Materia

Instituto de Astronomía y Física del Espacio (CONICET-UBA)

Buenos Aires, Febrero 2015

Fecha de defensa: 13/03/2015



## Agradecimientos

Los resultados de casi cinco años de estudio e investigación, que se sintetizan y recopilan en las páginas de esta tesis, no hubieran sido posibles sin la participación y el aporte de diferentes personas e instituciones. Por esta razón quiero agradecer especialmente a María Silvia Gravielle, quien dirigió esta tesis Doctoral, y quien estuvo siempre disponible para motivar y apoyar el trabajo durante toda esta etapa. Así mismo quiero agradecer

- Al grupo de Dinámica Cuántica en la Materia: Jorge Miraglia, Claudia Montanari, Diego Arbó, Claudio Archubi, Sebastián López y en particular, a Dario Mitnik con quien tuve la oportunidad de trabajar.
- A V. M. Silkin, G. A. Bocan, J. I. Juaristi, N. Bundaleski, H. Khemliche, y P. Roncin. con quienes se colaboró a lo largo de la investigación.
- Al Instituto de Astronomía y Física del Espacio (IAFE) y a todos sus integrantes, por recibirme en este espacio y hacer de este un lugar agradable.
- Al CONICET y a la ANPCYT, instituciones que facilitaron la realización de este trabajo a través de sus becas.



# Resumen

**Palabras clave** — Superficie metálica, Pulso láser, Fotoemisión electrónica, Difracción atómica

En esta tesis se expone la investigación desarrollada durante la realización del doctorado, la cual abarca el estudio de las superficies metálicas a través de su interacción tanto con fotones – campos electromagnéticos – como con partículas - átomos neutros. En lo referente a la interacción con campos electromagnéticos, la labor se centró en el estudio de las transiciones electrónicas desde la banda de valencia del metal producidas por la incidencia rasante de pulsos láser ultra-cortos, con duraciones del orden de los femto- o atto-segundos. Mientras que en el caso de la interacción con partículas, la investigación estuvo focalizada en la difracción de átomos rápidos, con energías del orden de los  $keV$ , por incidencia rasante sobre la superficie cristalina (GIFAD, por sus siglas en inglés). En ambos casos la finalidad del trabajo es estudiar la influencia del potencial superficial, cuya precisa y detallada representación resulta crucial para la correcta descripción de recientes resultados experimentales en ambas líneas [1, 2, 3].

En los primeros capítulos de la tesis se estudia la fotoemisión electrónica desde la banda de valencia de una superficie metálica debido a la incidencia rasante de pulsos láser ultra-cortos, poniendo especial énfasis en los efectos debidos a la estructura de bandas electrónica. Para ello se propone un método aproximado, dentro del marco de la formulación de onda distorsionada dependiente del tiempo, llamado aproximación *Band-Structure-Based-Volkov* (BSB-V). Dicho método incluye una representación realista del potencial superficial, dada por un modelo de pseudo-potencial unidimensional [4] que tiene en cuenta efectos de la estructura de bandas del metal. La aproximación BSB-V propuesta se aplicó al cálculo de probabilidades doble diferenciales de fotoemisión -resueltas en energía y ángulo del electrón emitido- desde la banda de valencia de superficies de aluminio y berilio. Como resultado de esta investigación se encontró que en el caso del berilio la

estructura de bandas electrónica ejerce una notable influencia sobre las distribuciones de electrones emitidos, mientras que para el aluminio tales efectos juegan un papel menor. El método BSB-V nos permitió además analizar la contribución de los estados electrónicos superficiales (SEs, por sus siglas en inglés) parcialmente ocupados, hallándose que para la superficie de berilio estos estados producen modificaciones que podrían ser experimentalmente observables en los espectros de emisión electrónica. Por otra parte, con la motivación de determinar los efectos debidos a la orientación cristalográfica del material se evaluaron las distribuciones electrónicas para dos diferentes caras del aluminio - Al(111) y Al(100) - observándose que las diferencias entre los espectros correspondientes dependen fuertemente de los parámetros del pulso. Los resultados de la aproximación BSB-V fueron también contrastados con valores derivados a través de la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE), encontrándose una excelente concordancia, lo que brinda confiabilidad al modelo propuesto.

También se analizó el rol desempeñado por el potencial inducido dentro del modelo BSB-V. Dicho potencial describe la respuesta electrónica dinámica del material al campo eléctrico externo, la cual, dependiendo de las características del pulso, puede alterar marcadamente los espectros de emisión electrónica. En particular, sus efectos se tornan visiblemente evidentes para pulsos con frecuencia portadora cercana a la del plasmón superficial, donde aparecen contribuciones resonantes, y para pulsos con baja frecuencia, en el rango infrarrojo, en donde el comportamiento del material se asemeja al correspondiente caso estático.

Por otra parte, dado que recientemente se publicaron resultados experimentales de emisión fotoelectrónica desde una superficie de magnesio [2], obtenidos con la técnica de espectroscopía de atto-segundos, se calcularon distribuciones fotoelectrónicas para esta superficie considerando pulsos con diferentes duraciones y frecuencias, trazando así un camino para avanzar con el desarrollo de la descripción teórica del problema.

En la segunda parte de la tesis se investiga la difracción de átomos rápidos de helio que inciden en forma rasante sobre una superficie de Ag(110). En este caso los resultados fueron comparados con datos experimentales del grupo de P. Roncin (*Université Paris-Sud*, Francia), con el que se trabajó en colaboración, siendo los patrones de difracción experimentales una herramienta extremadamente sensible para probar el modelo de potencial superficial. En este caso la interacción proyectil-superficie fue representada con un modelo *ab-initio* derivado en el marco de

la teoría de funcional densidad (DFT), mientras que el proceso de colisión elástica, característico de la difracción, fue descrito por medio de la aproximación Superficial Eikonal (SE). La aproximación SE es un método de onda distorsionada que tiene en cuenta la interferencia cuántica entre las contribuciones procedentes de diferentes trayectorias del proyectil, las cuales son evaluadas a partir de la dinámica clásica considerando la completa corrugación del potencial superficial. A partir del buen acuerdo observado entre las distribuciones de momento teóricas y experimentales correspondientes a incidencia a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas se concluyó que el modelo de potencial propuesto brinda una adecuada descripción de la interacción superficial en el rango de energías perpendiculares a la superficie del orden de los cientos de  $meV$ .

Dado que en los procesos de GIFAD desde superficies metálicas las transiciones inelásticas son consideradas una fuente importante de decoherencia, se estudió también la energía perdida por los átomos de helio axialmente dispersados desde la superficie de Ag(110) con el fin de investigar la influencia de los procesos disipativos en los patrones de difracción. Las distribuciones finales de momento del proyectil fueron evaluadas dentro de un formalismo semi-clásico que incluye efectos disipativos debido a excitaciones electrón-hueco por medio de una fuerza de fricción dependiente de la densidad electrónica local. Para incidencia a lo largo de una dirección de bajo índice cristalográfico, con una dada energía de impacto, el modelo predice la presencia de marcadas estructuras en el espectro de pérdida de energía, las cuales proporcionan información detallada acerca de la dependencia de la pérdida de energía con la trayectoria del proyectil. Sin embargo, estas estructuras desaparecen completamente cuando se toma en cuenta la dispersión experimental del haz incidente, dando lugar a una distribución de pérdida de energía suave, en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles [3]. Además, nuestros resultados sugieren que los procesos inelásticos producen un fondo casi constante en la distribución de momento transversal de los proyectiles dispersados, excepto en los extremos del espectro, donde aparecen máximos asociados al denominado *rainbow* clásico. Finalmente concluimos que los patrones de difracción experimentales son bien reproducidos a partir de la adición de las contribuciones elásticas e inelásticas.



# Fast dynamic interaction of atoms and electromagnetic fields with metal surfaces

## Abstract

**Keywords** — Metal surface, Laser pulse, Photoelectron emission, Atom diffraction

In this thesis we expose the research developed during the doctoral studies, which involves the investigation of metal surfaces through its interaction with both, photons - electromagnetic fields - and particles - neutral atoms. With regard to the interaction with electromagnetic fields, the work focuses on the study of electronic transitions from the valence band of the metal produced by grazing incidence of ultra-short laser pulses, with durations of the order of femto- or atto-seconds. Concerning the interaction with particles, the investigation is centered on the diffraction of fast atoms, with energies of the order of  $keVs$ , by grazing incidence on crystal surfaces (GIFAD). In both cases the purpose is to study the influence of the surface potential, whose precise and detailed representation is crucial for the proper description of recent experimental results on both lines [1, 2, 3].

In the first chapters of the thesis we study the photoelectron emission from the valence band of a metal surface due to grazing incidence of ultra-short laser pulses, with special emphasis on the influence of the electronic band structure. With such an aim we developed an approximate method within the framework of the time-dependent distorted wave formalism, named *Band-Structure-Based-Volkov* (BSB-V). The proposed approach includes a realistic representation of the surface potential, given by a one-dimensional pseudo-potential model [4], which takes into account effects of the band structure of the metal. The BSB-V approach was applied to calculate double differential photoemission probabilities -resolved in energy and angle of the emitted electron- from the valence band of aluminum and beryllium surfaces. As

a result of this investigation it was found that in the case of beryllium, the electronic band structure has a remarkable influence on the distribution of the emitted electrons, whereas for aluminum such effects play a minor role. The BSB-V method allowed us to analyze the contribution of partially occupied surface electronic states (SEs), observing that for the beryllium surface, these states produce modifications that might be experimentally observable in the electron emission spectra. On the other hand, in order to determine the influence of the crystallographic orientation of the material, electronic distributions for two different faces of the aluminum -Al(111) and Al(100)- were evaluated, concluding that the differences between the corresponding spectra depend strongly on the pulse parameters. BSB-V results were also contrasted with values derived by means of the numerical solution of the time dependent Schrödinger equation (TDSE), finding an excellent agreement, which confirms the reliability of the proposed model.

We also investigate the role played by the induced potential within the BSB-V approach. This potential describes the dynamic response of the material to the external electric field. Depending on the characteristics of the pulse, the induced potential can markedly modify the electron emission spectra. These effects become more evident for pulses with carrier frequencies close to the surface plasmon one, where resonant contributions appear, and for low-frequency pulses, in the infrared range, where the induced field tends to the static limit.

Furthermore, since experimental data of photoelectron emission from a magnesium surface, obtained with the attoseconds spectroscopy technique, were recently reported [2], we present electron distributions for this surface, derived within the BSB-V approximation by considering pulses with different durations and frequencies. Such a research represents a step forward to the complete understanding of the problem.

In the second part of the thesis, diffraction patterns of fast helium atoms grazing scattered off a Ag(110) surface are investigated. Our theoretical results were compared with experimental data of the group of P. Roncin (*Université Paris-Sud*, Francia), with whom we worked in collaboration. Since GIFAD patterns are extremely sensitive to the surface interaction, we use experimental momentum distributions of GIFAD to evaluate the performance of a surface potential model derived from *ab-initio* calculations obtained from Density Functional Theory (DFT). To deal with the elastic collision process involved in the diffraction phenomenon we use a semi-classical method, named Surface Eikonal (SE) approximation. The SE approach is a distorted

wave theory that takes into account the quantum interference among transition amplitudes corresponding to different projectile trajectories, which are evaluated from classical dynamics including the complete corrugation of the surface potential. The good agreement between experimental and theoretical projectile distributions allows us to conclude that the proposed potential model provides an adequate description of the surface interaction in the range of energies associated with the initial motion perpendicular to the surface of the order of the hundreds of  $meV$ s.

In addition, in order to analyze the influence of dissipative processes in diffraction patterns we study the energy lost by helium atoms axially scattered from a Ag(110) surface. Final projectile distributions were evaluated within a semi-classical formalism that includes dissipative effects due to electron-hole excitations by means of a friction force that depends on the local electron density. For incidence along a low index crystallographic direction with a given impact energy, the model predicts the presence of structures in the energy loss spectrum, which provide detailed information about the dependence on the projectile trajectory. However, these structures disappear completely when the experimental dispersion of the incident beam is taken into account, resulting in a smooth energy loss distribution, in good agreement with available experimental data [3]. Moreover, our results suggest that inelastic processes produce a nearly constant background in the transverse momentum distribution of scattered projectiles, except around classical *rainbow* angles, where rainbow maxima are present. Finally, we conclude that experimental diffraction patterns are well reproduced from the addition of the elastic and inelastic contributions.



## Publicaciones

- I *Band-structure effects in photoelectron-emission spectra from metal surfaces*  
C.A. Rios Rubiano, M.S. Gravielle, D.M. Mitnik and V.M. Silkin  
Physical Review A **85**, 043422 (2012)
- II *Ab initio potential for the He-Ag(110) interaction investigated using grazing-incidence fast-atom diffraction*  
C. A. Rios Rubiano, G. A. Bocan, M. S. Gravielle, N. Bundaleski, H. Khemliche, P. Roncin.  
Physical Review A **87**, 012903 (2013)
- III *Energy loss contribution to grazing scattering of fast He atoms from a silver surface*  
C. A. Rios Rubiano, G. A. Bocan, J.I. Juaristi, M. S. Gravielle.  
Physical Review A **89**, 032706 (2014)
- IV *Trajectory-dependent energy loss for swift He atoms axially scattered off a silver surface*  
C. A. Rios Rubiano, G. A. Bocan, J.I. Juaristi, M. S. Gravielle.  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **340**, p 15-20 (2014)



## Listado de Siglas

A continuación se listan, en orden alfabético, las siglas que se usaron en el contenido de esta tesis:

- AS: Espectroscopía de attosegundos
- ATI: Ionización por encima del umbral energético
- BSB: Modelo superficial *Band-Structure-Based*
- BSB-V: Aproximación *Band-Structure-Based-Volkov*
- DFT: Teoría de funcional densidad
- DW: Formalismo de onda distorsionada
- GIFAD: Difracción Atómica Rápida por Incidencia Rasante
- HAS: Dispersión de átomos de helio
- IJV: Aproximación Impulsiva Jellium-Volkov
- LDA: Aproximación de densidad local
- LDFA: Aproximación de Fricción de Densidad Local
- LEED: Difracción de electrones de baja energía
- NIR: Infrarrojo cercano
- SE: Aproximación Superficial Eikonal
- SES: Estado electrónico superficial
- SJV: Aproximación *Surface Jellium-Volkov*
- TDSE: Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo
- XUV: Extremo ultravioleta



# Índice general

<b>1. Estado del arte</b>	<b>1</b>
1.1. Interacción de campos electromagnéticos con superficies . . . . .	2
1.2. Interacción de átomos rápidos con superficies . . . . .	5
<b>2. Fundamentos teóricos</b>	<b>9</b>
2.1. Dispersión cuántica . . . . .	9
2.1.1. Formalismo de onda distorsionada . . . . .	11
2.2. Interacción con campos electromagnéticos . . . . .	13
2.2.1. Fase Volkov . . . . .	13
2.2.2. Potencial superficial BSB . . . . .	14
2.2.3. Potencial inducido BSB . . . . .	16
2.2.3.1. Respuesta del medio a un campo láser monocromático	16
2.2.3.2. Densidad de carga inducida . . . . .	18
2.2.3.3. Potencial inducido originado por un pulso láser . . .	19
2.3. Interacción con partículas . . . . .	20
2.3.1. Aproximación Superficial Eikonal (SE) . . . . .	20
2.3.2. Pérdida de energía . . . . .	22
<b>3. Interacción de campos electromagnéticos con superficies metálicas:</b>	
<b>Pulsos con alta frecuencia</b>	<b>25</b>
3.1. Aproximación BSB-V . . . . .	26
3.1.1. Amplitud de transición BSB-V . . . . .	28
3.1.2. Probabilidad diferencial BSB-V . . . . .	31
3.2. Resultados . . . . .	32
3.2.1. Fotoemisión electrónica desde Al(111) . . . . .	32
3.2.2. Fotoemisión electrónica desde Be(0001) . . . . .	37

3.2.3. Efectos debidos a la orientación cristalográfica . . . . .	42
3.3. Conclusiones . . . . .	47
<b>4. Interacción de campos electromagnéticos con superficies metálicas:</b>	
<b>Pulsos con baja frecuencia y de dos colores</b>	<b>49</b>
4.1. Aproximación BSB-V con potencial inducido . . . . .	51
4.1.1. Potencial superficial inducido por el pulso láser . . . . .	51
4.1.2. Amplitud de transición BSB-V con potencial inducido . . . . .	52
4.2. Resultados . . . . .	53
4.2.1. Fotoemisión electrónica desde Al(111) . . . . .	53
4.2.2. Fotoemisión electrónica desde Mg(0001) . . . . .	58
4.2.3. Fotoemisión electrónica desde Mg(0001) por pulsos combinados XUV y NIR . . . . .	60
4.3. Conclusiones . . . . .	64
<b>5. Interacción de partículas con superficies metálicas: Proceso elástico</b>	<b>67</b>
5.1. Probabilidad Superficial Eikonal (SE) de dispersión elástica . . . . .	68
5.2. Resultados . . . . .	69
5.2.1. Mapas de difracción . . . . .	70
5.2.2. Mecanismos de difracción . . . . .	71
5.2.3. Análisis del potencial superficial . . . . .	75
5.2.4. Corrugación efectiva del potencial superficial . . . . .	79
5.3. Conclusiones . . . . .	80
<b>6. Interacción de partículas con superficies metálicas: Procesos inelásticos</b>	<b>83</b>
6.1. Modelo semi-clásico de pérdida de energía . . . . .	84
6.2. Resultados . . . . .	86
6.2.1. Análisis de los espectros de pérdida de energía <i>primarios</i> vs <i>observados</i> . . . . .	88
6.2.1.1. Espectros de pérdida de energía <i>primarios</i> . . . . .	90
6.2.1.2. Espectros de pérdida de energía <i>observados</i> . . . . .	94
6.2.2. Distribuciones doblemente diferenciales en ángulo y en energía perdida . . . . .	97
6.2.3. Dependencia de la pérdida energía con la energía de impacto	

perpendicular . . . . .	99
6.2.4. Contribución de los procesos inelásticos a los patrones de GIFAD103	
6.3. Conclusiones . . . . .	105
<b>Conclusiones Generales</b>	<b>107</b>
<b>A. Factor de forma BSB-V</b>	<b>111</b>
<b>B. Transformada de Fourier del campo láser</b>	<b>113</b>
<b>C. Cálculo de potencial DFT para la interacción He-Ag(110)</b>	<b>115</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>120</b>



# Índice de figuras

1.1.	Evolución del tiempo mínimo de duración de los pulsos láser a lo largo de los años y procesos susceptibles a ser investigados [7]. . . . .	3
1.2.	Esquema de las condiciones geométricas del fenómeno de GIFAD . . .	5
2.1.	Esquema del potencial unidimensional BSB. . . . .	15
3.1.	Esquema de la geometría del modelo propuesto: el campo eléctrico $\mathbf{F}(t)$ induce la transición de un electrón de valencia inicialmente en un estado ligado (representado con las oscilaciones azules) hacia un estado del continuo por encima del nivel de vacío, caracterizado por un momento $\mathbf{k}_f$ formando un ángulo $\theta_f$ con respecto a la superficie. . . .	30
3.2.	Probabilidad doble-diferencial de emisión fotoelectrónica desde la banda de valencia de Al(111), como función de la energía electrónica, para pulsos láser de seis ciclos con frecuencias portadoras: (a) $\omega = 0.5$ a.u.; (b) $\omega = 1.0$ a.u.; y (c) $\omega = 2.0$ a.u. La amplitud máxima del láser es $F_0 = 0.001$ a.u. En línea sólida roja se muestran los resultados BSB-V para un ángulo $\theta_f = 90^\circ$ ; línea discontinua azul, para $\theta_f = 60^\circ$ ; línea discontinua-punto verde, para $\theta_f = 45^\circ$ ; y línea discontinua-doble punto negra, para $\theta_f = 30^\circ$ . . . . .	33
3.3.	Similar a la Fig. 3.2 para un ángulo de emisión $\theta_f = 90^\circ$ . Línea sólida roja, resultados BSB-V; círculos grises, datos de la solución numérica de la TDSE. . . . .	35
3.4.	Similar a la Fig. 3.2 para un ángulo de eyección $\theta_f = 90^\circ$ y dos diferentes frecuencias del pulso: (a) $\omega = 0.7$ a.u. y (b) $\omega = 2.0$ a.u. Línea sólida roja (discontinua-punto negra), resultados BSB-V con (sin) inclusión de la contribución SES; línea discontinua azul, resultados IJV. . . . .	36

3.5.	Probabilidad doble-diferencial de emisión fotoelectrónica desde la banda de valencia de Be(0001), como función de la energía electrónica, para pulsos láser de seis ciclos con frecuencias portadoras: (a) $\omega = 0.7$ a.u. y (b) $\omega = 3.0$ a.u. La amplitud máxima del campo láser es $F_0 = 0.001$ a.u. Línea sólida roja, muestra los resultados BSB-V para la emisión con un ángulo $\theta_f = 90^\circ$ ; línea discontinua azul, para $\theta_f = 60^\circ$ ; línea discontinua-punto verde, para $\theta_f = 45^\circ$ ; y línea discontinua-doble punto negra, para $\theta_f = 30^\circ$ . . . . .	38
3.6.	Similar a la Fig. 3.5 para un ángulo de emisión $\theta_f = 90^\circ$ . Línea sólida roja, muestra los resultados BSB-V; línea discontinua azul, datos IJV	40
3.7.	Similar a la Fig. 3.5 para un ángulo de emisión $\theta_f = 90^\circ$ y tres diferentes frecuencias del pulso: (a) $\omega = 0.7$ a.u., (b) $\omega = 2.0$ a.u.; y (c) $\omega = 3.0$ a.u. Línea sólida roja (discontinua-punto negra), presenta los resultados BSB-V con (sin) inclusión de la contribución SES; línea punteada, muestra la contribución SES únicamente. . . . .	41
3.8.	Potencial superficial $V_S$ , en función de la coordenada $r_z$ , para las superficies: (a) Al(111) y (b) Be(0001). Comparación entre las funciones de onda (en unidades arbitrarias) del SES (línea sólida roja) y un estado de referencia $\phi_R$ con una energía similar (línea punteada azul). El borde del cristal se localiza en $r_z = 0$ . $V_{S0}$ denota el potencial promedio dentro del cristal. . . . .	42
3.9.	Probabilidad de emisión fotoelectrónica doble-diferencial desde la banda de valencia de las superficies de Al(111) y Al(100), normalizada por el cuadrado de la intensidad del campo láser, en función de la energía electrónica, para una frecuencia portadora $\omega = 2$ a.u. y un ángulo $\theta_f = 90^\circ$ . Línea sólida negra, resultados BSB-V para una intensidad del campo $F_0 = 10^{-2}$ a.u.; línea punteada roja, para $F_0 = 10^{-3}$ a.u., y línea discontinua azul, para $F_0 = 10^{-4}$ a.u. . . . .	43

3.10. Probabilidad de emisión fotoelectrónica doble-diferencial desde la banda de valencia de aluminio en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), para una intensidad del campo $F_0 = 10^{-3}$ a.u. y una frecuencia $\omega = 2$ a.u., en función de la energía electrónica. El número de ciclos dentro de la envolvente es: (a) 2 ciclos, (b) 4 ciclos, y (c) 6 ciclos. La línea sólida negra muestra los resultados para Al(100) y la línea discontinua roja para Al(111). . . . .	44
3.11. Similar a la Fig. 3.10 para $\omega = 0.7$ a.u. . . . .	45
3.12. Similar a la Fig. 3.10 para $\omega = 0.3$ a.u. . . . .	46
3.13. Módulo del SES para Al(111) y Al(100). . . . .	47
4.1. Probabilidades de emisión electrónica de la banda de valencia de Al(111), en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), para un pulso láser con $F_0 = 10^{-3}$ a.u., un número de ciclos $n = 6$ , y una frecuencia portadora $\omega$ igual a: (a) 0.7 a.u. y (b) 0.4 a.u.. Se comparan resultados de las aproximaciones BSB-V (línea roja) y SJV (línea azul), estos últimos extraídos de la Ref. [58]. En línea sólida (punteada) se muestran resultados con (sin) el potencial inducido. . . . .	54
4.2. Similar a la Fig. 4.1 para $\omega = 0.057$ a.u. . . . .	55
4.3. Similar a la Fig. 4.1 para $\omega = 0.7$ a.u. y $\tau = 4.5$ a.u. (medio ciclo). . .	56
4.4. Probabilidad de emisión electrónica desde la banda de valencia de Mg(0001), en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), para un pulso láser con $F_0 = 10^{-3}$ a.u., un número de ciclos $n = 6$ , y una frecuencia portadora $\omega$ igual a: (a) 3.0 a.u., (b) 0.27 a.u. y (c) 0.057 a.u.. Línea sólida (punteada) roja, resultados de la aproximación BSB-V con (sin) potencial inducido. Además, en el panel (a) se muestran con línea sólida azul los resultados para la superficie de Be(0001) . . . . .	59
4.5. Probabilidad de emisión electrónica desde la banda de valencia de Mg(0001), en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), inducida por incidencia rasante de un pulso láser con una única frecuencia portadora: (a) pulso XUV con $F_0^{(X)} = 10^{-4}$ a.u., $\omega_X = 4.336$ a.u. y $\tau_X = 49.65$ a.u.; (b) pulso NIR con $F_0^{(N)} = 1.67 \cdot 10^{-3}$ a.u., $\omega_N = 0.0551$ a.u. y $\tau_N = 570.51$ a.u.. Línea sólida (discontinua) roja, resultados BSB-V evaluados con (sin) la inclusión del potencial inducido. . . . .	61

4.6.	Probabilidad de emisión electrónica desde la banda de valencia de Mg(0001), en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), por la acción de un pulso combinado XUV-NIR, cada uno de los pulsos caracterizado por los parámetros de la Fig. 4.5. El tiempo de retraso entre los pulsos es $t_r = 0$ . Línea sólida (discontinua) roja, resultados BSB-V con (sin) la inclusión del potencial inducido. También se muestran con línea azul los resultados BSB-V para la emisión debida únicamente al pulso XUV (escala definida en el eje vertical derecho). . . . .	63
5.1.	Mapa de difracción bidimensional que muestra: (a) las intensidades experimentales y (b) la distribución de momento transferido SE, en función de la energía normal $E_{i\perp}$ (también los valores correspondientes al ángulo de incidencia) y la transferencia de momento transversal $Q_{tr}$ , para átomos de $^3\text{He}$ con energía 0.5 keV que inciden a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ . . . . .	71
5.2.	En este esquema se muestran los dos orígenes de los patrones de GIFAD: (a) difracción en la celda unidad, y (b) difracción de Bragg. . . . .	72
5.3.	Distribuciones de momento, en función del momento transversal $Q_{tr}$ , para átomos de $^3\text{He}$ que inciden sobre Ag(110) a lo largo de la dirección $[001]$ con $E_i = 0.5$ keV. La energía perpendicular de incidencia es: (a) 0.20 eV, (b) 0.24 eV, (c) 0.28 eV, y (d) 0.32 eV. Círculos vacíos, datos experimentales; línea sólida azul, probabilidad diferencial SE convolucionada para incluir las incertidumbres inherentes; línea discontinua azul, probabilidades diferenciales SE sin convolución, como se explica en el texto. Las líneas discontinuas verticales muestran las posiciones de los picos de Bragg y la flecha indica la posición del <i>rainbow</i> clásico. . . . .	74
5.4.	Similar a la Fig. 5.3 para $E_i = 1.0$ keV. La energía perpendicular de incidencia es: (a) 0.21 eV, (b) 0.24 eV, y (c) 0.29 eV. . . . .	75
5.5.	Similar a Fig. 5.3 para átomos de $^3\text{He}$ que inciden sobre Ag(110) a lo largo de la dirección $[1\bar{1}2]$ con $E_i = 1.0$ eV. La energía perpendicular de incidencia es: (a) 0.30 eV, (b) 0.37 eV, y (c) 0.44 eV. . . . .	76

5.6.	Distancia $Z$ al plano superficial de las curvas equipotenciales, promedias en la dirección paralela al canal, como función de la coordenada $X$ a través del canal, en las direcciones $[1\bar{1}2]$ y $[1\bar{1}0]$ , respectivamente. En ambos casos, $X = 0$ corresponde al sitio de un átomo de Ag de la última capa. Se indica también la corrugación efectiva $\Delta z$ definida como explicado en el texto. . . . .	78
5.7.	Corrugación efectiva del potencial a través de los canales cristalográficos $[1\bar{1}0]$ , $[001]$ y $[1\bar{1}2]$ , en función de la energía perpendicular. Símbolos llenos, resultados obtenidos experimentalmente bajo la aproximación <i>Hard-Wall</i> [99]; curvas continuas, valores derivados a partir del potencial DFT. . . . .	79
6.1.	Coeficiente de fricción para un átomo de He en un gas de electrones, en función del radio electrónico medio $r_s$ . . . . .	86
6.2.	Espectro de pérdida energía, en función de la energía perdida $\omega$ , para átomos de $^3\text{He}$ que inciden sobre una superficie de Ag(110) a lo largo de la dirección $[1\bar{1}2]$ . La energía y el ángulo de incidencia son $E_i = 0.5$ keV y $\theta_i = 1.5^\circ$ , respectivamente. Línea punteada azul, probabilidad diferencial $dP^{(inel)}/d\omega$ para un haz incidente mono-energético (espectro <i>primario</i> ); línea sólida roja, probabilidad diferencial convolucionada para incluir la incertidumbre experimental; línea sólida gris, datos experimentales de Ref. [35, 111]. Recuadro: detalle del espectro <i>primario</i> . . . . .	87
6.3.	Para el caso de la Fig. 6.2, se grafican trayectorias representativas que contribuyen a los picos P1 y P2 de la Fig. 6.2. (a) Distancia $Z$ a la capa atómica externa (línea sólida) y densidad electrónica $n_0$ (línea discontinua) a lo largo de la trayectoria, como función de la coordenada $X[1\bar{1}2]$ a lo largo de la dirección de incidencia. (b) Similar a (a) para la posición transversal $Y[1\bar{1}1]$ con respecto a la dirección de incidencia $X$ . En puntos se muestran las posiciones de los átomos de Ag más externos. . . . .	88
6.4.	Contornos de la densidad electrónica para dos distancias $Z$ diferentes, medidas con respecto a la superficie: (izquierda) $Z = 3$ a.u., (derecha) $Z = 4$ a.u. . . . .	89

6.5.	Probabilidad diferencial $dP^{(inel)}/d\omega$ , en función de la energía perdida $\omega$ , para átomos de helio que inciden sobre una superficie de Ag(110) a lo largo de tres canales diferentes: (a) $[1\bar{1}0]$ , (b) $[1\bar{1}2]$ , y (c) $[001]$ . Las condiciones de incidencia corresponden a una haz mono-energético con $E_i = 1$ keV y $\theta_i = 1^\circ$ . Las letras mayúsculas identifican los diferentes picos en la distribución de pérdida de energía. . . . .	91
6.6.	Para las condiciones de incidencia de la Fig. 6.5, se muestran trayectorias representativas que contribuyen a los diferentes picos de energía perdida (etiquetadas con las mismas letras que en la Fig. 6.5). Para incidencia a lo largo de (a) $[1\bar{1}0]$ , (b) $[1\bar{1}2]$ , y (c) $[001]$ , se grafican diferentes trayectorias, con diferentes estilos de línea y colores, en función de la coordenada $X$ a lo largo del canal. En el panel izquierdo, se muestra la posición transversal $Y$ a lo largo de la trayectoria (es decir, la coordenada perpendicular a la dirección de incidencia, en el plano de la superficie); en el panel derecho, se muestra la distancia $Z$ desde la capa atómica externa. Las líneas gruesas grises muestran las posiciones de las filas de átomos de cada canal. . . . .	92
6.7.	Para el caso de la Fig. 6.6 (a), se muestran con mayor detalle trayectorias representativas que contribuyen a los picos A1, A2, y A3. (a) Distancia $Z$ a la capa atómica externa (línea sólida) y densidad electrónica $n_0$ (línea discontinua) a lo largo de la trayectoria, como función de la coordenada $X[1\bar{1}0]$ a lo largo de la dirección de incidencia. (b) Similar a (a) para la posición transversal $Y[1\bar{1}1]$ con respecto a la dirección de incidencia $X$ . En puntos se muestran las posiciones de los átomos de Ag más externos. . . . .	93
6.8.	Espectro de pérdida de energía, en función de la energía perdida $\omega$ , para átomos de $^3\text{He}$ que inciden sobre una superficie de Ag(110) a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ . La energía y el ángulo de incidencia son $E_i = 1.0$ keV y $\theta_i = 1.0^\circ$ , respectivamente. Línea discontinua azul, probabilidad diferencial $dP^{(inel)}/d\omega$ para un haz incidente mono-energético (espectro <i>primario</i> ); recuadro: línea continua roja, probabilidad diferencial incluyendo la dispersión de energía del haz experimental incidente . . .	95

6.9.	Distribución de pérdida de energía, en función de la energía perdida $\omega$ , para átomos de He que inciden sobre una superficie de Ag(110). Las condiciones de incidencia son: (a) $E_i = 0.5$ keV y $\theta_i = 1.5^\circ$ , y (b) $E_i = 1$ keV y $\theta_i = 1^\circ$ . Línea sólida roja, discontinua verde, y discontinua-punto azul, probabilidad diferencial $dP^{(inel)}/d\omega$ , convolucionada para incluir la dispersión experimental del haz incidente, para impacto a lo largo de las direcciones $[1\bar{1}2]$ , $[001]$ , y $[1\bar{1}0]$ , respectivamente; línea continua gris, datos experimentales extraídos de Refs. [3, 35, 111]. . . . .	96
6.10.	Distribución bidimensional de los proyectiles dispersados, en función del ángulo azimutal final $\varphi_f$ y la energía perdida $\omega$ , para átomos de $^3\text{He}$ incidiendo sobre Ag(110) a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ con $E_i = 1$ keV y $\theta_i = 1^\circ$ . Las distribuciones integradas, tanto en ángulo como en pérdida de energía, también se muestran en la figura. . . . .	97
6.11.	Distribuciones bidimensionales en ángulo y en pérdida de energía, en función de ángulo azimutal final $\varphi_f$ y la energía perdida $\omega$ , para átomos de He incidiendo sobre Ag(110) con una energía de 1 keV y con $\theta_i = 1^\circ$ . Se consideran tres direcciones de incidencia diferentes: (a) $[1\bar{1}0]$ , (b) $[1\bar{1}2]$ , y (c) $[001]$ . Espectros integrados en ángulo y en pérdida de energía también se muestran en la figura. . . . .	98
6.12.	Espectros de pérdida de energía, en función de la pérdida de energía normalizada, $\omega_{norm} = \omega/\langle\omega\rangle$ , para átomos de He incidiendo con $E_i = 1$ keV sobre una superficie de Ag(110) a lo largo de tres canales diferentes: (a) $[1\bar{1}0]$ , (b) $[1\bar{1}2]$ , y (c) $[001]$ . Línea sólida negra, distribuciones de energía pérdida para $E_{i\perp} = 0.3$ eV (es decir, $\theta_i = 1.0^\circ$ ); línea sólida roja, para $E_{i\perp} = 0.4$ eV (es decir, $\theta_i = 1.2^\circ$ ); y línea sólida azul, para $E_{i\perp} = 0.6$ eV (es decir, $\theta_i = 1.4^\circ$ ). Etiquetas “ <i>rb</i> ”, “ <i>top</i> ”, y “ <i>middle</i> ” identifican los picos asociados con las trayectorias que contribuyen al ángulo <i>rainbow</i> o que yacen sobre o en el medio de las filas atómicas externas, respectivamente. . . . .	100
6.13.	Distribuciones bidimensionales - resueltas en el ángulo azimutal normalizado con respecto al ángulo de incidencia $\varphi_f/\theta_i$ y en la pérdida de energía normalizada $\omega_{norm}$ - para diferentes valores de $E_{i\perp}$ e incidencia a lo largo de las direcciones: (a) $[1\bar{1}0]$ , (b) $[1\bar{1}2]$ y (c) $[001]$ . . . . .	101

- 6.14. Energía perdida media normalizada,  $\langle\omega\rangle/E_i$ , en función de la energía perpendicular  $E_{i\perp}$ , para diferentes energías de incidencia y canales. Notación: círculos, cuadrados y triángulos, resultados para incidencia a lo largo de los canales  $[1\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}2]$ ,  $[001]$ , respectivamente. Energías de incidencia de acuerdo con la siguiente notación: símbolos azules completos, para  $E_i = 0.5$  keV; símbolos vacíos rojos, para  $E_i = 1.0$  keV; símbolos cruzados verdes, para  $E_i = 2.0$  keV. Las líneas discontinuas negras sirven de guía. . . . . 102
- 6.15. Distribución de momento, en función del momento transferido transversal  $Q_{tr}$ , para átomos de  ${}^3\text{He}$  que inciden sobre  $\text{Ag}(110)$  a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$ . La energía y el ángulo de incidencia son  $E_i = 0.5$  keV y  $\theta_i = 0.75^\circ$ , respectivamente. Línea sólida roja, probabilidad total obtenida mediante la adición de las contribuciones elásticas e inelásticas, como se explica en el texto; línea discontinua azul, contribución inelástica  $dP^{(inel)}/dQ_{tr}$  evaluada a partir de la Ec. (6.5); línea discontinua negra (curva sombreada), contribución elástica  $dP^{(el)}/dQ_{tr}$  evaluada con el modelo SE; círculos vacíos, datos experimentales de Ref. [3]. Las líneas de trazos verticales muestran las posiciones de los picos de Bragg. . . . . 104
- C.1. Representación de las posiciones atómicas de la superficie de  $\text{Ag}(110)$ , con  $a$  la constante de red. Los seis sitios ( $XY$ ) que se muestran en la figura corresponden a los utilizados para el cálculo de la PES. Círculos, sitios TOP y HOLLOW que corresponden a las posiciones de los átomos de la primera y segunda capa, respectivamente; cuadrados, sitios BRIDGE\_1 y BRIDGE\_2 correspondientes a los puntos medios entre los primeros y segundos vecinos atómicos de la primera capa, respectivamente; triángulos, puntos medios entre los sitios mencionados. También se indican las direcciones de incidencia de los átomos de He. . . . . 116
- C.2. Curvas equipotenciales para la interacción entre el átomo de He y la superficie de  $\text{Ag}(110)$ , en función de las coordenadas  $X$  e  $Y$  a lo largo de las direcciones  $[1\bar{1}0]$  y  $[001]$ , respectivamente. Se consideran dos distancias diferentes a la superficie : (a)  $Z = 3.0$  a.u., y (b)  $Z = 4.0$  a.u. 117

C.3. Energía vs $Z$ , para los seis sitios $XY$ utilizados en la interpolación. $Z = 0$ corresponde a la posición de la capa atómica externa de la superficie de Ag(110). Un detalle de la región asintótica se muestra en el recuadro. . . . .	118
C.4. Control de la interpolación. Círculos llenos, datos <i>ab-initio</i> utilizados en la interpolación; cruces rojas, datos <i>ab-initio</i> utilizados para probar el procedimiento de interpolación. PANEL SUPERIOR: Energía (izquierda) y la diferencia entre las energías <i>ab-initio</i> e interpolada (derecha), en función de $Z$ , para un sitio fuera de la grilla, que se encuentra a mitad de distancia entre un sitio TOP y un sitio HOLLOW. PANEL DEL MEDIO: Energía (izquierda) y diferencia entre las energías <i>ab-initio</i> e interpolada (derecha), en función de $X$ , para $Z = 2.5$ a.u. $\sim 1.3$ Å e $Y = 0$ . PANEL INFERIOR: Energía (izquierda) y la diferencia entre las energías <i>ab-initio</i> e interpolada (derecha), en función de $Y$ , para $Z = 2.5$ a.u. $\sim 1.3$ Å y $X = 0$ . . . .	119



# Capítulo 1

## Estado del arte

El estudio de las superficies se ha transformado en la actualidad en un área de investigación muy activa debido fundamentalmente a dos factores. Por un lado, su importancia en distintas aplicaciones tecnológicas, que abarcan desde procesos físico-químicos, tales como catálisis heterogénea o corrosión, hasta desarrollos en el campo de la nanotecnología o la electrónica cuántica. Por el otro, el notable progreso alcanzado en los métodos experimentales, incluyendo el desarrollo de nuevas fuentes de radiación, lo que está dando origen al surgimiento de novedosas técnicas de análisis de superficies, que permiten determinar las características morfológicas y electrónicas de la interface con una precisión y un detalle impensados.

Gracias al conocimiento adquirido por la Física en el estudio del comportamiento de la naturaleza, en la última década ha sido posible obtener herramientas cada vez más sensitivas, que posibilitan la observación de parámetros físicos con dimensiones espaciales y temporales cada vez más pequeñas, renovando así el interés por el estudio de los procesos físicos que ocurren en la materia. En particular, recientemente han cobrado importancia técnicas experimentales que involucran la *interacción rápida* tanto de partículas como de fotones (es decir, radiación) con la superficie de materiales bien ordenados - cristales - siendo ambos tipos de procesos el foco de la presente Tesis Doctoral.

En lo que concierne a la interacción con la radiación, el uso de pulsos ultra-cortos, con duraciones del orden de los femto-segundos ( $10^{-15}$  s) o aún menores, está abriendo el camino para el desarrollo de una sofisticada metodología, denominada *espectroscopía ultra-rápida*, la cual está permitiendo escudriñar la dinámica electrónica dentro de los medios sólidos y en la interface en “*tiempo real*” [1]. Mientras que en el caso de partículas, uno de los hallazgos más interesantes de los

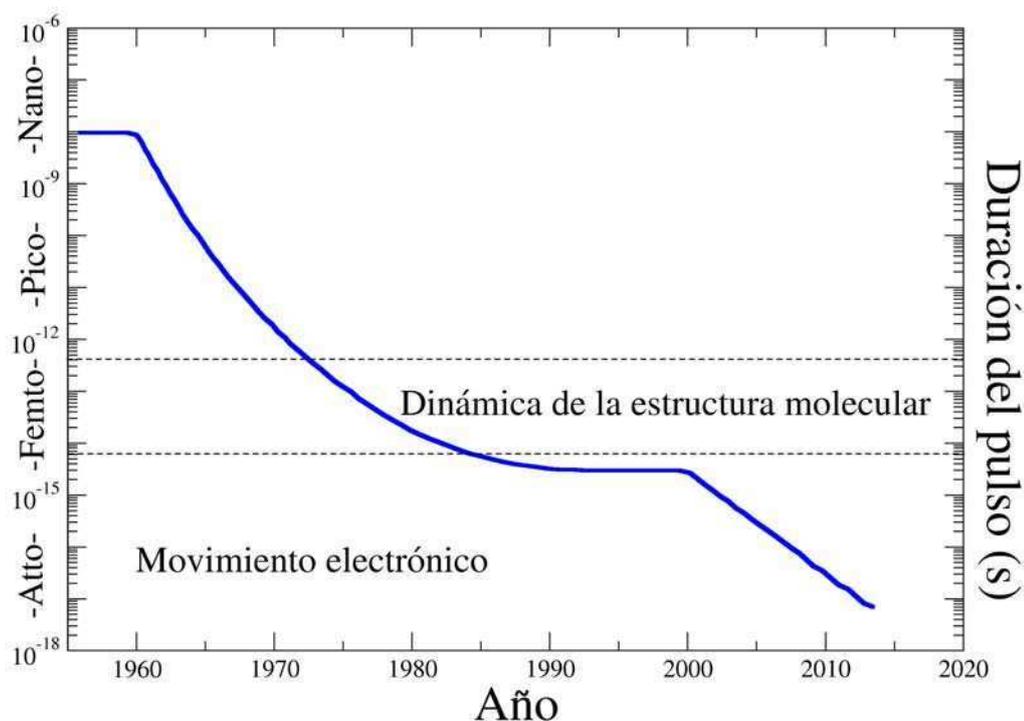
últimos años corresponde a la interferencia cuántica de átomos rápidos dispersados desde superficies cristalinas [5, 6], la cual está posibilitando el desarrollo de una promisorio técnica de análisis superficial, ahora conocida como *Difracción Atómica Rápida por Incidencia Rasante* (*Grazing Incidence Fast Atom Diffraction* – GIFAD, por su sigla en inglés). La labor desarrollada en esta tesis apunta a contribuir a la comprensión de los mecanismos físicos involucrados en ambas técnicas, las cuales por ser de reciente implementación e involucrar complejos procesos de muchos cuerpos están realmente lejos de su total entendimiento.

A continuación se resumirá el estado actual del conocimiento en ambas líneas de investigación.

## 1.1. Interacción de campos electromagnéticos con superficies

El desarrollo del láser representa uno de los avances más importantes de la ciencia durante el siglo 20, no sólo por sus importantes aplicaciones tecnológicas que abarcan desde la industria hasta la medicina, sino también por su contribución en numerosos temas de investigación básica, habiendo sido fundamental para la actual transformación de la Física Atómica y Molecular en una rama muy próspera de la Física. Desde la primera demostración del láser [8] ha habido un intenso desarrollo en la tecnología de la producción de esta fuente de radiación, lo que ha permitido la obtención de pulsos con duraciones de sólo unos pocos femto- o atto- segundos ( $10^{-18}$  s), con fase portadora estable, y con intensidades equiparables a la de la interacción Coulombiana entre el electrón y el núcleo atómico (i.e.,  $I = 10^{13} - 10^{18}$  W/cm<sup>2</sup>), y todo ello para un amplio rango de frecuencias [9]. Para ilustrar tal progreso, en la Fig. 1.1 se muestra la evolución del tiempo mínimo de duración de los pulsos láser a lo largo de los años. Precisamente, este acelerado desarrollo ha motivado el surgimiento de un nuevo campo de investigación - la *attofísica* - que promete un sin número de valiosas aplicaciones.

Dado que cuanto más corto es el pulso de luz, más rápidos son los fenómenos que se pueden medir, la posibilidad tecnológica de generar pulsos láser con duraciones temporales del orden de los atto-segundos ha sido clave para las mediciones ultra-rápidas en átomos [10], en moléculas [11], y aun en superficies [1], las cuales han permitido observar la dinámica electrónica en “*tiempo real*”. La capacidad de esta



**Figura 1.1:** Evolución del tiempo mínimo de duración de los pulsos láser a lo largo de los años y procesos susceptibles a ser investigados [7].

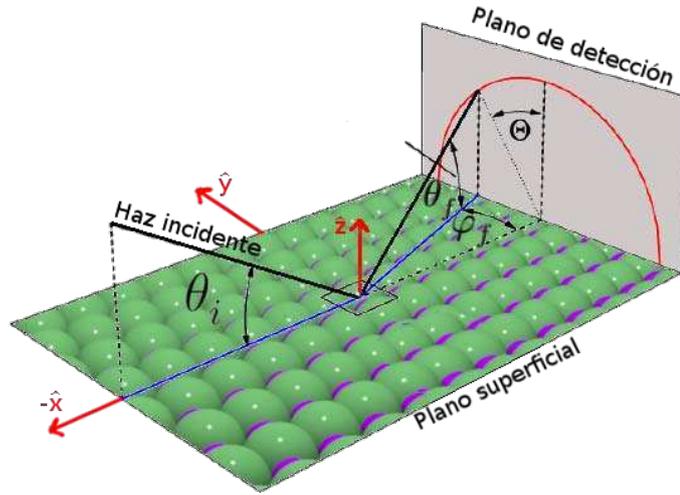
nueva metodología -*la espectroscopía ultra-rápida*- para seguir la evolución temporal de los electrones en la materia está actualmente promoviendo, no sólo la investigación básica de las rápidas interacciones electrónicas en los medios materiales, sino también aplicaciones en comunicación digital, en química de superficies y en conversión de energética fotovoltaica, entre otras.

La *espectroscopía ultra-rápida*, también llamada *espectroscopía de attosegundos* (*attosecond streaking* -AS) [12], se basa en el uso de dos pulsos láser ultra-cortos con diferentes frecuencias, uno en el extremo ultravioleta (XUV) y el otro en el infrarrojo cercano (NIR), los cuales actúan en forma sincronizada dando origen a experimentos del tipo “*excitación-sondeo*”, en los que uno de los pulsos inicia el proceso de fotoionización, mientras que el otro monitorea la dinámica electrónica, actuando como una cámara estroboscópica que toma fotografías instantáneas del

proceso. En el caso de blancos superficiales, el método de AS fue aplicado por primera vez por Cavalieri *et al.* [1] a una superficie de W(110). En este experimento el pulso XUV, con una duración del orden de unos pocos cientos de atto-segundos, incide sobre la superficie de tungsteno originando la excitación de electrones superficiales a estados del continuo por encima del nivel de vacío. Dichas transiciones electrónicas ocurren en presencia del pulso NIR, de duración del orden de los femto-segundos, el cual modula la energía de los electrones emitidos, permitiendo determinar el instante en el que el electrón abandona la superficie.

En las superficies metálicas, los electrones emitidos provienen de dos fuentes diferentes: los estados de valencia del metal, casi totalmente deslocalizados, y los estados ligados a los núcleos atómicos, fuertemente localizados alrededor de los sitios de la red cristalina. Ambas fotoemisiones cubren un rango de energías electrónicas diferente y pueden ser analizadas separadamente. Por lo tanto, variando del desplazamiento temporal relativo entre los pulsos NIR y XUV se puede determinar la diferencia temporal entre la emisión de las diferentes fuentes de electrones, midiéndose para el tungsteno un retraso relativo de aproximadamente 100 as entre la emisión de los electrones ligados a los núcleos atómicos y aquellos de la banda de valencia.

El experimento de Cavalieri *et al.* [1] atrajo inmediatamente la atención de la comunidad científica y diferentes grupos teóricos a nivel mundial encararon rápidamente su estudio, presentado diferentes explicaciones posibles. Mientras que una de las formulaciones teóricas adjudica el retraso al diferente grado de localización inicial de los electrones emitidos [13], otras lo asocian a efectos de transporte originados por el diferente grado de frenamiento de los electrones dentro del material [14, 15], siendo al presente un tema de discusión abierto. Incluso cuando recientes experimentos sobre una superficie de Mg(0001) [2] muestran un retraso relativo entre las diferentes fuentes de electrones casi nulo, lo que parece confirmar la segunda de las hipótesis, debido a la complejidad del problema que involucra la respuesta no-adiabática de un sistema de muchos cuerpos, su completa comprensión está aún lejos de ser alcanzada. La investigación desarrollada en esta tesis dentro de esta línea apunta a contribuir al entendimiento de alguno de los efectos y mecanismos que participan de estos procesos de fotoemisión electrónica por pulsos láser ultra-cortos.



**Figura 1.2:** Esquema de las condiciones geométricas del fenómeno de GIFAD

## 1.2. Interacción de átomos rápidos con superficies

La difracción de partículas desde superficies cristalinas es un fenómeno bien entendido desde los comienzos de la mecánica cuántica y fue clave para la confirmación de uno de sus conceptos fundamentales: la *dualidad onda-partícula*. Desde la primera observación de difracción de partículas, que generó la discusión sobre el comportamiento dual de la materia [16, 17], se ha avanzado en el entendimiento de este fenómeno físico hasta convertirlo actualmente en una herramienta usual de análisis superficial. Al presente existen diversos esquemas que usan el fenómeno de difracción de partículas para la caracterización de superficies, como es la difracción de electrones de baja energía (LEED, por sus siglas en inglés) [18, 19, 20], que involucra electrones incidentes con energías características de 100 eV, o la denominada dispersión de átomos de helio (HAS, por sus siglas en inglés) [21, 22], que utiliza la incidencia de átomos de helio térmicos, con energías del orden de los meVs. [23]. En ambos casos, las longitudes de onda de De Broglie asociadas a las partículas incidentes son comparables a las distancias de periodicidad de las superficies cristalinas, lo que posibilita la observación de efectos de interferencia, convirtiendo de este modo los patrones de difracción en una herramienta que provee información inmediata de la estructura periódica de las superficies.

Con respecto a la interferencia cuántica de partículas, podemos decir que hasta hace sólo unos pocos años, si bien se había podido observar la interferencia de objetos

tan masivos como fullerenos ( $C_{60}, C_{70}$ ) [24, 25] o aun bio-moléculas ( $C_{60}F_{48}$ ) [26], la interferometría onda-materia se creía restringida a longitudes de onda mayores que los pico-metros ( $10^{-12}$  m), más allá de lo cual se suponía válida la mecánica clásica. Sin embargo, en el año 2007 la difracción de partículas desde superficies atrajo renovada atención como consecuencia de nuevos experimentos [5, 6] (reportados simultáneamente por dos grupos experimentales distintos - de P. Roncin, en Francia, y de H. Winter, en Alemania - ) que mostraron efectos de interferencia para átomos dispersados desde superficies cristalinas con energías en el rango de los keVs, para los cuales se suponía adecuada la mecánica clásica debido a la alta velocidad de incidencia.

La característica esencial de estos experimentos de GIFAD [5, 6] es la geometría de colisión rasante, es decir, casi paralela a la superficie, que permite observar patrones de difracción para incidencia a lo largo de direcciones con bajo índice cristalográfico aun cuando la condición usual de coherencia no es satisfecha, ya que las longitudes de De Broglie de los átomos incidentes son varios órdenes de magnitud más pequeñas que las distancias interatómicas en el cristal. Una manera simple de entender la inesperada presencia de estos efectos de interferencia cuántica [5] es considerar por separado el movimiento rápido del proyectil en la dirección paralela al canal de incidencia y su lento desplazamiento en el plano perpendicular a él, siendo los patrones de GIFAD gobernados por este último movimiento transversal al canal (ver Fig. 1.2). Se encontró además que la condición geométrica particular de incidencia rasante ayuda a evitar la decoherencia cuántica originada por las vibraciones térmicas de los átomos de la red [27, 28], haciendo posible la observación de efectos de difracción para una amplia variedad de materiales.

Lo más remarcable del fenómeno de GIFAD, aparte de su asombrosamente corta longitud de onda, es su extraordinaria sensibilidad a la región de la última capa atómica, lo que permite extraer imágenes de la superficie con una precisión sin precedentes, obteniendo información sobre parámetros estructurales más diminutos que la amplitud de fluctuación térmica de los átomos del sólido [28]. Esta característica convierte al método de GIFAD en una poderosa técnica de análisis superficial, cuya aplicación ofrece otras propiedades atractivas: despreciable daño o modificación de la superficie, ausencia de efectos de cargado para las superficies aisladoras, y alta eficiencia de detección, lo que permite obtener un patrón de difracción completo en un corto tiempo de exposición (del orden de minutos). En la actualidad el fenómeno

de GIFAD se ha convertido en un poderoso método de análisis de superficies, que permite probar interacciones superficiales en un rango de energías que va desde los 10 meV hasta unos pocos eV con una asombrosa sensibilidad [6, 5, 29, 30, 31, 32, 33].

En cuanto a los materiales, el fenómeno de GIFAD fue primero observado para superficies aisladoras con un amplio *band gap*, el cual contribuye a la supresión de las excitaciones electrónicas originadas por el proyectil, favoreciendo las condiciones de coherencia. Pero posteriormente el efecto fue también medido en una amplia variedad de materiales, que abarca desde semi-conductores [29], capas ultra-delgadas depositadas sobre sustratos [32], capas ordenadas de adsorbatos [32], hasta superficies metálicas [3, 34]. En particular, la observación de patrones de GIFAD para metales fue bastante imprevista [3], ya que en el caso de metales la ausencia de umbral energético para las excitaciones electrónicas hacía previsible que los procesos electrónicos inelásticos desempeñaran un papel importante en contra de la coherencia cuántica, lo que quedaba de alguna manera confirmado por la medición de valores significativos de pérdida de energía [3, 34, 35]. Precisamente, la labor realizada en esta tesis se centra en la investigación de efecto de GIFAD para metales – Ag(110) – superficie para la que se investigan tanto las contribuciones elásticas como las inelásticas.



# Capítulo 2

## Fundamentos teóricos

Para iniciar la descripción del trabajo de investigación desarrollado durante la realización de la tesis doctoral, comenzamos por exponer brevemente algunas consideraciones y fundamentos teóricos que se encuentran involucrados. En primer lugar describiremos el formalismo teórico correspondiente a la dispersión cuántica, para enmarcar que tipo de problema estamos afrontando. Seguidamente presentaremos el modelo de onda distorsionada, el cual se utilizará para el desarrollo de las aproximaciones usadas a lo largo de la tesis. Luego detallaremos consideraciones y fundamentos asociados a cada uno de los tipos de interacción estudiados: con campos electromagnéticos (Sec. 2.2) y con partículas (Sec. 2.3).

### 2.1. Dispersión cuántica

Todo proceso de colisión puede visualizarse en términos de tres intervalos temporales diferentes. Inicialmente, en el primer intervalo, tanto el proyectil como el blanco se encuentran preparados en estados separados; en el segundo intervalo se produce la interacción entre ambos; y finalmente, en el tercer intervalo se obtiene el producto de la interacción. La preparación de los estados iniciales corresponde a la formación de dos paquetes de onda, uno para el proyectil y otro para el blanco, separados espacialmente una distancia mucho mayor que el rango de interacción. Es conveniente asumir que estos estados iniciales están preparados a un tiempo  $t = -t_c = -\infty$ , de forma tal que la interacción toma lugar en el intervalo  $-t_c \leq t \leq t_c$ , mientras que la detección de los estados finales es efectuada a  $t_c = +\infty$ .

El formalismo cuántico de colisión se basa en el uso combinado de la representación de Schrödinger, en la cual la dependencia del tiempo está incluida en las funciones

de onda, y la representación de Heisenberg, en la cual los operadores cargan con la evolución temporal del sistema. En la representación de Schrödinger, la evolución temporal del sistema proyectil-blanco es gobernada por la ecuación:

$$i\frac{\partial\Phi}{\partial t} = H\Phi(t), \quad (2.1)$$

donde  $H$  denota el Hamiltoniano del sistema, con la condición inicial de que al tiempo  $t_0 = -t_e$ , el estado corresponde a un autoestado del Hamiltoniano sin perturbar,  $H_0$ , en ausencia de la interacción. La solución formal de la Ec. (2.1) se expresa como:

$$\Phi(t) = e^{-iH(t-t_0)}\Phi(t_0), \quad (2.2)$$

donde el desarrollo causal del sistema es determinado por el operador evolución  $U(t) = e^{-iH(t-t_0)}$ .

Dado que  $H$  puede descomponerse como el Hamiltoniano sin perturbar  $H_0$ , del cual se conocen sus autofunciones y autoenergías, más la perturbación asociada con la interacción  $V$ , esto es,

$$H = H_0 + V, \quad (2.3)$$

la función de onda en la representación de interacción está dada por:

$$\Phi_I(t) = e^{iH_0 t}\Phi(t). \quad (2.4)$$

Por consiguiente, en la representación de interacción, la Ec. (2.1) se expresa como:

$$i\frac{\partial\Phi_I}{\partial t} = V_I(t)\Phi_I(t), \quad (2.5)$$

siendo

$$V_I(t) \equiv e^{iH_0 t} V e^{-iH_0 t}. \quad (2.6)$$

Combinando las Ecs. (2.2) y (2.4), la solución formal de la Ec. (2.5) se expresa como:

$$\Phi_I(t) = U_I(t, t_0)\Phi_I(t_0), \quad (2.7)$$

donde

$$U_I(t, t_0) = e^{iH_0 t} e^{-iH(t-t_0)} e^{-iH_0 t_0} \quad (2.8)$$

es el operador evolución temporal en la representación de interacción, el cual satisface la ecuación:

$$i\frac{\partial U_I(t, t_0)}{\partial t} = V_I(t)U_I(t, t_0). \quad (2.9)$$

### 2.1.1. Formalismo de onda distorsionada

Para la descripción de los dos tipos de interacciones estudiadas -con campos electromagnéticos y con partículas- se utilizaron aproximaciones desarrolladas en el marco del formalismo de onda distorsionada. Este formalismo surge como una aproximación de la teoría de dispersión cuántica, la cual pretende incorporar parcialmente la perturbación en las funciones de onda [36, 37].

El objetivo es resolver la ecuación de Schrödinger de la Ec. (2.1), donde para un caso general es posible expresar el potencial perturbativo en el canal inicial y final como:

$$V_i = H - H_i, \text{ en el canal inicial} \quad (2.10)$$

$$V_f = H - H_f, \text{ en el canal final} \quad (2.11)$$

donde  $H_i$  y  $H_f$  son los Hamiltonianos no perturbados en los canales inicial y final, respectivamente, los cuales pueden diferir entre sí.

Las funciones de onda de dispersión, con condiciones de contorno salientes (signo +) y entrante (signo -), satisfacen las ecuaciones de Schrödinger:

$$\left( H - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \Phi_i^+(t) = 0, \quad (2.12)$$

$$\left( H - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \Phi_f^-(t) = 0, \quad (2.13)$$

verificando las condiciones asintóticas salientes,

$$\Phi_i^+(t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \phi_i(t), \quad (2.14)$$

y entrantes,

$$\Phi_f^-(t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} \phi_f(t), \quad (2.15)$$

donde  $\phi_i(t)$  y  $\phi_f(t)$  son autoestados de  $H_i$  y  $H_f$ , respectivamente.

A partir de ello se define la amplitud de transición como:

$$A_{if}^+ = \lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \phi_f(t) | \Phi_i^+(t) \rangle, \quad (2.16)$$

$$A_{if}^- = \lim_{t \rightarrow -\infty} \langle \Phi_f^-(t) | \phi_i(t) \rangle, \quad (2.17)$$

siendo ambas expresiones equivalentes si se conocen exactamente los estados  $\Phi_i^+(t)$  y  $\Phi_f^-(t)$

La idea del formalismo de onda distorsionada (DW, por sus siglas en inglés) es incluir una parte de la perturbación,  $U_j$ , en el Hamiltoniano distorsionado:

$$H_j^{DW} = H_j + U_j, \quad (2.18)$$

con  $j = i, f$ , de forma tal que se conozcan las autofunciones exactas de  $H_j^{DW}$ . Es decir, en el formalismo DW se asumen como conocidas las funciones de onda distorsionadas  $\chi_i^{DW+}(t)$  y  $\chi_f^{DW-}(t)$ , tal que:

$$\left( H_i^{DW} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \chi_i^{DW+}(t) = 0, \quad (2.19)$$

$$\left( H_f^{DW} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \chi_f^{DW-}(t) = 0, \quad (2.20)$$

las cuales satisfacen las condiciones de contorno:

$$\chi_i^{DW+}(t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \phi_i(t), \quad (2.21)$$

$$\chi_f^{DW-}(t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} \phi_f(t), \quad (2.22)$$

con  $\phi_i(t)$  y  $\phi_f(t)$  los estados no perturbados del problema original.

Utilizando estas funciones de onda distorsionadas, las amplitudes de transición exactas, dadas por las Ecs. (2.16) y (2.17), pueden reescribirse como

$$A_{if}^+ = a_{if}^- - i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \chi_f^{DW-}(t) | W_f^\dagger | \Phi_i^+(t) \rangle, \quad (2.23)$$

$$A_{if}^- = a_{if}^+ - i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \Phi_f^-(t) | W_i | \chi_i^{DW+}(t) \rangle, \quad (2.24)$$

donde  $W_i$  y  $W_f$  representan las nuevas perturbaciones inicial y final, respectivamente; i.e.,

$$W_i = V_i - U_i, \quad W_f = V_f - U_f, \quad (2.25)$$

mientras que las amplitudes de transición de orden cero,  $a_{if}^+$  y  $a_{if}^-$ , se definen como:

$$a_{if}^+ = \lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \phi_f(t) | \chi_i^{DW^+}(t) \rangle, \quad (2.26)$$

$$a_{if}^- = \lim_{t \rightarrow -\infty} \langle \chi_f^{DW^-}(t) | \phi_i(t) \rangle. \quad (2.27)$$

## 2.2. Interacción con campos electromagnéticos

En la investigación de la interacción de campos electromagnéticos con superficies metálicas se consideraron pulsos láser con parámetros similares a los involucrados en los experimentos de AS [1, 2], pues como mencionamos en el capítulo 1, apuntamos a que los resultados obtenidos sirvan para el mejor entendimiento de los datos experimentales. En dichos experimentos, los campos electromagnéticos láser tienen una intensidad máxima en el rango de  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  a.u., la cual se considera en el régimen perturbativo, por lo que nos es posible aplicar el formalismo de onda distorsionada.

A continuación describimos en forma resumida los principales ingredientes de la teoría de onda distorsionada desarrollada en los capítulos 3 y 4; esto es, la fase Volkov y los potenciales superficial e inducido derivados a partir del modelo BSB.

### 2.2.1. Fase Volkov

Los estados Volkov representan la solución exacta de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para el problema de un electrón libre sometido a un campo eléctrico dependiente sólo del tiempo (aproximación dipolar) [38]. En general, la amplitud de transición asociada a un proceso de fotoionización electrónica es independiente del *gauge* utilizado para describir el campo electromagnético sólo si se considera la solución exacta del problema, pero las soluciones aproximadas, como las que propondremos en las Secs. 3.1 y 4.1, dependen del *gauge* empleado. Debido a que el *gauge* de longitud es el usado en la mayor parte de los trabajos en el tema

de fotoemisión electrónica desde superficies por pulsos ultra-cortos, en esta tesis se realiza la descripción empleando dicho *gauge*.

En el *gauge* de longitud la interacción entre el electrón y el campo eléctrico  $\mathbf{F}(t)$  se expresa como  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(t)$ , siendo  $\mathbf{r}$  el vector posición del electrón. Por consiguiente, la ecuación de Schrödinger que gobierna la dinámica de un electrón libre en presencia del campo  $\mathbf{F}(t)$  es:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{V\pm}(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2}{2} + \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(t) \right] \Psi^{V\pm}(\mathbf{r}, t), \quad (2.28)$$

donde las funciones de onda solución del problema,  $\Psi^{V\pm}$ , son los denominados estados Volkov, y los signos  $\pm$  están asociados a las condiciones asintóticas del campo electromagnético. Las soluciones exactas de la Ec. (2.28) se expresan como:

$$\Psi^{V\pm}(\mathbf{r}, t) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\varepsilon t) \exp(iD_L^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)), \quad (2.29)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el momento del electrón,  $\varepsilon = \mathbf{k}^2/2$  es su energía, y  $D_L^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$  es la llamada fase Volkov:

$$D_L^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \mathbf{A}^\pm(t) \cdot \mathbf{r} - \beta^\pm(t) - \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\alpha}^\pm(t), \quad (2.30)$$

la cual se define en términos del potencial vector  $\mathbf{A}^\pm(t)$ , la energía ponderomotriz  $\beta^\pm(t)$  y la amplitud *quiver*  $\boldsymbol{\alpha}^\pm(t)$ . Estas funciones se listan a continuación:

$$\mathbf{A}^\pm(t) = - \int_{t_0}^t dt' \mathbf{F}(t'), \quad (2.31)$$

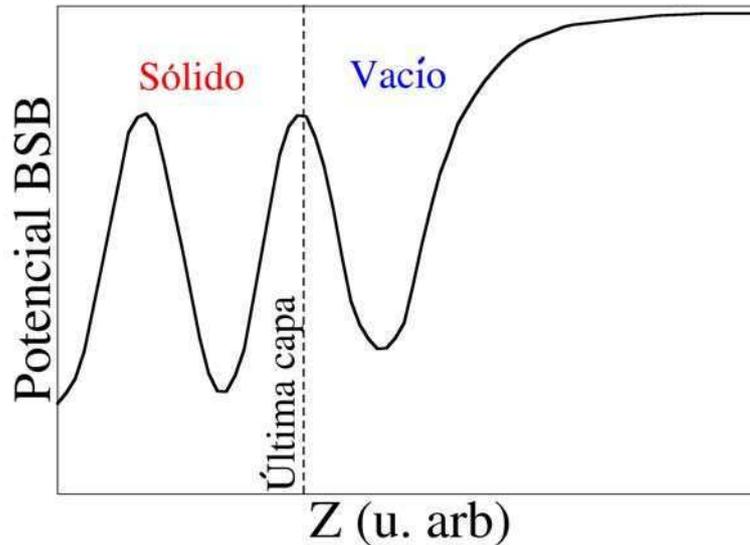
$$\beta^\pm(t) = 2^{-1} \int_{t_0}^t dt' [\mathbf{A}^\pm(t')]^2, \quad (2.32)$$

$$\boldsymbol{\alpha}^\pm(t) = \int_{t_0}^t dt' \mathbf{A}^\pm(t'), \quad (2.33)$$

donde el tiempo  $t_0$ , asociado a las condiciones asintóticas del campo, se elige como  $t_0 = -\infty$  para el signo  $+$  y  $t_0 = +\infty$  para el signo  $-$ .

### 2.2.2. Potencial superficial BSB

En esta tesis, la interacción de campos electromagnéticos con superficies metálicas se describe empleando el modelo *Band-Structure-Based* (BSB) para representar la



**Figura 2.1:** Esquema del potencial unidimensional BSB.

interacción de los electrones de la banda de valencia con la superficie. En el modelo BSB la superficie se representa como una colección de planos atómicos que en su conjunto forman un bloque (*slab*) de ancho  $2d_s$ , siendo  $d_s$  la distancia de la última capa atómica a la mitad del *slab*. El potencial asociado con este sistema,  $V_S$ , tiene la forma de un escalón suave en el borde del material, mientras que en el interior del sólido presenta un comportamiento ondulatorio, originado por las diferentes capas atómicas (Ver Fig. 2.1). Esta descripción del potencial superficial permite introducir particularidades de la estructura de bandas del material, ajustando los parámetros que lo definen para reproducir con precisión el ancho y la posición del *gap* de energía, los estados superficiales, y el primer estado imagen.

Para calcular la estructura electrónica de la superficie metálica se utiliza un método de pseudo-potencial auto-consistente evaluado con la técnica de super-celda. En esta técnica, la celda unidad consta de una región de metal y dos de vacío a cada lado, y esta estructura se repite en el espacio para representar la periodicidad del sistema. En el cálculo del potencial se utiliza la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) para evaluar la funcional de intercambio y correlación, pero dado que la LDA representa en forma incorrecta el comportamiento asintótico

del potencial imagen en el vacío, se modifica dicho comportamiento asintótico a partir de una dada distancia a la superficie.

La forma del potencial  $V_S$  queda definida por la siguiente ecuación:

$$V_S(r_z) = \begin{cases} A_{10} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) & \text{si } 0 < z < d_s \\ A_{20} + A_2 \cos(\beta(z - d_s)), & \text{si } d_s < z < z_1 \\ A_3 \exp(-\alpha(z - z_1)), & \text{si } z_1 < z < z_{im} \\ \frac{\exp[-\lambda(z - z_{im})] - 1}{4(z - z_{im})}, & \text{si } z_{im} < z < z_L \end{cases} \quad (2.34)$$

donde la distancia  $r_z$  se mide con respecto al último plano atómico, mientras que  $z = r_z + d_s$  se define respecto al centro del *slab*,  $d$  es la distancia interplanar, y  $z_L$  es la distancia desde el centro del *slab* hasta el borde de la súper-celda utilizada. El punto intermedio  $z_1$  se determina con  $z_1 = 5\pi/(4\beta)$  y  $z_{im}$  se define como el centro de gravedad de la densidad de carga inducida por un campo electrostático débil. De los parámetros de la ecuación  $-A_{10}$ ,  $A_1$ ,  $A_{20}$ ,  $A_2$ ,  $\beta$ ,  $A_3$ ,  $\alpha$ ,  $z_1$ ,  $\lambda$  y  $z_{im}$  sólo cuatro son independientes, y los demás son obtenidos de acuerdo a los requerimientos de la continuidad del potencial y de su primera derivada. En la figura 2.1 se puede ver una representación esquemática del potencial  $V_S$ .

### 2.2.3. Potencial inducido BSB

El potencial inducido es originado por el reordenamiento de los electrones de la banda de valencia debido a la presencia del campo electromagnético externo. En esta tesis se utilizó la teoría de respuesta lineal para evaluar el potencial inducido superficial a partir de los estados electrónicos no perturbados asociados con el modelo BSB. A continuación se sintetizan los principales pasos de dicha evaluación.

#### 2.2.3.1. Respuesta del medio a un campo láser monocromático

Cuando un campo eléctrico monocromático,  $\mathbf{E}_0(t) = \exp(i\omega_0 t)\hat{\mathbf{z}}$ , interactúa con una superficie metálica, siendo su dirección de polarización perpendicular al plano superficial, genera un potencial externo (en el *gauge* de longitud):

$$V_0(z, t) = z \exp(i\omega_0 t), \quad (2.35)$$

cuya transformada de Fourier bidimensional se expresa como:

$$\begin{aligned}
V_0(\mathbf{q}_s, z, \omega) &= \int d\mathbf{r}_s \int dt \exp(-i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}_s + i\omega t) V_0(z, t) = \\
&= (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q}_s) \delta(\omega + \omega_0) z,
\end{aligned} \tag{2.36}$$

donde  $\mathbf{r}_s$  y  $\mathbf{q}_s$  son las componentes paralelas a la superficie de los vectores posición y momento, respectivamente. Por consiguiente, este potencial externo actúa sobre los electrones de valencia del metal produciendo un reajuste de la carga, lo cual da origen a una densidad electrónica *inducida* que se expresa como:

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_{ind}(\mathbf{q}_s, z, \omega) &= \int d\mathbf{r}_s \int dt \exp(-i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}_s + i\omega t) \hat{\rho}_{ind}(z, t) = \\
&= (2\pi)^2 \delta(\mathbf{q}_s) \delta(\omega + \omega_0) g(z, \omega),
\end{aligned} \tag{2.37}$$

donde hemos usado explícitamente la invarianza paralela a la superficie de la perturbación externa, y utilizamos el símbolo “ $\hat{\phantom{x}}$ ” para indicar que ha sido originada por un campo láser monocromático.

A partir de la densidad de carga inducida es posible derivar el potencial inducido  $\hat{V}_{ind}(z, \omega)$  generado por el campo externo  $\mathbf{E}_0(t)$  utilizando la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2 \hat{V}_{ind}(z, \omega)}{\partial z^2} = -4\pi \hat{\rho}_{ind}(z, \omega), \tag{2.38}$$

donde  $\hat{\rho}_{ind}(z, \omega)$  es la transformada de Fourier de la densidad de carga inducida, dada por la Ec. (2.37), excluyendo el factor asociado con la parte paralela a la superficie; i.e.

$$\hat{\rho}_{ind}(z, \omega) = \int dt \exp(i\omega t) \hat{\rho}_{ind}(z, t) = \delta(\omega + \omega_0) g(z, \omega). \tag{2.39}$$

Dado que nuestro objetivo es calcular el potencial inducido, para integrar la Ec. (2.38) procederemos en dos pasos, considerando condiciones de contorno de campo nulo en la zona de vacío alejada de la superficie, y de potencial nulo en el centro del *slab*, tal como se detalla a continuación. Teniendo en cuenta que el campo eléctrico inducido viene dado por el gradiente del potencial,

$$\hat{E}_{ind}(z, \omega) = -\frac{\partial \hat{V}_{ind}(z, \omega)}{\partial z}, \tag{2.40}$$

es posible expresar la Ec. (2.38) como

$$\frac{\partial \hat{E}_{ind}(z, \omega)}{\partial z} = 4\pi \hat{\rho}_{ind}(z, \omega). \quad (2.41)$$

La integración de esta ecuación tomando como borde el límite de la súper-celda utilizada,  $z_L$ , nos permite determinar el campo eléctrico inducido como función de la distancia al centro del *slab* como:

$$\hat{E}_{ind}(z, \omega) = \hat{E}_{ind}(z = z_L, \omega) - 4\pi \int_z^{z_L} dz' \hat{\rho}_{ind}(z', \omega), \quad (2.42)$$

donde es posible incluir la condición de contorno  $\hat{E}_{ind}(z = z_L, \omega) = 0$  usando el hecho de que el campo eléctrico inducido se anula en el vacío, lejos de la superficie. Reemplazando la Ec. (2.42) en la Ec. (2.40) e integrando nuevamente se obtiene:

$$\hat{V}_{ind}(z, \omega) = 4\pi \int_0^z dz' \int_{z'}^{z_L} dz'' \hat{\rho}_{ind}(z'', \omega), \quad (2.43)$$

donde hemos considerado como condición de contorno que el potencial inducido es nulo en el centro del *slab* ( $\hat{V}_{ind}(z = 0, \omega)$ ).

### 2.2.3.2. Densidad de carga inducida

Considerando que los electrones del material responden linealmente a la perturbación externa introducida por el potencial  $V_0$  dado por la Ec. (2.35), es posible evaluar la densidad electrónica inducida utilizando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo a primer orden [39]. Dentro de esta aproximación, la densidad de carga inducida se expresa como:

$$\hat{\rho}_{ind}(z, \omega) = \int dz' \chi(z, z', \omega) V_0(z', \omega), \quad (2.44)$$

donde hemos utilizado explícitamente la invarianza paralela a la superficie del potencial externo, mientras que  $\chi(z, z', \omega)$  representa la función respuesta. En la aproximación *Random Phase Approximation*, la función respuesta se expresa como [40]:

$$\chi(z, z', \omega) = \chi_0(z, z', \omega) + \int dz_1 \int dz_2 \chi_0(z, z_1, \omega) \mathcal{V}(z_1, z_2, \omega) \chi(z_2, z', \omega), \quad (2.45)$$

con  $\mathcal{V}(z_1, z_2, \omega)$  el potencial de interacción electrón-electrón y  $\chi_0(z, z_1, \omega)$  la función respuesta de electrones no interactuantes, la cual es evaluada en términos de las autofunciones del potencial BSB, dado por la Ec. (2.34).

Una de las propiedades a tener en cuenta es la simetría de  $\hat{\rho}_{ind}$  frente al cambio de signo de la frecuencia  $\omega$ , verificando:

$$\begin{aligned} \text{Re}(\hat{\rho}_{ind}(z, \omega)) &= \text{Re}(\hat{\rho}_{ind}(z, -\omega)), \\ \text{Im}(\hat{\rho}_{ind}(z, \omega)) &= -\text{Im}(\hat{\rho}_{ind}(z, -\omega)). \end{aligned} \quad (2.46)$$

En esta tesis, la evaluación numérica de la densidad electrónica inducida estuvo a cargo de V. Silkin, de la Universidad del País Vasco (San Sebastián, España), con quien trabajamos en colaboración.

### 2.2.3.3. Potencial inducido originado por un pulso láser

La característica de respuesta lineal del medio material permite determinar el potencial inducido originado por un pulso láser caracterizado por un campo externo  $\mathbf{F}(t) = F(t)\hat{\mathbf{z}}$  a partir del generado por un campo monocromático, utilizando el principio de superposición. Por lo tanto, el potencial inducido que actúa al tiempo  $t$  sobre un electrón de carga  $q_e$  ubicado en la posición  $z$  es:

$$V_{ind}(z, t) = \frac{q_e}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \exp(i\omega t) F(\omega) \hat{V}_{ind}(z, \omega), \quad (2.47)$$

donde  $F(\omega)$  es la transformada de Fourier del perfil temporal del pulso:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt F(t) e^{-i\omega t}. \quad (2.48)$$

Reemplazando las Ecs. (2.43) y (2.39) en la Ec. (2.47), el potencial inducido se expresa como:

$$V_{ind}(z, t) = 2q_e \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \exp(i\omega t) F(\omega) \int_0^z dz' \int_{z'}^{z_L} dz'' g(z'', \omega). \quad (2.49)$$

## 2.3. Interacción con partículas

Como se describe en la Sec. 1.2, la técnica de análisis superficial GIFAD se desarrolla en un específico esquema geométrico: la incidencia rasante de átomos neutros (en nuestro caso, átomos de  $^3\text{He}$ ) a lo largo de canales cristalográficos de bajo índice de la superficie cristalina. Si bien los efectos de interferencia que se desean investigar están asociados con las colisiones elásticas que se producen bajo estas particulares condiciones de incidencia, para las superficies metálicas, como la considerada en esta tesis, se sabe que los procesos electrónicos inelásticos originan una contribución importante a la pérdida de energía [3, 34, 35]. Por lo tanto, es pertinente el estudio tanto de las contribuciones elásticas como las inelásticas a las distribuciones de momento transferido de los átomos dispersados. En esta sección se describe la aproximación Superficial Eikonal (SE) con la cual se evalúa la contribución elástica en los espectros de dispersión atómica, y se expone el método usado para incluir la pérdida de energía en el proceso.

Por otra parte, para una adecuada descripción del problema es fundamental un cálculo preciso del potencial proyectil-superficie. En esta tesis se estudia la superficie de Ag(110), cuyo potencial fue derivado a partir de la teoría DFT por la Dra. G. Bocan, del Centro Atómico de Bariloche, con quien trabajamos en colaboración. Dado que no es el objetivo de esta tesis, no profundizaremos en el fundamento teórico de estos cálculos; sin embargo, detalles del potencial usado se encuentran en el apéndice C.

### 2.3.1. Aproximación Superficial Eikonal (SE)

La aproximación Superficial Eikonal (SE) es un modelo de onda distorsionada, el cual es válido para pequeñas longitudes de onda de De Broglie de los átomos incidentes. El método SE hace uso de la función de onda eikonal [41] para representar el choque elástico con la superficie, mientras que el movimiento del proyectil es descripto clásicamente, teniendo en cuenta diferentes posiciones iniciales. La aproximación SE puede ser considerada como una extensión de la conocida aproximación de Glauber [42] para colisiones con superficies corrugadas en lugar de átomos, pero teniendo en cuenta trayectorias canalizadas.

Para derivar la aproximación SE consideramos el impacto rasante de un proyectil atómico ( $P$ ) sobre una superficie cristalina ( $S$ ). Como resultado de la colisión, el

proyectil con momento inicial  $\mathbf{K}_i$  es dispersado *elásticamente* desde la superficie, finalizando en un estado final con momento  $\mathbf{K}_f$ , el cual satisface la conservación de la energía, i.e.  $K_f = K_i$ . El sistema de referencia es fijado sobre un átomo de la última capa atómica superficial, la cual se halla contenida en el plano  $x - y$ , con el vector  $\hat{\mathbf{z}}$  perpendicular a la superficie, apuntando hacia la región de vacío (Ver Fig. 1.2).

El estado cuántico del proyectil  $\Psi_i^+$ , asociado al proceso de colisión, satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el Hamiltoniano

$$H = -\frac{1}{2m_P} \nabla_{\mathbf{R}_P}^2 + V_{SP}(\mathbf{R}_P), \quad (2.50)$$

donde  $\mathbf{R}_P$  denota la posición del centro de masa del átomo incidente,  $m_P$  es la masa del proyectil, y  $V_{SP}$  representa la interacción proyectil-superficie. Como condición inicial asumimos que cuando el proyectil se halla alejado de la superficie,  $\Psi_i^+$  tiende al estado  $\phi_i$ , con

$$\phi_j(\mathbf{R}_P) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{R}_P), \quad j = i(f) \quad (2.51)$$

la función de onda no perturbada en el canal inicial (final).

La magnitud central para describir el proceso de colisión elástica es la matriz de transición, la cual se expresa como [37]:

$$T_{if} = \int d\mathbf{R}_P \phi_f^*(\mathbf{R}_P) V_{SP}(\mathbf{R}_P) \Psi_i^+(\mathbf{R}_P). \quad (2.52)$$

Para energías de impacto intermedias y altas, la Ec. (2.52) puede reescribirse en términos de la trayectoria clásica del proyectil -  $\mathcal{R}_P$  - por medio de la sustitución  $\mathbf{R}_P \cong \mathcal{R}_P$ , al igual que en el usual formalismo semi-clásico [37]. En la mecánica clásica, la posición  $\mathcal{R}_P$  del átomo incidente a un dado tiempo  $t$  es gobernada por las ecuaciones de Newton asociadas con el potencial  $V_{SP}$ , verificando la relación

$$\mathcal{R}_P(\mathbf{R}_{os}, t) = \mathbf{R}_{os} + Z_o \hat{\mathbf{z}} + \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{v}(\mathbf{R}_{os}, t'), \quad (2.53)$$

donde  $\mathbf{v}(\mathbf{R}_{os}, t)$  es la velocidad clásica del proyectil al tiempo  $t$ ,  $\mathbf{R}_{os} = (X_o, Y_o, 0)$  identifica su posición inicial sobre el plano superficial y  $Z_o \rightarrow +\infty$  es la distancia inicial del proyectil con respecto a la superficie. Reemplazando en la Ec. (2.52) las variables de integración  $\mathbf{R}_P = (X_P, Y_P, Z_P)$  por las nuevas coordenadas  $\{X_o, Y_o, t\}$ , la matriz de transición se expresa [43] como:

$$T_{if} = \int d\mathbf{R}_{os} \int_{-\infty}^{+\infty} dt |v_z(\mathbf{R}_{os}, t)| \phi_f^*(\mathcal{R}_P) V_{SP}(\mathcal{R}_P) \Psi_i^+(\mathcal{R}_P), \quad (2.54)$$

donde  $v_z(\mathbf{R}_{os}, t)$  es la componente de  $\mathbf{v}$  normal a la superficie.

Dado que en el rango de energías considerado, la longitud de onda de De Broglie del proyectil incidente,  $\lambda = 2\pi/K_i$ , es mucho menor que la distancia característica del potencial superficial, es posible aproximar el estado de dispersión  $\Psi_i^+$  por medio de la función de onda eikonal [41], i.e.

$$\Psi_i^+(\mathbf{R}_P) \simeq \chi_i^{(E)+}(\mathbf{R}_P) = \phi_i(\mathbf{R}_P) \exp(-i\eta(\mathbf{R}_P)), \quad (2.55)$$

donde  $\eta(\mathbf{R}_P)$  es la fase eikonal-Maslov, definida como:

$$\eta(\mathbf{R}_P(t)) = \int_{-\infty}^t dt' V_{SP}(\mathbf{R}_P(\mathbf{R}_{os}, t')) + \varphi_M. \quad (2.56)$$

El término  $\varphi_M = \nu\pi/2$  representa la corrección Maslov que tiene en cuenta el cambio de fase de la función de onda dispersada a su paso por un foco, donde el índice de Maslov  $\nu$  se define como  $\nu = 1$  si en el punto de retorno de la trayectoria clásica el contorno de energía potencial  $V_{SP} = cte$  está curvado hacia afuera de la superficie (en el plano perpendicular al canal de incidencia) y como  $\nu = 0$  en caso contrario [44].

Introduciendo la función  $\chi_i^{(E)+}$  en la Ec. (2.54) la matriz de transición SE se expresa como [45]:

$$T_{if}^{(SE)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{R}_{os} \int_{-\infty}^{+\infty} dt |v_z(\mathbf{R}_{os}, t)| \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_P - i\eta(\mathbf{R}_P)] V_{SP}(\mathbf{R}_P), \quad (2.57)$$

donde  $\mathbf{Q} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i$  es el momento transferido al proyectil.

### 2.3.2. Pérdida de energía

La energía perdida por un proyectil atómico que se mueve en las proximidades de un metal puede ser considerada como debida a las colisiones de los electrones de conducción del metal con el potencial apantallado del proyectil. Bajo estas condiciones, el frenamiento del proyectil depende de la densidad electrónica sondeada por el átomo a lo largo de su trayectoria y puede ser evaluado por medio de la aproximación de Fricción de Densidad Local (LDFA por sus siglas en inglés). A continuación se resumen los ingredientes básicos del modelo LDFA [46].

Para bajas velocidades atómicas, la física de la interacción del átomo con el gas de electrones libres del metal tiene fundamentalmente lugar a través de la colisión

con los estados electrónicos correspondientes al nivel de Fermi. Como consecuencia de ello, el módulo de la fuerza disipativa que actúa sobre el átomo en movimiento puede ser calculado en términos de la sección eficaz de transporte para el nivel de Fermi,  $\sigma_{tr}(k_F)$ , como [47]:

$$F_{disip} = n_0 v k_F \sigma_{tr}(k_F), \quad (2.58)$$

donde  $n_0$  es la densidad del gas de electrones libres,  $k_F$  es el momento de Fermi, y  $v$  es la velocidad instantánea del proyectil. Dado que el producto  $k_F \sigma_{tr}(k_F)$  representa el cociente de dispersión para la transferencia de momento que gobierna el proceso disipativo, la fuerza disipativa dada por la Ec. (2.58) puede ser interpretada como resultado de la transferencia de momento, por unidad de tiempo, a una corriente uniforme de electrones independientes ( $n_0 v$ ) dispersados por el potencial fijo asociado a la impureza atómica. La sección eficaz de transporte puede ser calculada a todos los ordenes en la carga nuclear del átomo como:

$$\sigma_{tr}(k_F) = \frac{4\pi}{k_F^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \text{sen}^2(\delta_l(k_F) - \delta_{l+1}(k_F)), \quad (2.59)$$

con  $\delta_l(k_F)$  el desfase de dispersión correspondiente a la onda parcial  $l$ . En la Ec. (2.59) el potencial de dispersión es el potencial apantallado inducido por la impureza atómica en el gas de electrones libres, el cual es calculado con la teoría DFT [48].

De esta forma el coeficiente de fricción queda definido a partir de la Ec. (2.58) como:

$$\mu \equiv F_{disip}/v = n_0 k_F \sigma_{tr}(k_F), \quad (2.60)$$

e incluye efectos no lineales, tanto en la respuesta del medio al potencial atómico de la impureza (apantallamiento no lineal), como en el cálculo de las secciones eficaces relevantes para el proceso de pérdida de energía. Los cálculos correspondientes al coeficiente de fricción fueron realizados por J.I. Juaristi de la Universidad del País Vasco (San Sebastián, España), con quien trabajamos en colaboración.



## Capítulo 3

# Interacción de campos electromagnéticos con superficies metálicas: Pulsos con alta frecuencia

Los experimentos de AS se han convertido en la actualidad en una de las herramientas más precisas para estudiar el comportamiento dinámico de los electrones tanto en el interior de los medios sólidos como en las proximidades de su superficie [1, 2]. Dichos experimentos son de gran complejidad e involucran complejas interacciones de muchas partículas, cuya cabal comprensión está aún lejos de ser alcanzada. La aplicación del método de AS a metales requiere de la determinación primaria de espectros de emisión electrónica producidos por incidencia de pulsos láser con alta frecuencia y duraciones en el rango de los sub-femtosegundos [49]. En este capítulo se estudian precisamente las distribuciones doblemente diferenciales - resueltas en ángulo y energía - de electrones emitidos desde la banda de valencia de superficies metálicas, las cuales son inducidas por la interacción con pulsos electromagnéticos de pocos ciclos y con altas frecuencias portadoras. El objetivo del trabajo desarrollado en este punto es derivar una aproximación simple que tenga en cuenta las principales características del proceso y que permita analizar el papel desempeñado por la estructura de bandas del metal. En particular, se pone especial atención a los efectos debidos a estados superficiales (SEs) parcialmente ocupados, los cuales están presentes en varias superficies metálicas y originan modificaciones en las propiedades electrónicas del material [50, 51, 52].

Para describir la fotoemisión electrónica desde superficies metálicas, en este capítulo introducimos una aproximación de onda distorsionada dependiente del tiempo, denominada *Band-Structure-Based- Volkov* (BSB-V), que incluye una representación realista de la interacción electrón-superficie, dada por el modelo BSB presentado en la Sec. 2.2.2, mientras que la acción del campo láser sobre el electrón emitido es representada por medio de la fase Volkov descrita en la Sec. 2.2.1. El uso de la fase Volkov en teorías que consideran un único electrón activo, como la propuesta en este capítulo, ha mostrado proveer predicciones razonables para diferentes procesos de emisión electrónica desde superficies metálicas inducidos por láser [53, 54, 55, 56]. En este capítulo se muestra que la aproximación BSB-V representa un método alternativo a la solución numérica de la TDSE, el cual no sólo ofrece resultados confiables, sino que también presenta la ventaja comparativa de permitir fácilmente la extracción de información acerca de los diferentes mecanismos involucrados en el proceso.

En este capítulo la aproximación BSB-V es aplicada para evaluar los espectros de fotoemisión electrónica desde la banda de valencia de superficies de aluminio y berilio. Ambas superficies presentan SESs parcialmente ocupados con energías en las proximidades del nivel de Fermi, lo que las hace particularmente adecuadas para estudiar la importancia relativa de la contribución de los SESs en los espectros electrónicos. Para corroborar la validez del método BSB-V, los resultados son comparados con la solución numérica de la TDSE derivada bajo las mismas condiciones, es decir, usando el modelo BSB de la Sec. 2.2.2 para representar la interacción superficial. Además, con el objeto de estimar la relevancia de la apropiada descripción de la estructura de bandas, los resultados de la teoría BSB-V son comparados con los de una aproximación más simple - la aproximación *Impulsiva Jellium-Volkov* (IJV) - la cual involucra una representación sencilla del potencial superficial, dada por el potencial de *Jellium* (potencial escalón) [53].

### 3.1. Aproximación BSB-V

Para derivar la aproximación BSB-V consideremos un pulso de láser, caracterizado por un campo eléctrico dependiente del tiempo  $\mathbf{F}(t)$ , que incide rasante sobre una superficie metálica ( $S$ ). Como consecuencia de esta interacción, un electrón ( $e$ ) de la banda de valencia del sólido - inicialmente en el estado  $\Phi_i$  - es expulsado por encima del nivel de vacío, finalizando en el estado final del continuo  $\Phi_f$ . En presencia del

campo eléctrico externo, la evolución temporal del estado electrónico se rige por el Hamiltoniano:

$$H(t) = H_0 + \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(t) + V_{ind}(\mathbf{r}, t), \quad (3.1)$$

donde  $H_0 = -\nabla_{\mathbf{r}}^2/2 + V_S(\mathbf{r})$  es el Hamiltoniano no perturbado, con  $\mathbf{r}$  el vector posición del electrón activo  $e$  y  $V_S(\mathbf{r})$  la interacción electrón-superficie. El segundo término de la Ec. (3.1) representa el potencial de interacción con el láser, expresado en el *gauge* de longitud, mientras que  $V_{ind}$  denota el potencial inducido superficial que se produce por fluctuaciones de la densidad electrónica del metal originadas por el campo láser externo. En este capítulo el sistema de referencia se ubica en el borde de la superficie, con el eje  $\hat{\mathbf{z}}$  orientado perpendicular a la superficie, apuntando hacia la región de vacío, tal como se muestra en la Fig. 3.1.

En la aproximación BSB-V, la interacción entre el electrón activo y la superficie metálica es representada por medio del modelo BSB presentado en la Sec. 2.2.2, el cual tiene en cuenta efectos de la estructura de bandas del metal. Dentro del modelo BSB, el potencial  $V_S$  se define como un pseudo-potencial unidimensional dependiente de  $r_z$ , dado por la Ec. (2.34), donde  $r_z$  es la componente de vector posición  $\mathbf{r}$  perpendicular a la superficie. Debido a la invarianza de translación del potencial BSB en el plano paralelo a la superficie, las autofunciones de  $H_0$  se expresan como:

$$\Phi_{\mathbf{k}_s, n}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_s) \phi_n(r_z) e^{-iEt}, \quad (3.2)$$

donde  $\mathbf{r}_s$  y  $\mathbf{k}_s$  son las componentes paralelas al plano superficial del vector posición y del momento del electrón, respectivamente, mientras que  $E = k_s^2/2 + \varepsilon_n$  es la energía del estado electrónico. Las funciones unidimensionales  $\phi_n(r_z)$  y sus correspondientes auto-energías  $\varepsilon_n$  se obtienen resolviendo la ecuación unidimensional de Schrödinger asociada con el pseudo-potencial de la Ec. (2.34). Utilizando la geometría de *slab* las funciones  $\phi_n$  se expresan como:

$$\phi_n(r_z) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{j=-N}^N a_n(j) \exp\left[i\frac{2\pi j}{L}(r_z + d_s)\right] \quad (3.3)$$

para  $|r_z + d_s| < L/2$  y 0 para cualquier otro valor de  $r_z$ , donde  $L$  es una longitud de normalización,  $2N + 1$  es el número de funciones de la base, y  $d_s$  es la distancia entre

el centro del *slab* y el borde de la superficie. En la Ec. (3.3) los coeficientes  $a_n(j)$  son evaluados numéricamente mediante el empleo de una técnica de súper-celdas.

Teniendo en cuenta la condición de incidencia rasante, junto con la invarianza de translación de  $V_S$  en la dirección paralela a la superficie, consideramos un pulso láser linealmente polarizado con el campo eléctrico  $\mathbf{F}(t)$  orientado perpendicular al plano superficial, es decir, a lo largo del eje  $\hat{\mathbf{z}}$ . El perfil temporal del pulso se define como:

$$F(t) = F_0 \sin(\omega t + \varphi) \sin^2(\pi t/\tau) \quad (3.4)$$

para  $0 < t < \tau$  y 0 fuera de dicho intervalo temporal, siendo  $F_0$  la máxima intensidad del campo,  $\omega$  la frecuencia portadora,  $\varphi$  la fase con respecto a la envolvente, y  $\tau$  la duración del pulso. Para pulsos que contienen un número entero de ciclos dentro de la envolvente, la duración del pulso es  $\tau = n2\pi/\omega$ , con  $n$  el número de ciclos.

### 3.1.1. Amplitud de transición BSB-V

Haciendo uso del formalismo de la onda distorsionada dependiente del tiempo (ver Sec. 2.1.1), la amplitud BSB-V para la transición electrónica  $\Phi_i \rightarrow \Phi_f$  se puede expresar como:

$$\mathcal{A}_{if}^{(BSB-V)} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \chi_f^{(BSB-V)} | \mathcal{V}(t) | \Phi_i \rangle, \quad (3.5)$$

donde  $\Phi_i \equiv \Phi_{\mathbf{k}_{is}, n_i}(\mathbf{r}, t)$  es el estado inicial no perturbado, dado por la Ec. (3.2),  $\mathcal{V}(t) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(t) + V_{ind}(\mathbf{r}, t)$  representa el correspondiente potencial perturbativo, mientras que  $\chi_f^{(BSB-V)}$  es la función de onda distorsionada final, la cual es derivada dentro del modelo BSB-V. La función  $\chi_f^{(BSB-V)}$  se obtiene a partir de la distribución de momento del estado final no perturbado,  $\Phi_f \equiv \Phi_{\mathbf{k}_{fs}, n_f}(\mathbf{r}, t)$ , mediante la inclusión de la acción del campo láser a través de la fase de la función de onda Volkov (ver Sec. 2.2.1) [57], siendo

$$\chi_f^{(BSB-V)}(\mathbf{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \tilde{\Phi}_{\mathbf{k}_{fs}, n_f}(\mathbf{q}, t) \exp[iD_L^-(\mathbf{q}, \mathbf{r}, t)] \quad (3.6)$$

$$= \Phi_{\mathbf{k}_{fs}, n_f}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\alpha}^-(t), t) \exp[iD_L^-(\mathbf{0}, \mathbf{r}, t)], \quad (3.7)$$

donde la tilde denota la transformada de Fourier en el espacio de momentos. Como dado por la Ec. (2.30), la fase Volkov originada por el campo eléctrico láser se expresa

como:

$$D_L^-(\mathbf{q}, \mathbf{r}, t) = \mathbf{A}^-(t) \cdot \mathbf{r} - \beta^-(t) - \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\alpha}^-(t), \quad (3.8)$$

donde las funciones temporales

$$\mathbf{A}^-(t) = - \int_{+\infty}^t dt' \mathbf{F}(t'), \quad (3.9)$$

$$\beta^-(t) = 2^{-1} \int_{+\infty}^t dt' [\mathbf{A}^-(t')]^2, \quad (3.10)$$

$$\boldsymbol{\alpha}^-(t) = \int_{+\infty}^t dt' \mathbf{A}^-(t'), \quad (3.11)$$

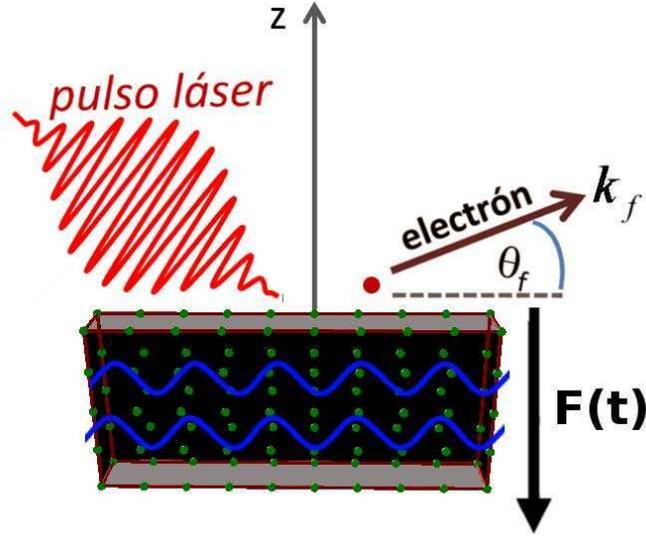
están relacionadas con el potencial vector, la energía ponderomotriz, y la amplitud *quiver*, respectivamente, y el signo menos indica condiciones asintóticas de onda entrante (en este caso, el signo  $-$  implica que  $t_0 = +\infty$  en las Ecs. (2.31), (2.32) y (2.33)).

En la Ec. (3.5) el potencial superficial inducido, asociado con la respuesta dinámica de la superficie al campo externo, produce importantes efectos para bajas frecuencias portadoras, tal como se estudiará en el próximo capítulo. Pero para pulsos con varios ciclos y altos valores de  $\omega$ , mayores que la frecuencia del plasmón superficial  $\omega_s$ , como los considerados en este capítulo, el potencial  $V_{ind}$  es mucho menor que el potencial de interacción con el campo láser y su contribución dentro del potencial perturbativo  $\mathcal{V}(t)$  puede ser ignorada [58]. De la misma forma es posible despreciar el potencial inducido dependiente del tiempo que es originado por el electrón emitido [59], cuya contribución se reduce como consecuencia de efectos dinámicos transitorios [60, 61]. Bajo estas suposiciones, la amplitud de transición BSB-V se expresa como:

$$\mathcal{A}_{if}^{(BSB-V)} = \delta(\mathbf{k}_{fs} - \mathbf{k}_{is}) a_{if}, \quad (3.12)$$

donde la función delta de Dirac impone la conservación del momento en la dirección paralela a la superficie y

$$a_{if} = -i \int_0^\tau dt \exp [i\Delta\epsilon t + \beta^-(t)] F(t) R_{if}(t) \quad (3.13)$$



**Figura 3.1:** Esquema de la geometría del modelo propuesto: el campo eléctrico  $\mathbf{F}(t)$  induce la transición de un electrón de valencia inicialmente en un estado ligado (representado con las oscilaciones azules) hacia un estado del continuo por encima del nivel de vacío, caracterizado por un momento  $\mathbf{k}_f$  formando un ángulo  $\theta_f$  con respecto a la superficie.

es la amplitud de transición unidimensional, con  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{n_f} - \varepsilon_{n_i}$  la energía obtenida por el electrón durante el proceso. La función  $R_{if}(t)$  representa el factor de forma unidimensional dado por

$$R_{if}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dr_z r_z \phi_{n_f}^*(r_z - \alpha^-(t)) \phi_{n_i}(r_z) g_f(r_z) \exp[-iA^-(t)r_z], \quad (3.14)$$

donde la función  $g_f(r_z) = e^{r_z \Theta(-r_z)/(2\lambda_f)}$  ha sido introducida en la amplitud de transición para incorporar el frenamiento del electrón ionizado en el interior del material [55], con  $\lambda_f = \lambda(E_f)$  el camino libre medio electrónico dependiente de la energía final del electrón emitido,  $E_f = k_{fs}^2/2 + \varepsilon_{n_f}$ , y  $\Theta$  la función escalón unitaria (función de *Heaviside*). Mediante la sustitución de las funciones de onda unidimensionales de la Ec. (3.3) en la Ec. (3.14),  $R_{if}(t)$  puede expresarse en forma cerrada en términos de las funciones del campo  $A^-(t)$  y  $\alpha^-(t)$  (Ver Apéndice A).

### 3.1.2. Probabilidad diferencial BSB-V

La probabilidad de emisión electrónica doblemente diferencial, en energía y ángulo sólido del electrón emitido, puede expresarse en términos de la amplitud de transición dada por la Ec. (3.12) como:

$$\frac{d^2 P^{(BSB-V)}}{dE_f d\Omega_f} = k_f \sum_i 2 \left| \mathcal{A}_{if}^{(BSB-V)} \right|^2, \quad (3.15)$$

donde  $\Omega_f = (\theta_f, \varphi_f)$  es el ángulo sólido determinado por el momento final del electrón,  $\mathbf{k}_f$ , con  $\theta_f$  y  $\varphi_f$  los ángulos polar y azimutal, respectivamente, y  $k_f = |\mathbf{k}_f|$ . En la Ec. (3.15) la suma indica la adición sobre todos los posibles estados iniciales, mientras que el factor 2 tiene en cuenta los estados de espín.

Dado que el estado  $\Phi_{\mathbf{k}_{fs}, n_f}$  dado por la Ec. (3.2) presenta un momento bien definido sólo en la dirección paralela a la superficie, para derivar el vector momento final  $\mathbf{k}_f = (\mathbf{k}_{fs}, k_{fz})$  es necesario definir un momento electrónico *efectivo* en la dirección perpendicular a la superficie, siendo este definido como  $k_{fz} = \sqrt{2\varepsilon_{n_f}}$ . Por otra parte, como consecuencia de la invarianza traslacional paralela a la superficie del problema considerado, la probabilidad  $d^2 P^{(BSB-V)}/dE_f d\Omega_f$ , dada por la Ec. (3.15), no varía con el ángulo azimutal  $\varphi_f$ , dependiendo sólo del ángulo de elevación  $\theta_f = \sin^{-1}(k_{fz}/k_f)$ , el cual se mide con respecto al plano de la superficie (Ver Fig. 3.1).

Después de algunos pasos del álgebra que implican el tratamiento estándar para el cuadrado de la función  $\delta$  [41], la probabilidad diferencial puede ser expresada como:

$$\frac{d^2 P^{(BSB-V)}}{dE_f d\Omega_f} = 2k_f \rho(k_{fz}) \sum_{n_i} |a_{if}|^2 \Theta(-\varepsilon_{n_i} - E_W) \Theta(\tilde{k}_{n_i} - k_{fs}), \quad (3.16)$$

donde  $\rho(k_{fz})$  representa la densidad de estados finales  $\phi_{n_f}$  con momento perpendicular  $k_{fz}$ . En la Ec. (3.16), la primera función de Heaviside unitaria  $\Theta(-\varepsilon_{n_i} - E_W)$  restringe los estados iniciales a aquellos contenidos dentro de la esfera de Fermi, con  $E_W$  la función trabajo, mientras que la segunda función de Heaviside  $\Theta(\tilde{k}_{n_i} - k_{fs})$  se origina por la conservación del momento paralelo a la superficie, con  $\tilde{k}_{n_i} = \sqrt{-2(\varepsilon_{n_i} + E_W)}$ .

En el cálculo de la amplitud de transición  $a_{if}$ , la integración sobre el tiempo involucrada en la Ec. (3.13) fue evaluada numéricamente con un error relativo inferior al 0.1 %, mientras que las funciones de onda unidimensionales  $\phi_n(r_z)$ , como dadas por la Ec. (3.3), y sus correspondientes auto-energías, fueron evaluadas por V. Silkin,

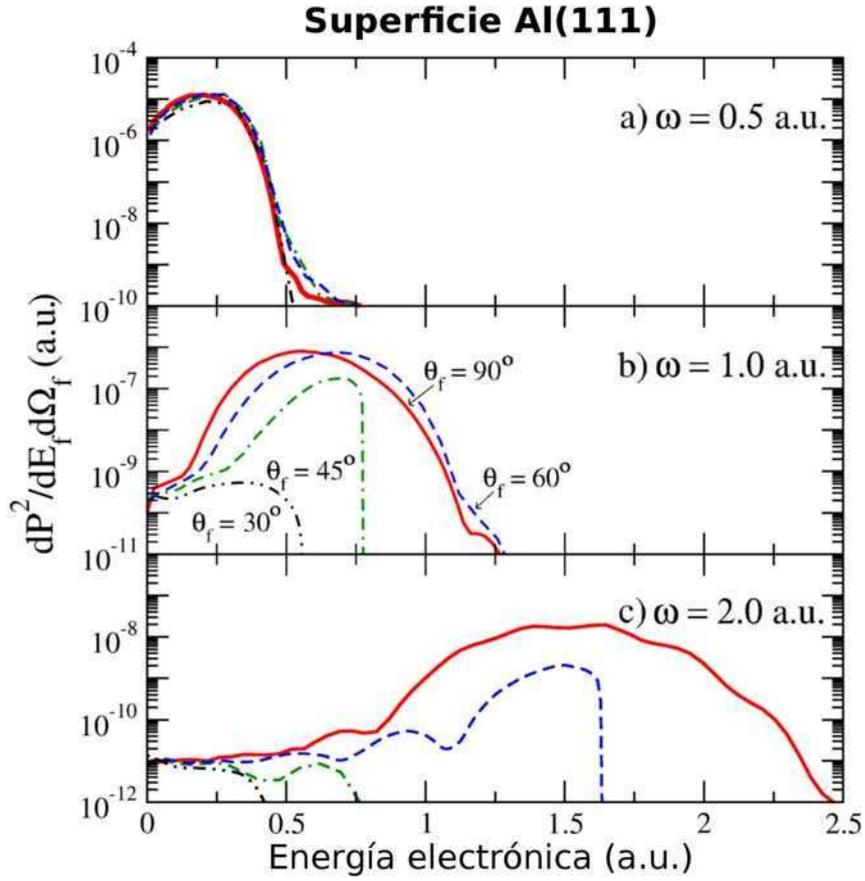
del grupo de Física del Sólido de la Universidad del País Vasco (San Sebastián, España). Además, como las funciones de onda BSB (Ec. (3.3)) no permiten distinguir los electrones emitidos hacia el interior del sólido de aquellos expulsados hacia la región de vacío, como una primera estimación promediamos la contribución de las dos diferentes funciones de onda  $\phi_{n_f}(r_z)$  asociadas a la misma energía positiva  $\varepsilon_{n_f}$  teniendo en cuenta que los electrones ionizados emitidos a la región de vacío representan aproximadamente un 50 % del total de electrones ionizados desde la banda de conducción [62].

## 3.2. Resultados

### 3.2.1. Fotoemisión electrónica desde Al(111)

Nuestro primer objetivo dentro de esta línea de trabajo es estudiar la validez de la aproximación BSB-V utilizando la superficie de Al(111) como prototipo de superficie metálica, a ser usado como un punto de referencia para la teoría. La superficie de Al(111) se caracteriza por una energía de Fermi  $E_F = 0.414$  a.u., una función trabajo  $E_W = 0.156$  a.u., una distancia interplanar  $d = 4.388$  a.u., y una frecuencia del plasmón superficial  $\omega_s = 0.4$  a.u. Las funciones de onda BSB del aluminio, dadas por la Ec. (3.3), fueron obtenidas mediante el uso de una base de ondas planas con  $N = 170$ , considerando una celda unidad de ancho  $L = 394.92$  a.u., y con una distancia entre el borde del cristal y el centro del *slab* de valor  $d_s = 155.77$  a.u. La dependencia energética del camino libre medio del electrón en el aluminio fue extraída de la Ref. [63].

Teniendo en cuenta que la frecuencia portadora representa un parámetro clave para los procesos de emisión electrónica fotoinducida, en esta sección las distribuciones de los electrones emitidos son analizadas en términos de  $\omega$ , considerando en todos los casos valores de  $\omega$  superiores a la frecuencia del plasmón superficial, tal como se mencionó explícitamente en la Sec. 3.1.1. En la investigación hemos mantenido el número de ciclos del campo eléctrico láser como una constante, considerando en particular pulsos láser de seis ciclos (es decir, con  $n = 6$ ) [55, 14]. La intensidad del campo se fijó como  $F_0 = 0.001$  a.u., correspondiendo a una intensidad  $I \simeq 3.5 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>, valor de intensidad que se encuentra dentro del régimen perturbativo, alejado del umbral de daño [64, 65, 66], mientras que la fase  $\varphi$  de la Ec. (3.4) se eligió como



**Figura 3.2:** Probabilidad doble-diferencial de emisión fotoelectrónica desde la banda de valencia de Al(111), como función de la energía electrónica, para pulsos láser de seis ciclos con frecuencias portadoras: (a)  $\omega = 0.5$  a.u.; (b)  $\omega = 1.0$  a.u.; y (c)  $\omega = 2.0$  a.u. La amplitud máxima del láser es  $F_0 = 0.001$  a.u. En línea sólida roja se muestran los resultados BSB-V para un ángulo  $\theta_f = 90^\circ$ ; línea discontinua azul, para  $\theta_f = 60^\circ$ ; línea discontinua-punto verde, para  $\theta_f = 45^\circ$ ; y línea discontinua-doble punto negra, para  $\theta_f = 30^\circ$ .

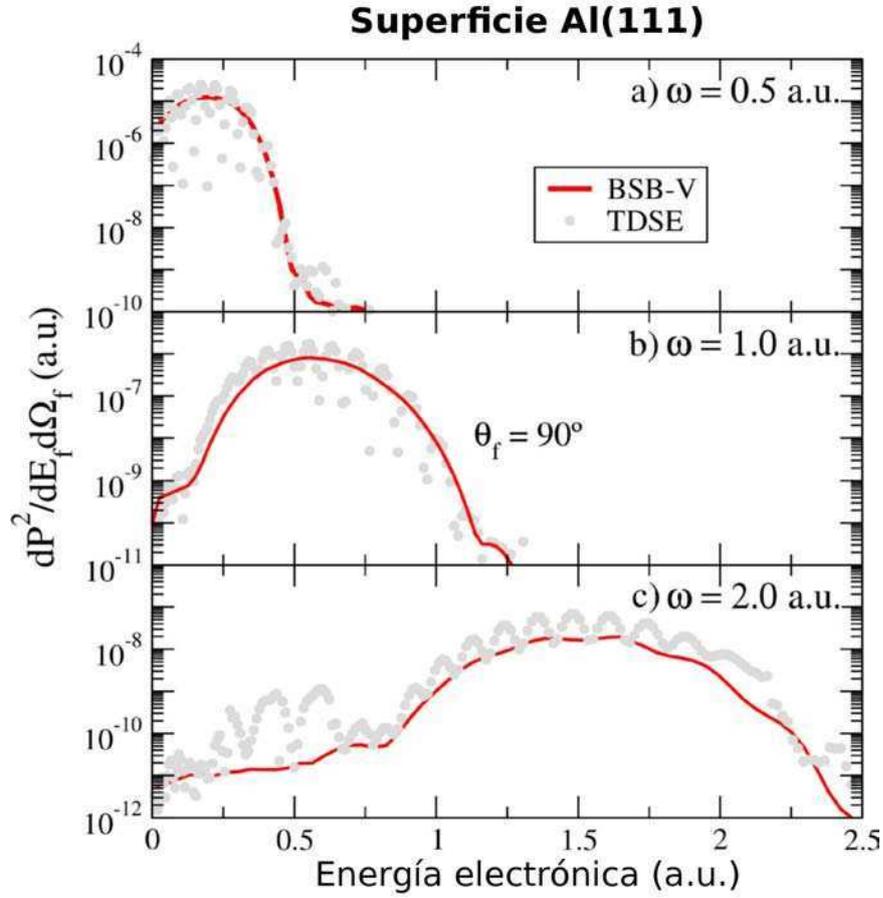
$\varphi = -\omega\tau/2 + \pi/2$  con el objeto de obtener un pulso simétrico, que satisfaga la relación  $F(t) = F(\tau - t)$ .

En la Fig. 3.2 se muestran probabilidades diferenciales de emisión electrónica desde la superficie de Al(111), en función de la energía electrónica final, para diferentes ángulos de eyección:  $\theta_f = 30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ , y  $90^\circ$ . Se consideran tres frecuencias portadoras diferentes: (a)  $\omega = 0.5$  a.u., (b)  $\omega = 1.0$  a.u., y (c)  $\omega = 2.0$  a.u. Los espectros fotoelectrónicos en la dirección perpendicular a la superficie, graficados con línea roja, presentan un amplio máximo que está asociado con la ionización por encima del umbral energético (ATI, por sus siglas en inglés), correspondiendo al proceso de

absorción de un fotón de energía  $\omega$ . De la figura se observa que cuando el número de ciclos se mantiene constante (seis ciclos en nuestro caso), el ancho de este pico aumenta con la frecuencia, es decir, depende de la duración del pulso, aumentando cuando  $\tau$  disminuye [58], en forma similar a lo que sucede en el caso de blancos atómicos [67].

En relación con la dependencia angular, para  $\omega = 0.5$  a.u. (Fig. 3.2 (a)) la emisión de electrones es casi isotrópica, siendo la probabilidad de emisión similar para los diferentes ángulos de eyección. Pero cuando  $\omega$  aumenta, los electrones son principalmente emitidos en la dirección perpendicular a la superficie, la cual corresponde a la dirección de polarización del campo láser externo. Además, el rango de energías finales alcanzadas por los electrones emitidos se reduce cuando  $\theta_f$  disminuye, como se observa en las Figs. 3.2 (b) y 3.2 (c). Este hecho es originado por la conservación de momento en la dirección paralela a la superficie, la cual confina los valores de  $k_{fs}$  dentro de la superficie de Fermi, como determinado por la segunda función de Heaviside en la Ec. (3.16). Por consiguiente, las energías electrónicas finales quedan limitadas en el rango  $E_f \leq E_F/(\cos \theta_f)^2$ , causando que sólo electrones lentos, con energías inferiores a la de Fermi, puedan ser expulsados en dirección paralela al plano superficial.

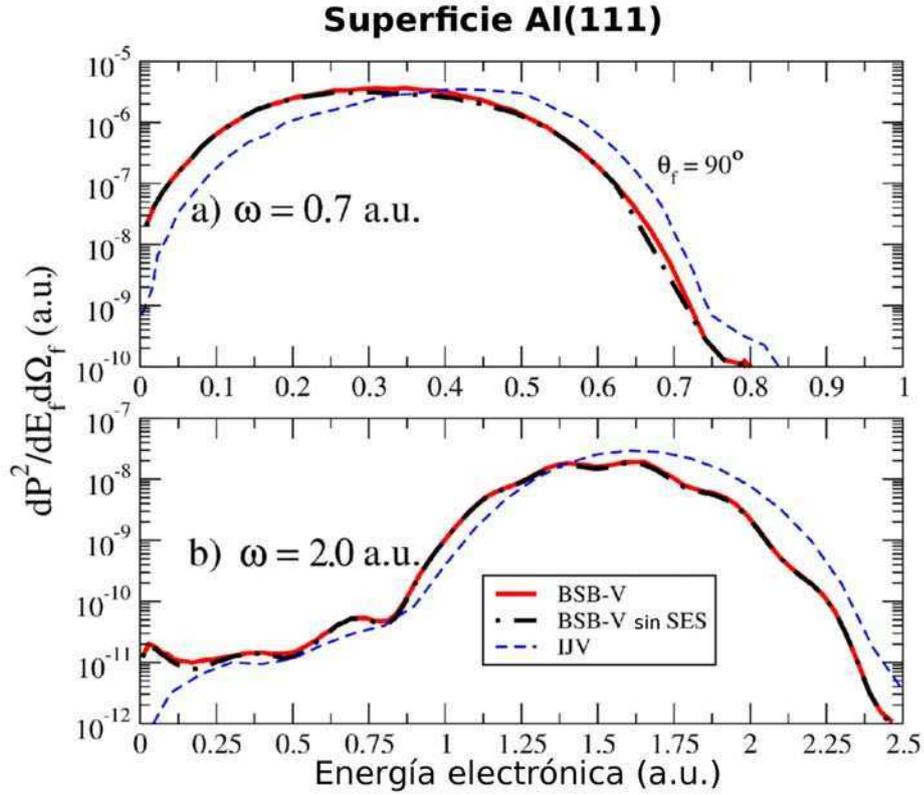
Con el fin de determinar la validez de la aproximación BSB-V propuesta en la Sec. 3.1, las distribuciones electrónicas BSB-V son comparadas con la solución numérica de la TDSE asociada con el Hamiltoniano de la Ec. (3.1). Debido a la invarianza paralela a la superficie del problema, la TDSE se reduce a una ecuación de Schrödinger unidimensional, la cual fue resuelta numéricamente por el Dr. Dario Mitnik, con el que se trabajó en colaboración. En dicha ecuación se despreció nuevamente la contribución del potencial  $V_{ind}$  por tratarse de altas frecuencias portadoras [58]. En la resolución numérica de la TDSE, la evolución temporal de un dado estado inicial  $\phi_{n_i}(r_z)$  fue realizada mediante el uso de un propagador temporal del tipo “leap-frog” [68], lo cual es fácil de implementar en algoritmos de procesamiento paralelo. Después de un tiempo  $t_f$  ligeramente más largo que la duración del pulso, es decir,  $t_f > \tau$ , la función de onda evolucionada es utilizada para calcular la amplitud de transición unidimensional  $a_{if}$  proyectándola sobre cada estado final del continuo  $\phi_{n_f}(r_z)$ . En la Fig. 3.3 se muestra la probabilidad diferencial BSB-V para emisión perpendicular a la superficie, dirección para la cual se obtiene la máxima contribución a la probabilidad para las frecuencias más altas, junto con resultados derivados a partir de la resolución



**Figura 3.3:** Similar a la Fig. 3.2 para un ángulo de emisión  $\theta_f = 90^\circ$ . Línea sólida roja, resultados BSB-V; círculos grises, datos de la solución numérica de la TDSE.

numérica de la TDSE, considerando las mismas frecuencias que en la Fig. 3.2. En todos los casos se observa un buen acuerdo entre los cálculos BSB-V y TDSE a lo largo de todo el rango de energías electrónicas, incluso para velocidades altas de los electrones emitidos, en la región donde la probabilidad de emisión ha decrecido varios órdenes de magnitud. Este acuerdo es indicativo de la confiabilidad del método propuesto. Por otro lado, la amplia dispersión de los valores TDSE es una consecuencia de la paridad definida de las funciones de onda unidimensionales, lo que origina oscilaciones espurias en las amplitudes de transición, como se discute en la Ref. [69]. Una solución para este problema podría ser obtenida mediante la imposición de las condiciones asintóticas adecuadas, y su aplicación para nuestro caso particular se encuentra actualmente en desarrollo.

Con el objetivo de investigar los efectos introducidos por la estructura de bandas



**Figura 3.4:** Similar a la Fig. 3.2 para un ángulo de eyección  $\theta_f = 90^\circ$  y dos diferentes frecuencias del pulso: (a)  $\omega = 0.7$  a.u. y (b)  $\omega = 2.0$  a.u. Línea sólida roja (discontinua-punto negra), resultados BSB-V con (sin) inclusión de la contribución SES; línea discontinua azul, resultados IJV.

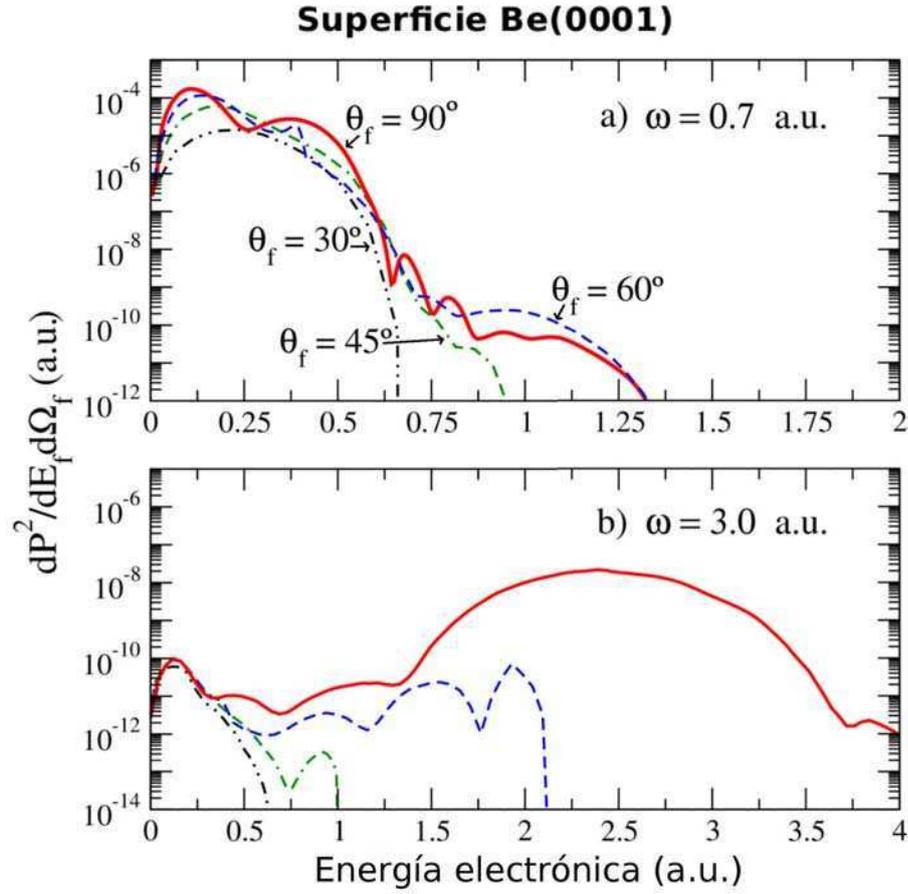
del aluminio, en la Fig. 3.4 se comparan probabilidades doble diferenciales BSB-V para emisión electrónica en la dirección perpendicular a la superficie con valores derivados a partir de la aproximación IJV, considerando dos frecuencias diferentes: (a)  $\omega = 0.7$  a.u., y (b)  $\omega = 2.0$  a.u. La aproximación IJV incluye una representación sencilla de la interacción superficial, la cual se obtiene asumiendo que los electrones de conducción están ligados a la superficie por un potencial escalón (modelo de *Jellium*). Los detalles de este cálculo se pueden encontrar en la Ref. [53]. En el caso del Al(111), los espectros electrónicos obtenidos con la aproximación BSB-V son muy similares a los proporcionados por el método IJV, observándose sólo un pequeño cambio en la posición energética del máximo de la distribución, lo que es indicativo de la débil influencia de la estructura de bandas del aluminio. En esta figura también se analiza la importancia de la presencia de SESs parcialmente ocupados mediante la omisión

de su contribución en los espectros de emisión electrónica. Encontramos que las distribuciones electrónicas derivadas con la aproximación BSB-V incluyendo y sin incluir la contribución de los SESs son prácticamente iguales, lo que representa un indicio adicional que refuerza la conclusión de que los efectos de la estructura de bandas del Al(111) desempeñan un papel menor en los procesos fotoinducidos de emisión electrónica. Este comportamiento se puede explicar como resultado de la muy pequeña localización de la función de onda correspondiente al SES en la región superficial [70] (Ver Fig. 3.8). En forma similar, efectos leves de la estructura de bandas de la superficie de Al(111) fueron encontrados en los espectros de emisión electrónica por impacto de protones [71].

### 3.2.2. Fotoemisión electrónica desde Be(0001)

Si bien ambas superficies - Al(111) y Be(0001) - presentan SESs parcialmente ocupados con energías cercanas al nivel de Fermi, las características de estos estados son diferentes en ambas. En particular, la superficie de Be(0001) muestra una fuerte corrugación del potencial en el interior del material, lo que afecta a la densidad electrónica y da origen a SESs con una excepcionalmente alta localización de la densidad electrónica cerca de la última capa atómica superficial [72] (Ver Fig. 3.8). De hecho, recientemente se ha encontrado que esta clase de SESs parcialmente ocupados puede modificar drásticamente las propiedades dieléctricas de la superficie metálica [73, 74, 75], e inclusive originar marcadas estructuras en las distribuciones electrónicas producidas por impacto de proyectiles [76]. Para el caso de radiación electromagnética monocromática, la fotoemisión desde los SESs de las superficies de Al(111) y Be(0001) ha sido previamente estudiada con un modelo de un único paso en las Refs. [77] y [78]. El objetivo de esta sección es investigar el efecto de esta alta localización de los SESs del berilio sobre los espectros de fotoemisión electrónica por pulsos ultra-cortos.

La superficie de Be(0001) se caracteriza por una energía de Fermi  $E_F = 0.506$  a.u., una función trabajo  $E_W = 0.197$  a.u., una distancia interplanar  $d = 3.387$  a.u., y una frecuencia del plasmón superficial  $\omega_s = 0.47$  a.u. Las funciones de onda unidimensionales BSB del berilio, según lo dado por la Ec. (3.3), se obtuvieron mediante el uso de una base de ondas planas con  $N = 210$ , una celda unidad de ancho  $L = 338.73$  a.u., y una distancia entre el borde del cristal y el centro del *slab*  $d_s = 137.17$  a.u. La dependencia energética del camino libre medio del electrón en el volumen del berilio se extrae de la Ref. [79].



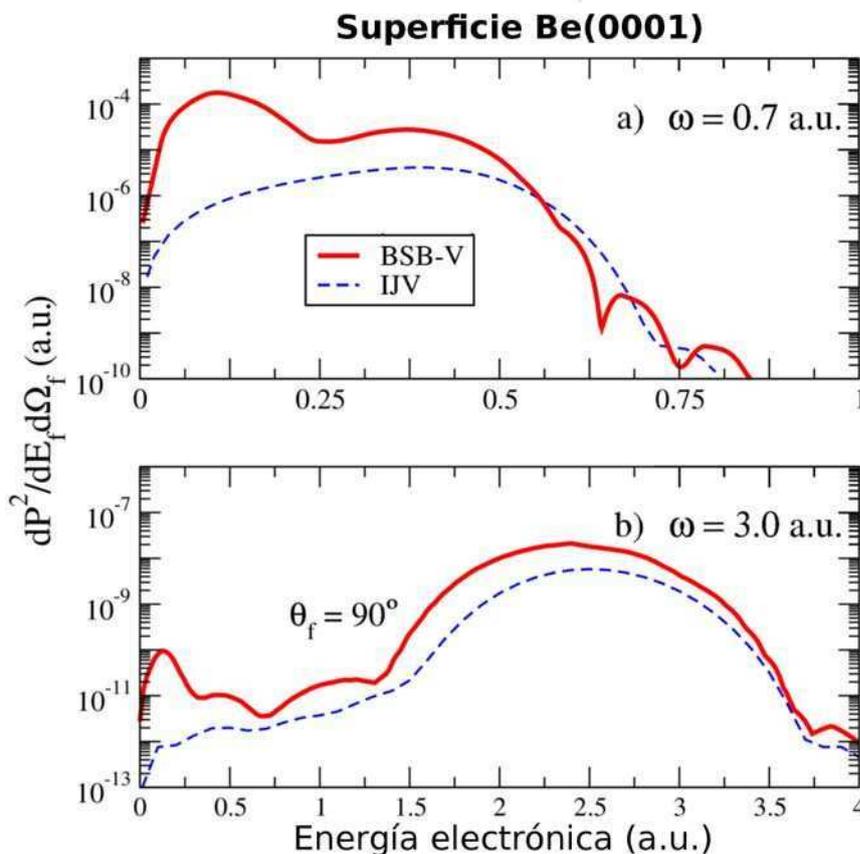
**Figura 3.5:** Probabilidad doble-diferencial de emisión fotoelectrónica desde la banda de valencia de Be(0001), como función de la energía electrónica, para pulsos láser de seis ciclos con frecuencias portadoras: (a)  $\omega = 0.7$  a.u. y (b)  $\omega = 3.0$  a.u. La amplitud máxima del campo láser es  $F_0 = 0.001$  a.u. Línea sólida roja, muestra los resultados BSB-V para la emisión con un ángulo  $\theta_f = 90^\circ$ ; línea discontinua azul, para  $\theta_f = 60^\circ$ ; línea discontinua-punto verde, para  $\theta_f = 45^\circ$ ; y línea discontinua-doble punto negra, para  $\theta_f = 30^\circ$ .

En esta sección se investigan las distribuciones angulares y energéticas de los electrones emitidos desde la banda de valencia de la superficie de Be(0001) considerando pulsos láser de similares características a los empleados en la sección anterior; esto es, pulsos de seis ciclos, con frecuencia portadora mayor que la del plasmón superficial, con intensidad de campo  $F_0 = 0.001$  a.u., y con fase con respecto a la envolvente  $\varphi = -\omega\tau/2 + \pi/2$  (pulso simétrico).

En la Fig. 3.5 se muestran las probabilidades diferenciales BSB-V para la emisión electrónica desde la superficie de Be(0001), en función de la energía final de los

electrones emitidos, para las frecuencias portadoras  $\omega = 0.7$  y  $3.0$  a.u., ambas superiores a la frecuencia del plasmón superficial del berilio. En la figura se consideran los siguientes ángulos de emisión:  $\theta_f = 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ , y  $90^\circ$ . Análogo a lo observado para aluminio, los espectros correspondientes a la frecuencia más baja ( $\omega = 0.7$  a.u.) presentan una variación suave con  $\theta_f$ . Sin embargo, en el caso de berilio dichos espectros muestran estructuras oscilatorias, las cuales son más marcadas para la emisión perpendicular a la superficie, atenuándose gradualmente a medida que el ángulo de eyección disminuye. Al igual que para aluminio, cuando la frecuencia portadora aumenta, la principal contribución a la probabilidad de emisión proviene del ángulo  $\theta_f = 90^\circ$ , mientras que la emisión para  $\theta_f \leq 45^\circ$  se vuelve prácticamente despreciable, excepto cerca del umbral de energía para la fotoemisión. Nótese que en ambos casos, las máximas velocidades finales alcanzadas por los electrones emitidos disminuyen con el ángulo de emisión, pero este efecto es particularmente visible para valores altos de  $\omega$  (Fig. 3.5 (b)).

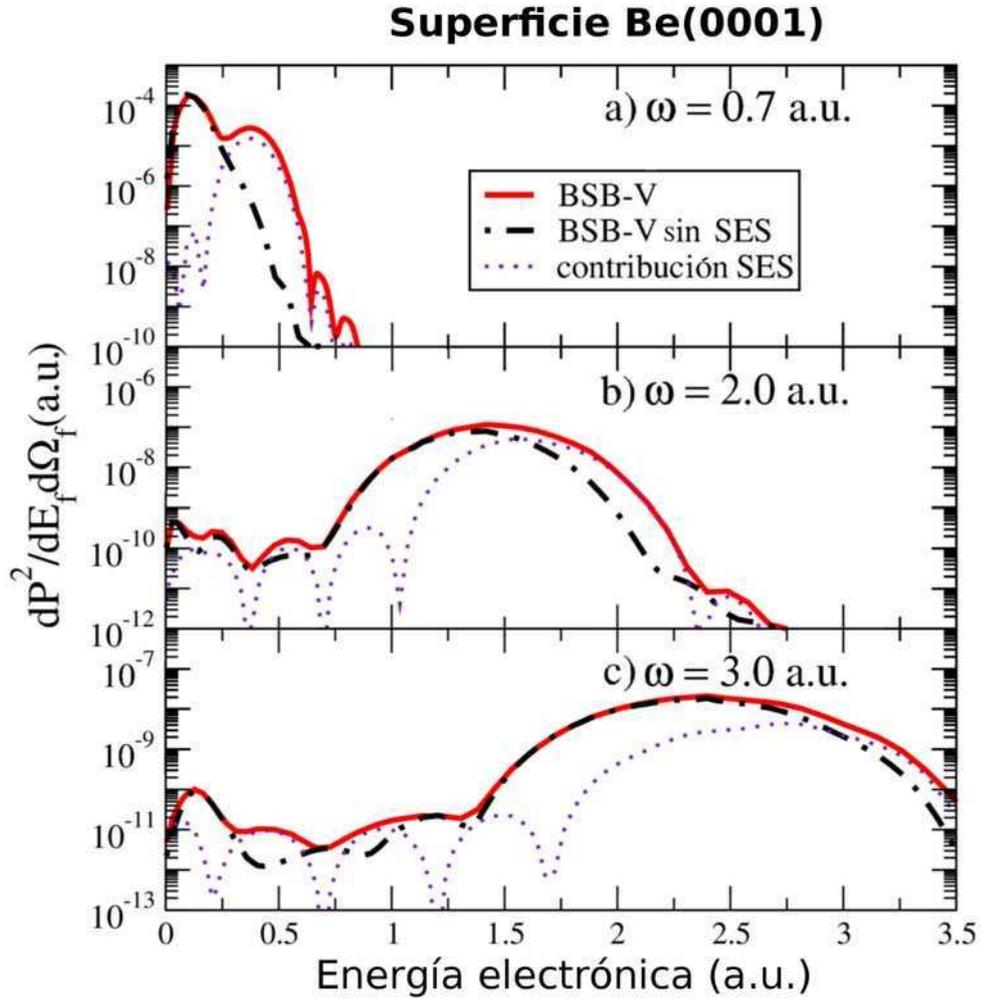
Para estudiar la influencia de la estructura de bandas del Be(0001), en la Fig. 3.6 se muestran probabilidades doble diferenciales BSB-V para  $\theta_f = 90^\circ$  y se comparan con los valores derivados de la teoría IJV, que incluye una representación simple del potencial superficial. A diferencia del caso de aluminio, aquí observamos grandes diferencias entre las curvas BSB-V e IJV, especialmente a bajas velocidades electrónicas. En esta región energética la probabilidad BSB-V presenta un máximo pronunciado, el cual no está presente en la distribución IJV. Para entender el origen de estos efectos introducidos por la estructura de bandas, en la Fig. 3.7 analizamos la contribución de los SESs parcialmente ocupados mostrando los resultados obtenidos con la aproximación BSB-V con y sin la inclusión de los SESs en la suma de la Ec. (3.16). En la figura se consideran tres frecuencias diferentes del campo láser: (a)  $\omega = 0.7$  a.u., (b)  $\omega = 2.0$  a.u., y (c)  $\omega = 3.0$  a.u. Para las tres frecuencias se observa que en la zona de baja energía, cercana al umbral energético para la emisión, aparece un máximo que no está asociado a la contribución de los SESs, sino que es originado por la corrugación del potencial superficial, que afecta particularmente a los electrones lentos. Por otra parte, la contribución de los SESs no sólo origina estructuras a bajas energías electrónicas, sino que también modifica el espectro a las energías correspondientes al máximo de ATI. Esta notable influencia del SES en el caso de Be(0001) se debe al hecho de que este estado presenta una densidad electrónica



**Figura 3.6:** Similar a la Fig. 3.5 para un ángulo de emisión  $\theta_f = 90^\circ$ . Línea sólida roja, muestra los resultados BSB-V; línea discontinua azul, datos IJV

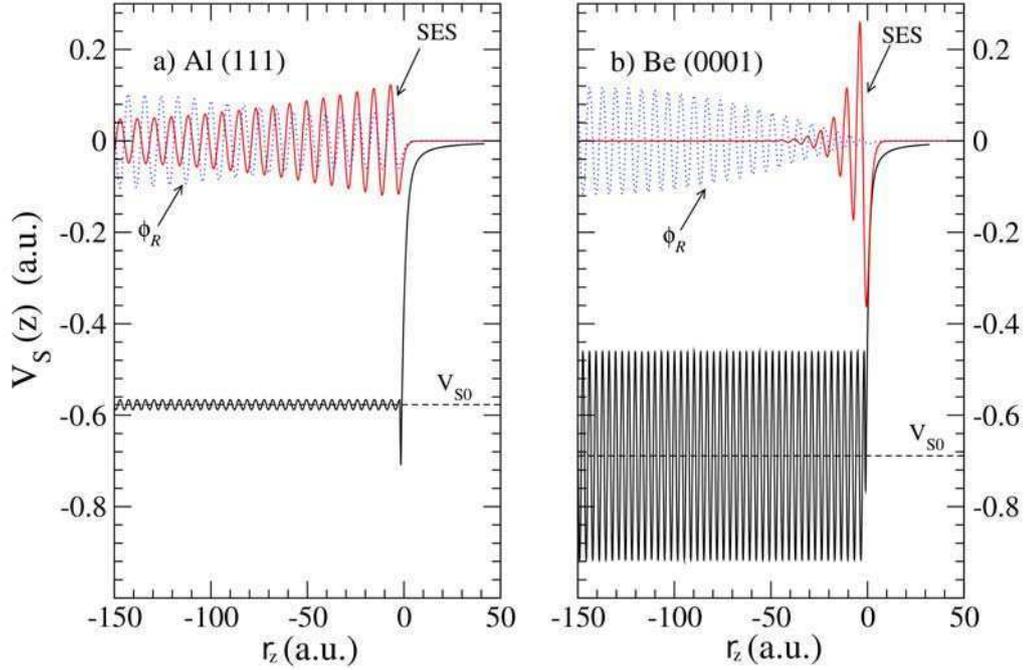
especialmente alta cerca del borde de la superficie [72], como se muestra en la Fig. 3.8.

Con el fin de entender las diferencias entre los espectros de fotoemisión de Al(111) y de Be(0001), en la Fig. 3.8 se muestran los potenciales superficiales correspondientes a ambas superficies, los cuales se describen esencialmente como un pozo de potencial cuya profundidad promedio, definida como  $V_{S0} = E_F + E_W$ , es similar para los dos materiales. Sin embargo, a pesar de esta similitud, la corrugación del potencial de berilio es más importante, por un factor 20, que la correspondiente al aluminio. Por lo tanto, en el caso del berilio se requiere un mayor número de ondas planas para generar la base y alcanzar la convergencia de los resultados. Una de las consecuencias de esta mayor corrugación del potencial del berilio es la mayor localización del SES cerca del borde de la superficie. Para ambas superficies, Al(111) y Be(0001), también se muestra en la Fig. 3.8 el módulo de la función de onda electrónica del SES, comparándolo con



**Figura 3.7:** Similar a la Fig. 3.5 para un ángulo de emisión  $\theta_f = 90^\circ$  y tres diferentes frecuencias del pulso: (a)  $\omega = 0.7$  a.u., (b)  $\omega = 2.0$  a.u.; y (c)  $\omega = 3.0$  a.u. Línea sólida roja (discontinua-punto negra), presenta los resultados BSB-V con (sin) inclusión de la contribución SES; línea punteada, muestra la contribución SES únicamente.

el correspondiente a un estado inicialmente ocupado diferente -  $\phi_R$  - con un valor de energía similar, el cual es usado como referencia. De la figura se observa que en la región sub-superficial, cerca del borde del *slab*, la densidad electrónica del SES es mayor que la que corresponde al estado de referencia  $\phi_R$ , y la misma relación se mantiene para cualquier otro estado superficial ocupado. Sin embargo, mientras que para el Al(111) la diferencia entre las densidades electrónicas del SES y de  $\phi_R$  en el borde de la superficie es menor que un factor 2, para el Be(0001) dicha diferencia se eleva a más de un orden de magnitud. Por consiguiente, es esta densidad electrónica



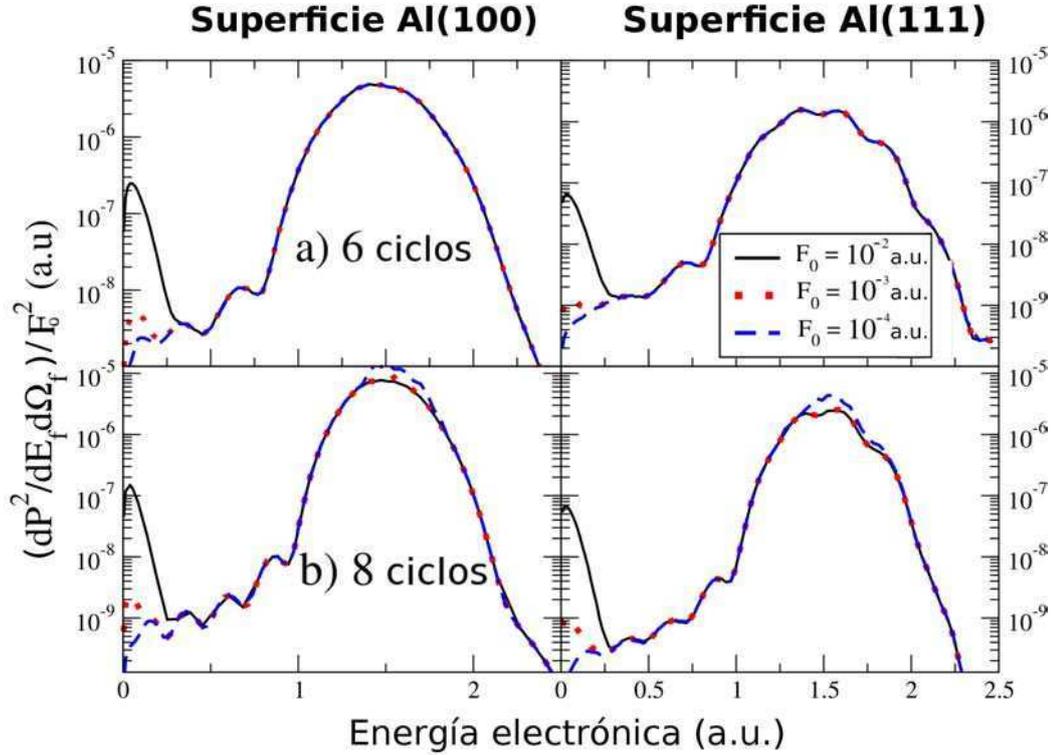
**Figura 3.8:** Potencial superficial  $V_S$ , en función de la coordenada  $r_z$ , para las superficies: (a) Al(111) y (b) Be(0001). Comparación entre las funciones de onda (en unidades arbitrarias) del SES (línea sólida roja) y un estado de referencia  $\phi_R$  con una energía similar (línea punteada azul). El borde del cristal se localiza en  $r_z = 0$ .  $V_{S0}$  denota el potencial promedio dentro del cristal.

del SES de berilio, la cual presenta un comportamiento altamente puntiagudo en el borde superficial, la que origina efectos visibles en las distribuciones electrónicas de fotoemisión.

### 3.2.3. Efectos debidos a la orientación cristalográfica

Con el objeto de estudiar la influencia de la orientación cristalográfica de la superficie en el proceso de fotoemisión electrónica por interacción con pulsos láser ultra-cortos, se investigan las distribuciones electrónicas BSB-V resueltas en ángulo y energía, derivadas de la Ec. (3.16), para dos caras diferentes del aluminio: Al(111) y Al(100). Para ello consideramos pulsos láser con perfiles temporales dados por la Ec. (3.4), variando los parámetros del pulso, i.e., el número de ciclos  $n$ , la frecuencia portadora  $\omega$  y la intensidad  $F_0$ .

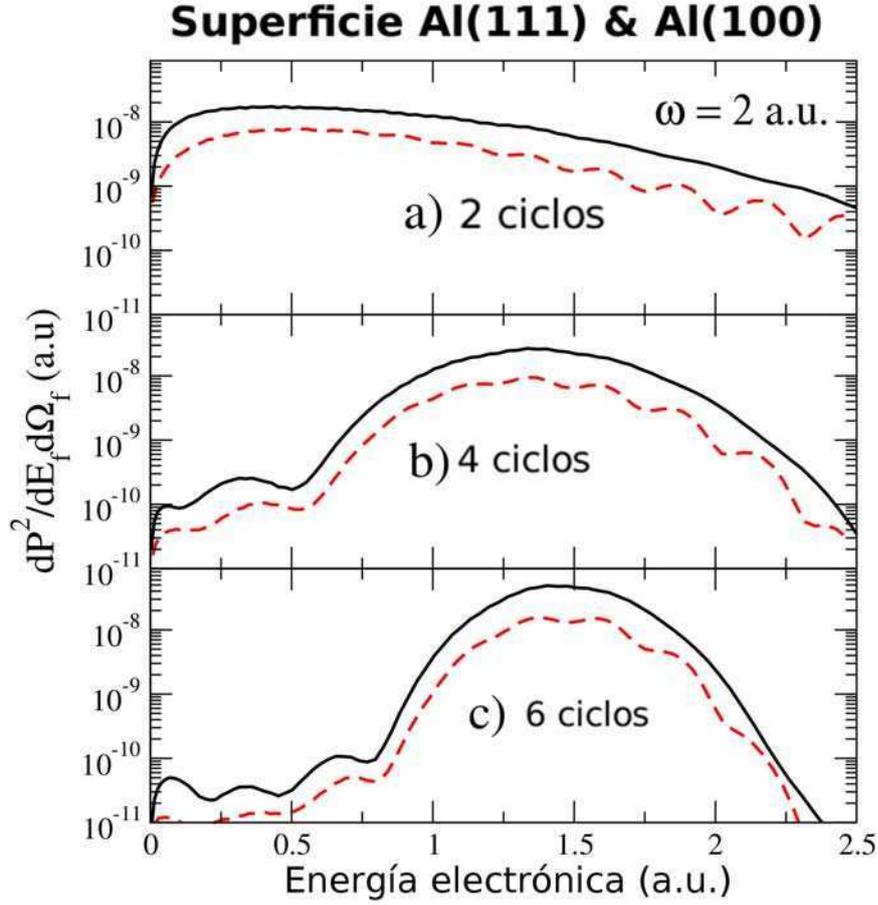
Los parámetros de la superficie de Al(111) son detallados en la Sec. 3.2.1. En lo que concierne al Al(100), se diferencia de la cara 111 por una función trabajo  $E_W =$



**Figura 3.9:** Probabilidad de emisión fotoelectrónica doble-diferencial desde la banda de valencia de las superficies de Al(111) y Al(100), normalizada por el cuadrado de la intensidad del campo láser, en función de la energía electrónica, para una frecuencia portadora  $\omega = 2$  a.u. y un ángulo  $\theta_f = 90^\circ$ . Línea sólida negra, resultados BSB-V para una intensidad del campo  $F_0 = 10^{-2}$  a.u.; línea punteada roja, para  $F_0 = 10^{-3}$  a.u., y línea discontinua azul, para  $F_0 = 10^{-4}$  a.u.

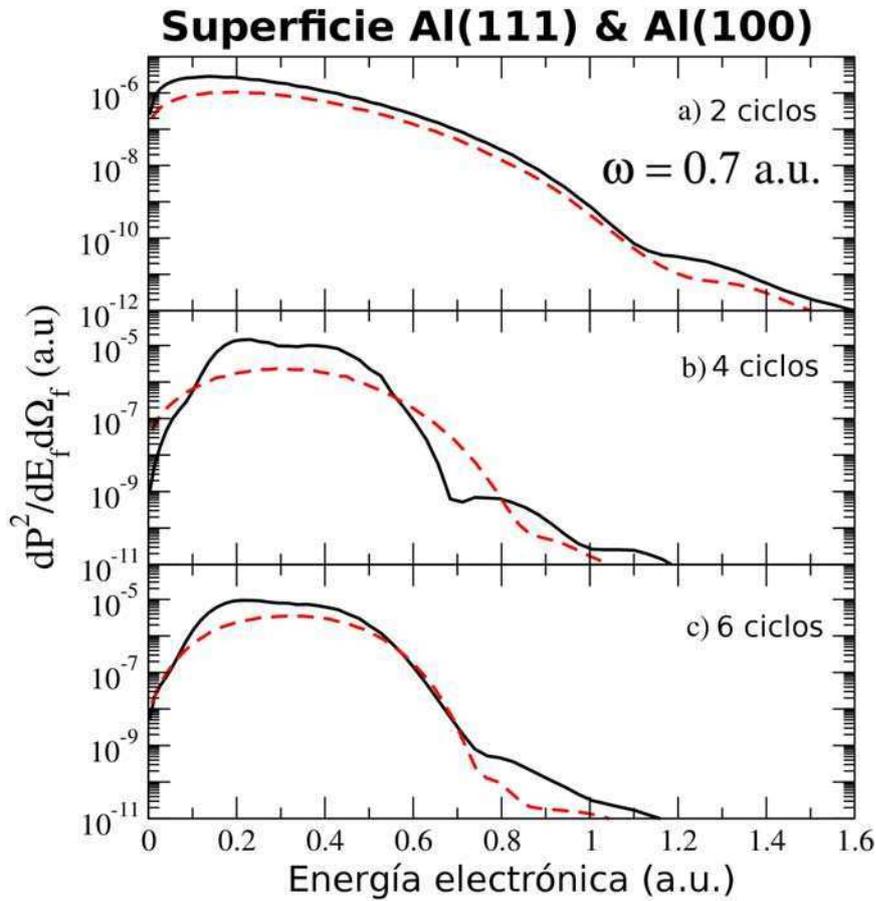
0.161 a.u. y una distancia interplanar  $d = 3.8$  a.u.. En cuanto a la derivación de los estados BSB, dados por la Ec. (3.3), para esta cara se utilizó una base de ondas planas con  $N = 220$ , una celda unidad de ancho  $L = 342$  a.u., y una distancia entre el borde del cristal y el centro del *slab*  $d_s = 134.9$  a.u.

En el estudio del efecto de la orientación cristalográfica, el primer parámetro del pulso láser que se varía es la intensidad del campo  $F_0$ . En la Fig. 3.9 se muestran los espectros BSB-V para las diferentes caras - Al(111) y Al(100) - considerando un ángulo de emisión  $\theta_f = 90^\circ$ , una frecuencia portadora  $\omega = 2$  a.u., y dos diferentes números de ciclos, i.e.  $n = 6$  y  $8$ . En cada gráfico se presentan resultados para tres intensidades distintas del pulso láser -  $F_0 = 10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ , y  $10^{-4}$  a.u. - normalizados por un factor igual a  $F_0^2$ . Como se observa en la figura, en todos los casos la intensidad del máximo de la distribución electrónica, el cual está asociado con el proceso ATI, es



**Figura 3.10:** Probabilidad de emisión fotoelectrónica doble-diferencial desde la banda de valencia de aluminio en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), para una intensidad del campo  $F_0 = 10^{-3}$  a.u. y una frecuencia  $\omega = 2$  a.u., en función de la energía electrónica. El número de ciclos dentro de la envolvente es: (a) 2 ciclos, (b) 4 ciclos, y (c) 6 ciclos. La línea sólida negra muestra los resultados para Al(100) y la línea discontinua roja para Al(111).

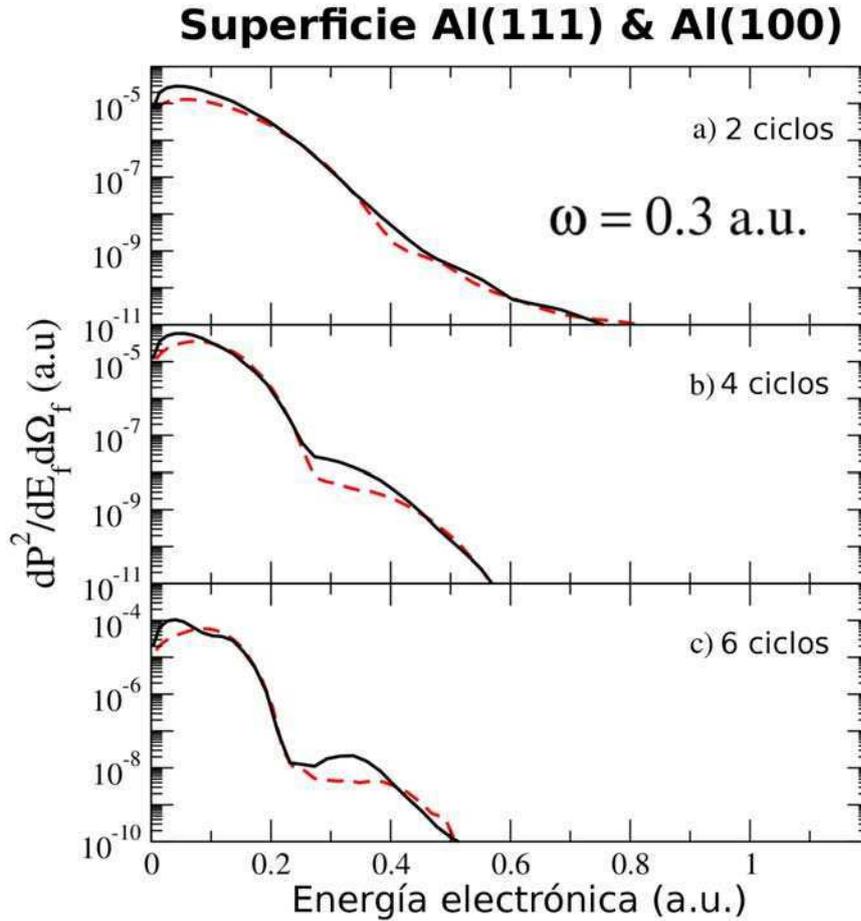
gobernada por la intensidad del pulso, siendo esencialmente proporcional a  $F_0^2$ . Pero además de esta proporcionalidad, la intensidad del pulso afecta significativamente el espectro para bajos valores de energía electrónica, aunque dicho efecto decrece cuando la intensidad del pulso disminuye. Por otra parte, al igual que sucede en el caso de fotoionización atómica [67], cuando el número de ciclos aumenta, el pico ATI se vuelve más estrecho y comienzan a aparecer formaciones ondulatorias intermedias relacionadas a interferencias inter-ciclos asociadas con la transformada de Fourier del pulso [80, 81]. En el caso del pulso con mayor número de ciclos, con  $n = 8$ , se observan además variaciones menores en la intensidad del máximo ATI cuando la intensidad



**Figura 3.11:** Similar a la Fig. 3.10 para  $\omega = 0.7$  a.u.

$F_0$  disminuye a  $10^{-4}$  a.u. Por otro lado, al comparar los resultados obtenidos por las dos diferentes caras, para la cara 111 se observan notables oscilaciones alrededor del pico ATI que contrastan con los resultados obtenidos para la cara 100, que muestran un comportamiento suave.

Para analizar la dependencia de los efectos cristalográficos con la frecuencia portadora  $\omega$ , en las Figs. 3.10, 3.11, y 3.12 se comparan espectros de emisión electrónica desde ambas caras del aluminio para las frecuencias  $\omega = 2.0$ ,  $0.7$ , y  $0.3$  a.u., respectivamente. Notemos que el último caso,  $\omega = 0.3$  a.u., corresponde a una frecuencia menor que la del plasmón superficial, por lo que el efecto del potencial inducido debería ser tenido en cuenta, como se estudiará en el próximo capítulo, pero se considera aquí sólo a modo ilustrativo para investigar la dependencia con  $\omega$ . En cada una de las figuras analizamos las distribuciones electrónicas para

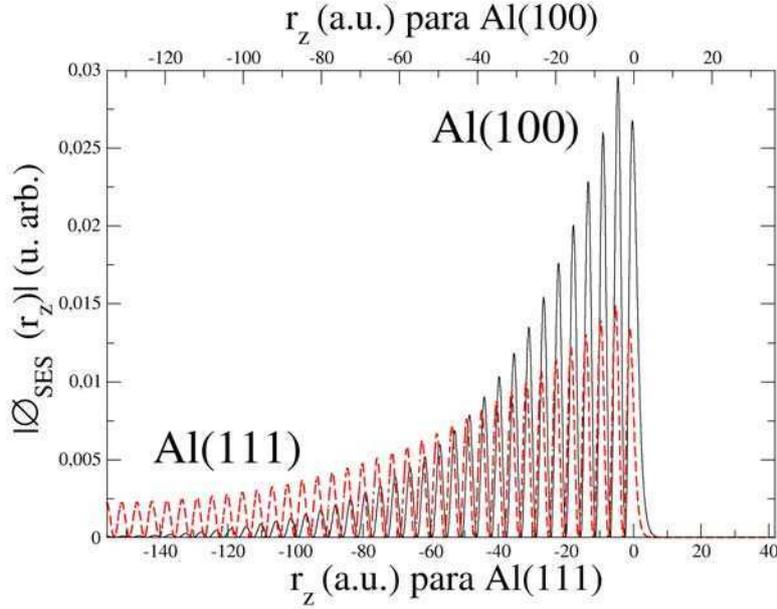


**Figura 3.12:** Similar a la Fig. 3.10 para  $\omega = 0.3 \text{ a.u.}$

emisión perpendicular a la superficie considerando una intensidad de campo constante ( $F_0 = 10^{-3} \text{ a.u.}$ ) y variando el número de ciclos ( $n = 2, 4, \text{ y } 6$ ).

Para  $\omega = 2 \text{ a.u.}$  (Fig. 3.10), la probabilidad de emisión desde la cara 100 es mayor que la desde la cara 111. Esta diferencia es originada principalmente por la contribución de los SESs para cada una de las caras. Como se muestra en la Fig. 3.13, el módulo de la función de onda del SES para la cara 100 excede por más de un factor 2 al correspondientes a la cara 111. Pero las diferencias entre las probabilidades de emisión desde ambas caras de aluminio decrecen cuando  $\omega$  disminuye, tornándose despreciables para  $\omega = 0.3 \text{ a.u.}$  (Fig. 3.12)

En todos los casos cuando el número de ciclos aumenta, e.i. para  $n \geq 4$ , los espectros fotoelectrónicos presentan un máximo, el cual está asociado con el proceso de ATI por absorción de un fotón de energía igual a  $\omega$ . El máximo de ATI se hace más



**Figura 3.13:** Módulo del SES para Al(111) y Al(100).

angosto, tornándose cada vez más definido, a medida que se incrementa el número de ciclos, o lo que es lo mismo, cuando la duración  $\tau$  del pulso aumenta, en forma análoga a lo observado para blancos atómicos [67]. De forma similar, si se considera el número de ciclos como una constante, el ancho del máximo ATI aumenta con la frecuencia, es decir, nuevamente se comprueba que la anchura del pico depende de la duración del pulso, decreciendo cuando  $\tau$  aumenta [58].

Además, en el espectro de emisión electrónica desde la cara 111 se observan oscilaciones alrededor del máximo ATI para la frecuencia  $\omega = 2$  a.u. (Fig. 3.10), las cuales no están presentes para la cara 100. Pero dichas oscilaciones desaparecen por completo cuando la frecuencia portadora disminuye (Figs. 3.11 y 3.12), siendo este comportamiento independiente del número de ciclos considerados y de la contribución del SES.

### 3.3. Conclusiones

En este capítulo hemos introducido la aproximación BSB-V para investigar la emisión electrónica desde la banda de valencia de superficies metálicas, inducida por la acción de pulsos láser ultra-cortos con alta frecuencia portadora, mayor que la

frecuencia del plasmón superficial del material. La aproximación propuesta incluye una representación realista de la interacción con la superficie, la cual incorpora información de la estructura electrónica de bandas del metal. El método BSB-V es aplicado para evaluar las distribuciones electrónicas doblemente diferenciales - resueltas en ángulo y en energía - producidas por incidencia rasante de pulsos láser de alta frecuencia sobre superficies cristalinas de aluminio y berilio.

La confiabilidad del método propuesto se verificó mediante la comparación de los resultados BSB-V para la superficie de Al(111) con valores obtenidos a través de la resolución numérica de la correspondiente TDSE, encontrándose un muy buen acuerdo. Por otra parte, a partir del contraste de las predicciones del método BSB-V para Al(111) y Be(0001) con espectros de fotoemisión derivados con una descripción sencilla del potencial superficial, dada por el modelo *Jellium*, concluimos que para las superficies de aluminio los efectos de la estructura de banda son poco importantes, pero sin embargo se vuelven extremadamente relevantes para las superficies de berilio. En particular, la aproximación BSB-V nos permitió analizar la contribución de los SESs parcialmente ocupados, encontrando que estos estados producen notables efectos en los espectros de emisión electrónica de Be(0001), algo también observado por impacto de proyectiles iónicos [76].

También se investigó la influencia de la orientación cristalográfica sobre los espectros de fotoemisión electrónica por incidencia rasante de pulsos láser ultra-cortos. A partir de la comparación de las distribuciones electrónicas para dos caras diferentes de aluminio - Al(111) y Al(100) - se concluyó que los efectos de la orientación cristalográfica dependen fundamentalmente de la frecuencia portadora del pulso y son principalmente determinados por la contribución de los SESs.

## Capítulo 4

# Interacción de campos electromagnéticos con superficies metálicas: Pulsos con baja frecuencia y de dos colores

En el capítulo anterior la investigación estuvo centrada en los espectros de emisión electrónica producidos por la interacción con pulsos láser ultra-cortos con altas frecuencias portadoras, los que resultan claves para la comprensión de los recientes experimentos de AS desde superficies metálicas [1, 2]. En dichos experimentos, sin embargo, si bien la fotoemisión electrónica desde la banda de valencia de la superficie metálica es inicialmente disparada por un pulso de alta frecuencia, en el rango XUV, el proceso ocurre en presencia de un pulso láser con mucho menor frecuencia portadora, en el rango del infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés), el cual modula la energía final de los electrones emitidos. Por consiguiente, para analizar los experimentos de AS desde superficies resulta también indispensable describir la interacción de los electrones de valencia de la superficie metálica con pulsos de baja frecuencia portadora, menor que la frecuencia del plasmón superficial.

En la descripción teórica de la interacción de la radiación electromagnética con los medios sólidos, en particular metales, es importante conocer el rol jugado por el potencial inducido, el cual es originado por el reajuste de los electrones de valencia debido a la presencia del campo electromagnético externo. Como discutido en el capítulo anterior, es esperable que el potencial inducido no afecte apreciablemente la emisión electrónica producida por pulsos láser con alta frecuencia, ya que los electrones superficiales son incapaces de seguir las rápidas fluctuaciones del campo

láser. Pero para pulsos de varios ciclos con una frecuencia portadora cercana o menor que la del plasmón superficial, el potencial inducido se torna comparable con la perturbación del láser, y su efecto sobre los espectros fotoelectrónicos no puede ser despreciado. En este capítulo, por lo tanto, extendemos la aproximación BSB-V para incorporar la contribución del potencial superficial inducido, manteniendo la realista descripción de la superficie dada por el potencial BSB. Dentro de la teoría BSB-V el potencial inducido es evaluado con igual nivel de aproximación que el potencial superficial, utilizando los estados superficiales BSB dentro de una teoría de respuesta lineal.

En la primera parte del capítulo, el método BSB-V con la inclusión del potencial inducido es aplicado para investigar los espectros de emisión fotoelectrónica desde superficies de Al(111), considerando diferentes parámetros del pulso láser. El objetivo es determinar el efecto combinado de ambas contribuciones - el potencial inducido y la estructura de bandas superficial - sobre los espectros fotoelectrónicos, comparando los resultados con valores derivados a partir de la aproximación más sencilla *Surface Jellium - Volkov* (SJV) [58], la cual utiliza el potencial escalón tanto para representar los estados electrónicos no perturbados como para derivar el potencial inducido.

En la segunda parte de este capítulo, la investigación desarrollada se centra en la fotoemisión electrónica desde la superficie de Mg(0001), la cual fue utilizada como blanco en recientes experimentos de AS [2], a cuya comprensión se pretende contribuir. El magnesio, al igual que el aluminio, es un prototipo de metal con electrones cuasi-libres, el cual presenta una estructura electrónica más sencilla que la del tungsteno, material utilizado en el primer estudio experimental de AS [1]. Utilizando la aproximación BSB-V conteniendo la contribución del potencial inducido, se investigan los espectros de emisión electrónica desde la banda de valencia de Mg(0001) producidos por incidencia rasante de pulsos con diferentes frecuencias portadoras, tanto en el rango ultravioleta como en el infrarrojo. Por último, se analizan las distribuciones electrónicas inducidas por pulsos de dos colores - uno en el rango XUV y el otro en el NIR - con características similares a los empleados en el experimento de Ref. [2].

## 4.1. Aproximación BSB-V con potencial inducido

### 4.1.1. Potencial superficial inducido por el pulso láser

Tal como descrito en la Sec. 2.2.3, en esta tesis el potencial superficial inducido ha sido evaluado a partir de la densidad electrónica inducida calculada utilizando la teoría de respuesta lineal. Para la geometría de *slab* considerada y campos láser linealmente polarizados en la dirección perpendicular a la superficie, ello conduce a que en el interior del metal el potencial inducido presente un comportamiento lineal con respecto a la coordenada  $z$ , medida con respecto al centro del *slab*. Por lo tanto, el potencial inducido asociado con un campo láser monocromático de frecuencia  $\omega$  se expresa como:

$$\hat{V}_{ind}(z, \omega) = \begin{cases} -d_s G(\omega), & si \quad z < -d_s \\ z G(\omega), & si \quad -d_s < z < d_s \\ d_s G(\omega), & si \quad d_s < z \end{cases} \quad (4.1)$$

donde  $d_s$  es la distancia del centro del *slab* a la última capa de átomos y  $G(\omega)$  es la función que describe la dependencia con  $\omega$ , la cual es evaluada numéricamente tal como descrito en la Sec. 2.2.3 (Ec. (2.43)).

Reemplazando la Ec. (4.1) en la Ec. (2.47) es posible obtener el potencial inducido para un pulso láser con un perfil temporal arbitrario como:

$$V_{ind}(z, t) = \begin{cases} -d_s F_{ind}(t), & si \quad z < -d_s \\ z F_{ind}(t), & si \quad -d_s < z < d_s \\ d_s F_{ind}(t), & si \quad d_s < z \end{cases} \quad (4.2)$$

con

$$F_{ind}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F(\omega) e^{i\omega t} G(\omega), \quad (4.3)$$

donde  $F(\omega)$  es la transformada de Fourier del perfil temporal del pulso, como definida en la Ec. (2.48). Para pulsos láser con un perfil temporal dado por Ec. (3.4), una expresión analítica de  $F(\omega)$  es dada en el Apéndice B.

Por otra parte, la utilización del potencial inducido dentro de la aproximación BSB-V requiere de un cambio de coordenadas, ya que en la derivación de dicha aproximación la coordenada  $r_z$  es medida desde el borde de la superficie, y no desde

el centro del *slab*. Efectuando un cambio de cero de potencial, para que el potencial sea nulo en el borde de la superficie, esto es, en  $r_z = 0$ , obtenemos:

$$V'_{ind}(r_z, t) = \begin{cases} -2d_s F_{ind}(t), & \text{si } r_z < -2d_s \\ r_z F_{ind}(t), & \text{si } -2d_s < r_z < 0 \\ 0, & \text{si } 0 < r_z \end{cases} \quad (4.4)$$

donde la prima es usada para indicar este cambio del cero del potencial.

#### 4.1.2. Amplitud de transición BSB-V con potencial inducido

Como en la Sec. 3.1.1, evaluamos la amplitud de transición BSB-V, esta vez teniendo en cuenta el potencial inducido originado por el movimiento de cargas en la superficie metálica. Bajo estas condiciones, la perturbación que contiene esta nueva interacción está dada por:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(t) + V'_{ind}(\mathbf{r}, t), \quad (4.5)$$

con  $V'_{ind}$  dado por Ec. (4.4). Por consiguiente, en la descripción del canal final, además de introducir la fase Volkov del campo láser, debemos incorporar la distorsión introducida por el potencial inducido, el cual en el interior del metal presenta un comportamiento similar al del potencial originado por el campo  $F(t)$ . La función de onda final incluyendo tal distorsión puede expresarse como:

$$\chi_f^{ind}(\mathbf{r}, t) = \Phi_{\mathbf{k}_{fs}, n_f}(\mathbf{r} - \alpha^-(t), t) \exp [iD_L^-(\mathbf{0}, \mathbf{r}, t) + i\xi_{ind}^-(\mathbf{r}, t)], \quad (4.6)$$

donde nuevamente el signo menos en la notación se refiere a las condiciones asintóticas entrantes y  $D_L^-(\mathbf{0}, \mathbf{r}, t)$  es la fase Volkov asociada con el campo láser, dada por la Ec. (3.8). En la Ec. (4.6) la fase Volkov inducida,  $\xi_{ind}^-$ , se define como:

$$\xi_{ind}^-(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} \mathbf{A}_{ind}^-(t) \cdot \mathbf{r}, & \text{si } -2d_s < r_z < 0 \\ 0, & \text{afuera} \end{cases} \quad (4.7)$$

donde el potencial vector asociado con el campo inducido es definido como:

$$\mathbf{A}_{ind}^-(t) = - \int_{+\infty}^t dt' \mathbf{F}_{ind}(t'), \quad (4.8)$$

siendo

$$\mathbf{F}_{ind}(t) = -\frac{1}{q_e} \frac{\partial V'_{ind}(r_z, t)}{\partial r_z} \hat{\mathbf{z}} = F_{ind}(t) \hat{\mathbf{z}}, \quad (4.9)$$

el campo inducido en el interior del metal, con  $q_e = -1$  a.u. la carga del electrón.

Reemplazando el estado final distorsionado de la Ec. (4.6) en la Ec. (3.5), la nueva expresión de la amplitud de transición unidimensional teniendo en cuenta la contribución del potencial inducido es:

$$a_{if}^{ind} = -i \int_0^\tau dt \exp [i\Delta\varepsilon t + \beta^-(t)] R_{if}^{ind}(t), \quad (4.10)$$

con  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{n_f} - \varepsilon_{n_i}$  la energía obtenida por el electrón durante el proceso. La función dependiente del tiempo  $R_{if}^{ind}(t)$  es definida como:

$$R_{if}^{ind}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dr_z \phi_{n_f}^*(r_z - \alpha^-(t)) \phi_{n_i}(r_z) g_f(r_z) \mathcal{V}(r_z, t) \exp [-iA_{tot}^-(r_z, t)r_z], \quad (4.11)$$

donde

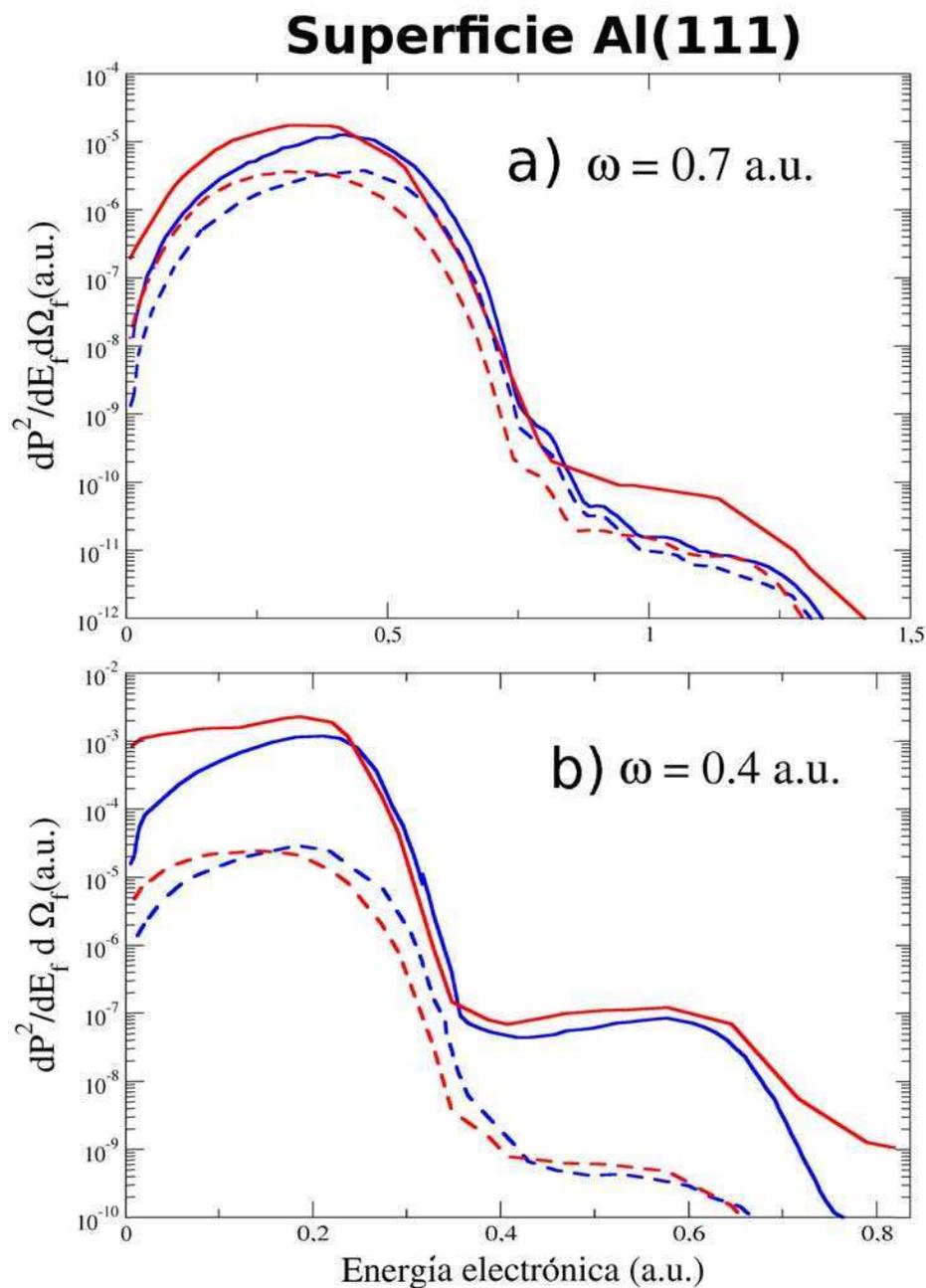
$$A_{tot}^-(r_z, t) = \begin{cases} A^-(t) + A_{ind}^-(t), & \text{si } -2d_s < r_z < 0 \\ A^-(t), & \text{afuera} \end{cases} \quad (4.12)$$

es el resultado de la suma de los potenciales vector originados tanto por el campo eléctrico incidente como por el campo inducido en la superficie. En la Ec. (4.11), la función  $g_f(z)$  está asociada con el frenamiento electrónico dentro del metal, siendo definida como en la Sec. 3.1.1.

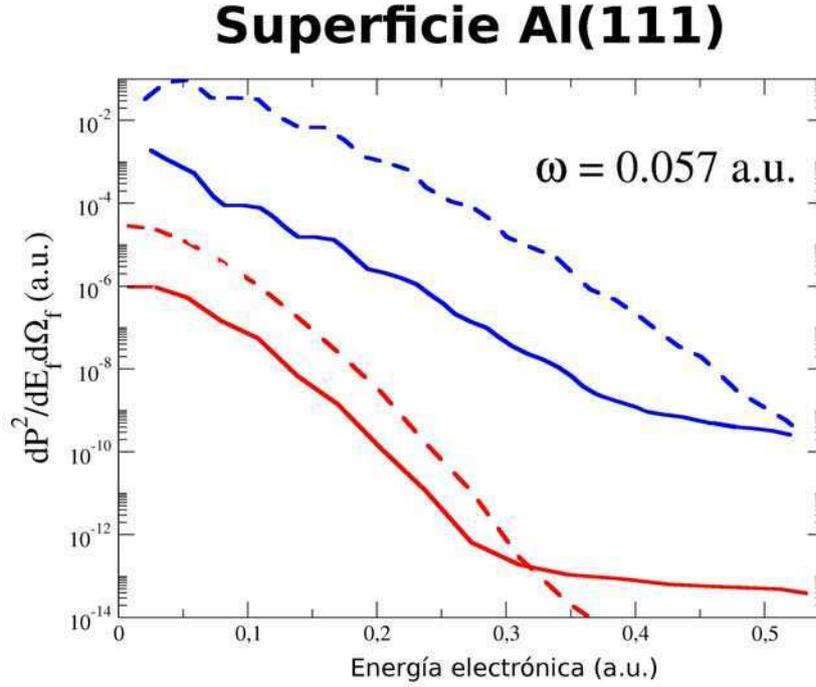
## 4.2. Resultados

### 4.2.1. Fotoemisión electrónica desde Al(111)

Al igual que en el capítulo anterior, el primer paso de la investigación consistió en estudiar la validez de la aproximación propuesta considerando la fotoemisión desde la superficie de Al(111), para la cual existían resultados previos [58] evaluados con una aproximación más simple - la aproximación *Surface Jellium-Volkov* (SJV) - que si bien incluye la contribución del potencial inducido de manera similar, contiene una representación sencilla de la interacción superficial, dada por un potencial escalón.



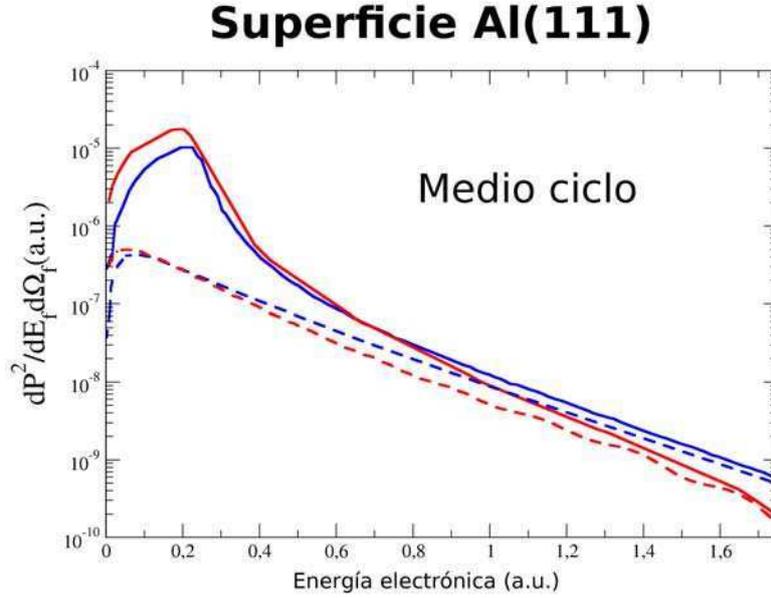
**Figura 4.1:** Probabilidades de emisión electrónica de la banda de valencia de Al(111), en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), para un pulso láser con  $F_0 = 10^{-3}$  a.u., un número de ciclos  $n = 6$ , y una frecuencia portadora  $\omega$  igual a: (a) 0.7 a.u. y (b) 0.4 a.u.. Se comparan resultados de las aproximaciones BSB-V (línea roja) y SJV (línea azul), estos últimos extraídos de la Ref. [58]. En línea sólida (punteada) se muestran resultados con (sin) el potencial inducido.



**Figura 4.2:** Similar a la Fig. 4.1 para  $\omega = 0.057$  a.u.

En esta sección hemos considerado nuevamente pulsos simétricos, esto es, con  $\varphi = -\omega\tau/2 + \pi/2$ , con una intensidad de campo  $F_0 = 0.001$  a.u. ( $I \simeq 3.5 \cdot 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>), la cual pertenece al régimen perturbativo. Los parámetros usados para describir la superficie de Al(111) han sido detallados en la Sec. 3.2.1. Por otra parte, tomando en cuenta que la probabilidad de emisión presenta su valor máximo para el ángulo  $\theta_f = 90^\circ$ , coincidente con la orientación del campo láser, todas las distribuciones electrónicas mostradas en esta sección corresponden a dicho ángulo de emisión.

Dado que la respuesta dinámica de la superficie se caracteriza por la frecuencia del plasmón superficial  $\omega_s$ , con el fin de investigar la influencia del potencial inducido comenzamos variando la frecuencia portadora del campo láser  $\omega$  alrededor del valor de  $\omega_s$ , considerando pulsos láser con varias oscilaciones dentro de la envolvente, en particular, seis ciclos. En la Fig. 4.1 se muestran espectros electrónicos para dos frecuencias diferentes -  $\omega = 0.7$  a.u. y  $0.4$  a.u.- las que varían alrededor del valor  $\omega_s = 0.4$  a.u., característico de la superficie de Al(111) considerada. Para los dos casos los resultados de la aproximación BSB-V incluyendo y sin incluir el potencial



**Figura 4.3:** Similar a la Fig. 4.1 para  $\omega = 0.7$  a.u. y  $\tau = 4.5$  a.u. (medio ciclo).

inducido son comparados con valores obtenidos con las aproximaciones SJV e IJV, las que difieren entre sí en la inclusión o no del potencial inducido, respectivamente. Las probabilidades SJV e IJV mostradas en la Fig. 4.1 fueron extraídas de la Ref. [58].

En la Fig. 4.1 (a) se observa que para la frecuencia  $\omega = 0.7$  a.u., mayor que la frecuencia del plasmón superficial, la probabilidad BSB-V incluyendo el potencial inducido es mayor que la obtenida cuando la contribución de dicho potencial no es tenida en cuenta, y la diferencia, del orden de aproximadamente un factor 4, se mantiene prácticamente invariable en todo el rango de energías electrónicas. Un comportamiento similar es observado entre las aproximaciones SJV e IJV, aunque en este caso la discrepancia entre los resultados de ambas teorías es levemente menor que en el caso BSB-V. Por otra parte, como discutido en la Sec. 3.2.1, la estructura de bandas de la superficie de Al(111) sólo introduce un pequeño desplazamiento en la posición del máximo de la distribución, confirmando el hecho de que para altas frecuencias la estructura de bandas del aluminio desempeña un papel menor en la fotoemisión electrónica.

Cuando la frecuencia portadora del pulso láser coincide con la del plasmón superficial, como ocurre para  $\omega = 0.4$  a.u. (Fig. 4.1 (b)), la contribución del

potencial inducido se incrementa notablemente, originado un aumento de más de un orden de magnitud en la probabilidad de emisión. Este efecto está presente en ambas descripciones, BSB-V y SJV, y está asociado con la resonante respuesta colectiva del medio a la perturbación externa, que origina un potencial inducido mucho mayor que el correspondiente al campo láser [58]. Además debe notarse que los espectros electrónicos derivados con ambas aproximaciones son similares, con máximos multifotónicos separados entre sí por una diferencia de energía igual a  $\omega$ , observándose sólo una pequeña discrepancia entre las dos teorías a bajas energías electrónicas.

Sin embargo, cuando la frecuencia del pulso de láser se reduce a un valor dentro del rango infrarrojo, como ocurre con la frecuencia  $\omega = 0.057$  a.u. considerada en la Fig. 4.2, la cual corresponde al valor experimental para el láser de Ti: zafiro [65], tanto el potencial inducido como la estructura de bandas de la superficie ejercen una notable influencia sobre los espectros fotoelectrónicos. Por esta baja frecuencia, casi un orden de magnitud inferior a la del plasmón superficial, la respuesta dinámica de la superficie se aproxima al límite estático y las fluctuaciones de la densidad electrónica apantallan fuertemente el campo externo en el interior del sólido. Por lo tanto, se observa que en este caso el potencial inducido contribuye a reducir notablemente la probabilidad de emisión electrónica, aunque este efecto es menos marcado cuando se considera una descripción realista de la superficie, como la contenida en la teoría BSB-V. Por otro lado, la inclusión de efectos debidos a la estructura de bandas de la superficie origina un fuerte decrecimiento de la probabilidad de emisión para estas bajas frecuencias, como surge de la comparación entre los resultados BSB-V y SJV. Ello es debido a que en el caso cuasi-estático los electrones lentos tienen mayor tiempo para observar la corrugación del potencial superficial en la trayectoria de salida.

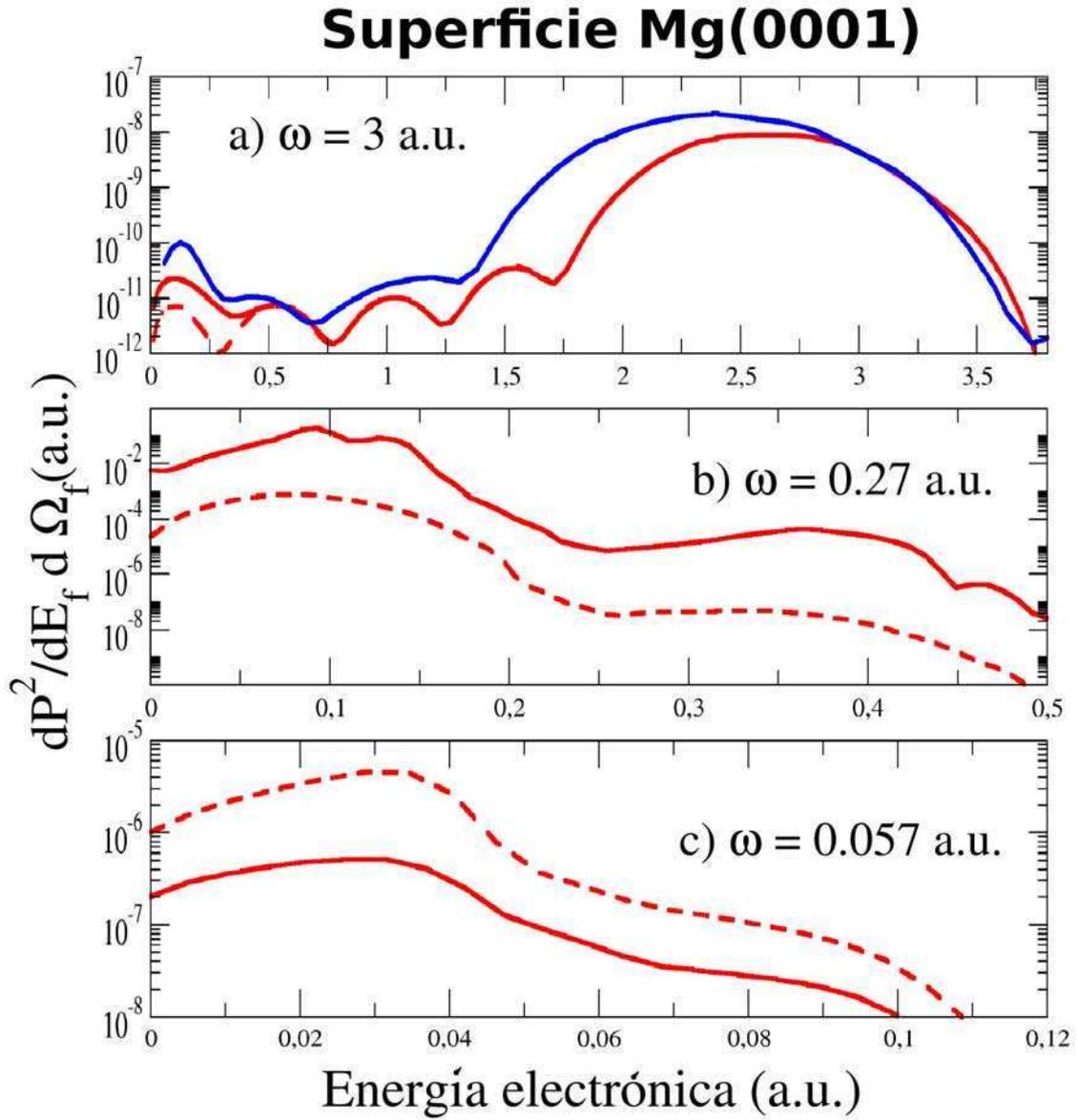
Para completar el análisis anterior reducimos la duración del impulso con el fin de investigar la contribución del potencial inducido para la emisión de fotoelectrones en el régimen colisional [57]. En este régimen, asociado con pulsos de medio ciclo, el campo electromagnético no oscila, produciendo una perturbación similar a la resultante de la interacción con un ion rápido que incide rasantemente sobre la superficie. Por lo tanto, la frecuencia portadora  $\omega$  pierde su significado y el pulso se puede caracterizar por el impulso repentino transferido al electrón expulsado, el cual es proporcional al potencial vector del campo láser [82]. En la Fig. 4.3 se comparan las distribuciones electrónicas obtenidas con las teorías BSB-V y SJV para un pulso de medio ciclo con

una duración  $\tau = 4.5$  a.u., encontrándose un buen acuerdo entre ambos métodos en casi en todo el rango de velocidades electrónicas, siendo sólo menores las diferencias. Ambas teorías presentan un máximo pronunciado a bajas energías electrónicas, el cual no aparece cuando el potencial inducido no es incluido en la descripción teórica. Este incremento de la probabilidad a bajas energías electrónicas está asociado al hecho de que los pulsos de medio ciclo inducen oscilaciones en la densidad electrónica superficial que perduran aún después de haberse apagado el pulso láser que las originó [58]. Por lo tanto, el potencial inducido afecta a los electrones del metal durante al menos un centenar de unidades atómicas más que  $\tau$ , y este efecto es la principal fuente de emisión de electrones a bajas velocidades.

#### 4.2.2. Fotoemisión electrónica desde Mg(0001)

En esta sección nos avocamos al estudio de la fotoemisión electrónica desde una superficie de magnesio, material que, como mencionado al inicio del capítulo, ha sido utilizado en recientes experimentos de AS [2]. Nuestro primer objetivo dentro de esta línea es investigar la influencia del potencial inducido sobre los espectros de emisión electrónica desde la banda de valencia de Mg(0001). Esta superficie, al igual que la de Be(0001), presenta una fuerte corrugación del potencial superficial y SESs parcialmente ocupados cercanos al nivel de Fermi, con una alta localización de la densidad electrónica en el borde de la superficie, por lo que es esperable que la correcta descripción de la estructura de bandas juegue un papel preponderante, como observado por incidencia de iones [83].

La superficie de Mg(0001) se caracteriza por una energía de Fermi  $E_F = 0.253$  a.u., una función trabajo  $E_W = 0.135$  a.u., una distancia interplanar  $d = 4.923$  a.u., y una frecuencia del plasmón superficial  $\omega_s = 0.283$  a.u. Las funciones de onda unidimensionales BSB para esta superficie, definidas por la Ec. (3.3), se obtuvieron mediante el uso de una base de ondas planas con  $N = 140$ , una celda unidad de ancho  $L = 295.38$  a.u., y una distancia entre el borde del cristal y el centro del *slab*  $d_s = 98.46$  a.u.. Dichos cálculos dan como resultado una banda de SESs parcialmente ocupada, con una dispersión de tipo parabólico y una energía del fondo de la banda  $\epsilon_{SES} = -1.50$  eV, medida con respecto al nivel de Fermi [70]. La dependencia energética del camino libre medio del electrón en el volumen del magnesio fue extraída de la Ref. [84].



**Figura 4.4:** Probabilidad de emisión electrónica desde la banda de valencia de Mg(0001), en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), para un pulso láser con  $F_0 = 10^{-3}$  a.u., un número de ciclos  $n = 6$ , y una frecuencia portadora  $\omega$  igual a: (a) 3.0 a.u., (b) 0.27 a.u. y (c) 0.057 a.u.. Línea sólida (punteada) roja, resultados de la aproximación BSB-V con (sin) potencial inducido. Además, en el panel (a) se muestran con línea sólida azul los resultados para la superficie de Be(0001)

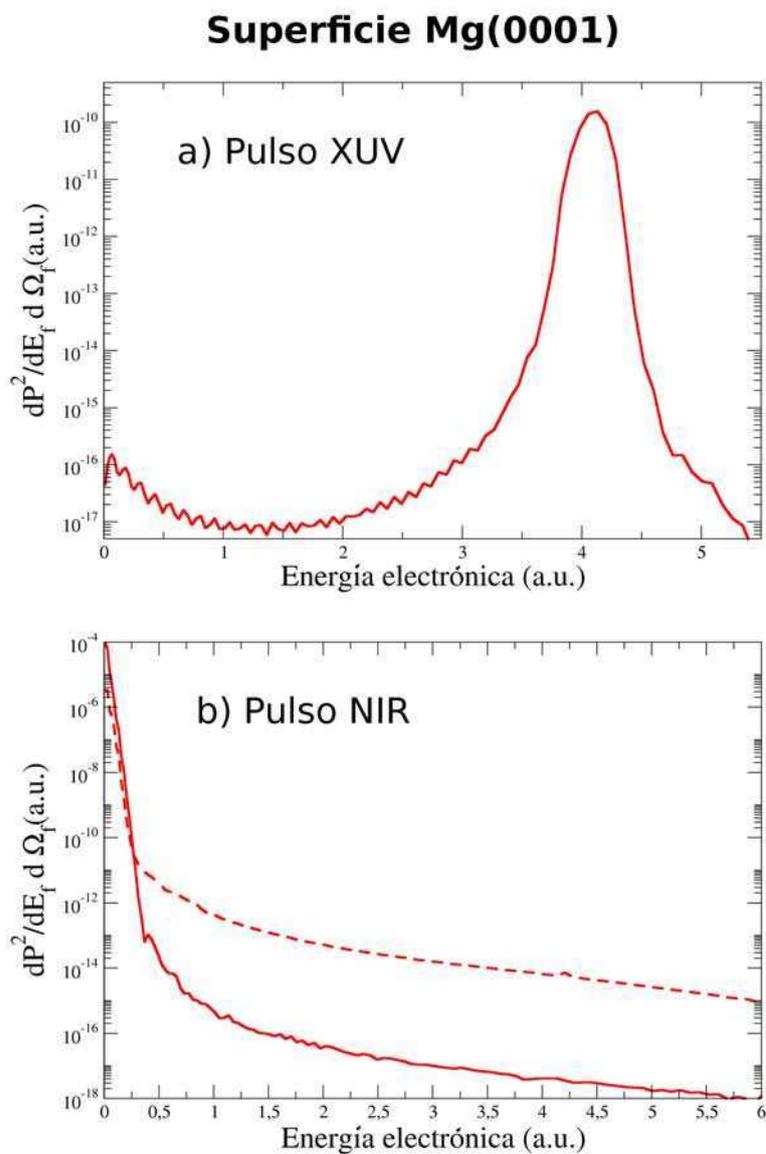
En la Fig. 4.4 se muestra la probabilidad de fotoemisión electrónica BSB-V en la dirección perpendicular a la superficie (i.e.,  $\theta_f = 90^\circ$ ) para un pulso simétrico

de 6 ciclos, con una intensidad de campo  $F_0 = 0.001$  a.u., y diferentes frecuencias portadoras: (a)  $\omega = 3$  a.u., (b)  $\omega = 0.27$  a.u., y (c)  $\omega = 0.057$  a.u. En la Fig. 4.4 (a), correspondiente a  $\omega \gg \omega_s$ , los espectros electrónicos BSB-V derivados incluyendo y sin incluir el potencial inducido son prácticamente equivalentes (con excepción de la región de muy bajas energías electrónicas). Ello es debido al hecho de que la densidad electrónica del metal permanece prácticamente invariante frente a la rápida fluctuación del campo láser externo, tal como discutido en el capítulo anterior. Pero cuando  $\omega$  disminuye, alcanzando valores cercanos o inferiores a la frecuencia del plasmón superficial, se producen simultáneamente dos efectos que contribuyen a acrecentar la importancia del potencial inducido. Por un lado, el rango de energías electrónicas relevantes en el proceso de fotoionización, asociadas con el primer pico de ATI, decrece, y por el otro, la densidad electrónica del material tiene tiempo suficiente para adaptarse a la más lenta variación del campo láser externo. En particular, este último efecto lleva a que para frecuencias cercanas a  $\omega_s$  (Fig. 4.4 (b)) se produzca un proceso resonante que origina que el potencial inducido contribuya a incrementar notablemente la probabilidad de emisión. Mientras que cuando la frecuencia portadora disminuye aproximándose al límite estático (Fig. 4.4 (c)), el movimiento de los electrones de valencia tiende a apantallar al campo externo en el interior del sólido, produciendo un fuerte decrecimiento de la emisión electrónica. Nótese que ambos comportamientos son similares a lo observado para el caso de aluminio.

Por otra parte, dado que las superficies de Mg(0001) y de Be(0001) presentan estructuras electrónicas comparables, en la Fig. 4.4 (a) ( $\omega = 3$  a.u.), se presentan también resultados BSB-V para berilio. Para esta alta frecuencia la distribución de los electrones emitidos desde el berilio se asemeja a la correspondiente al magnesio, aunque como la densidad electrónica de esta última superficie es menor, la probabilidad de fotoionización desde berilio supera a la correspondiente al magnesio en una buena parte del rango de energías electrónicas relevantes.

### 4.2.3. Fotoemisión electrónica desde Mg(0001) por pulsos combinados XUV y NIR

Finalmente, como último punto a tratar en lo que respecta a la interacción de superficies metálicas con campos electromagnéticos, abordamos la investigación de la fotoemisión electrónica desde Mg(0001) por la acción combinada de dos pulsos láser: un pulso con frecuencia portadora en el rango XUV, con una duración del orden de



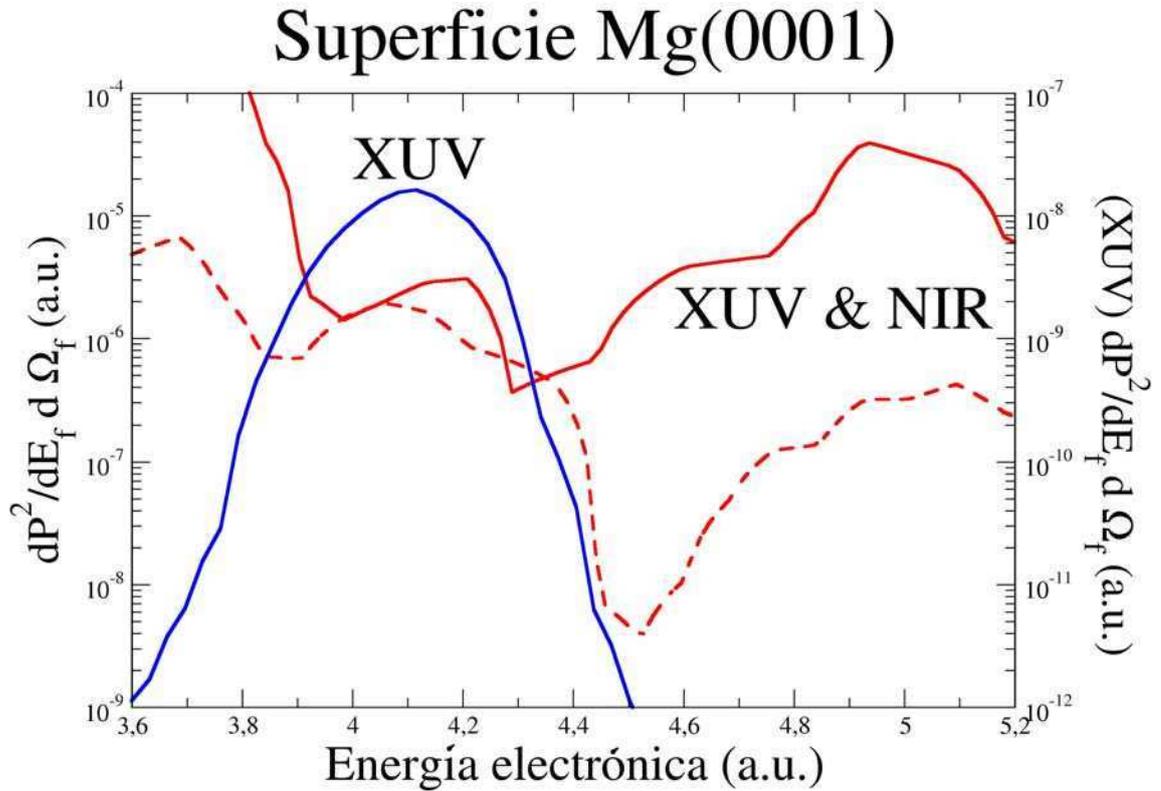
**Figura 4.5:** Probabilidad de emisión electrónica desde la banda de valencia de Mg(0001), en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), inducida por incidencia rasante de un pulso láser con una única frecuencia portadora: (a) pulso XUV con  $F_0^{(X)} = 10^{-4}$  a.u.,  $\omega_X = 4.336$  a.u. y  $\tau_X = 49.65$  a.u.; (b) pulso NIR con  $F_0^{(N)} = 1.67 \cdot 10^{-3}$  a.u.,  $\omega_N = 0.0551$  a.u. y  $\tau_N = 570.51$  a.u.. Línea sólida (discontinua) roja, resultados BSB-V evaluados con (sin) la inclusión del potencial inducido.

los atto-segundos, y un pulso con frecuencia portadora en el NIR, con una duración diez veces mayor. Precisamente, este esquema corresponde al utilizado en recientes experimentos de AS desde una superficie de magnesio [2], a cuya comprensión se

pretende contribuir.

En concordancia con los experimentos [2], consideramos la acción simultánea de dos pulsos láser con las siguientes características: un pulso XUV con una intensidad de campo  $F_0^{(X)} = 10^{-4}$  a.u., una frecuencia portadora  $\omega_X = 4.336$  a.u., y una duración del pulso  $\tau_X = 49.65$  a.u.; y un pulso NIR con una intensidad de campo  $F_0^{(N)} = 1.67 \cdot 10^{-3}$  a.u., una frecuencia portadora  $\omega_N = 0.0551$  a.u., y una duración del pulso  $\tau_N = 570.51$  a.u.. En el experimento las posiciones relativas de ambos pulsos se desplazan con el objeto de extraer información sobre el tiempo de emisión de los diferentes tipos de electrones, es decir, los provenientes de la banda de valencia y los emitidos desde estados ligados a los núcleos atómicos de la superficie (electrones del *core*). Como la duración del pulso XUV es menor que el período de oscilación del pulso NIR, los electrones emitidos son acelerados y desacelerados por el campo eléctrico NIR como partículas cuasi-libres, ganando o perdiendo energía como consecuencia de la interacción. Por consiguiente, la energía cinética de los fotoelectrones es modulada por el pulso NIR, el cual introduce oscilaciones en el espectro electrónico en función del tiempo de retraso entre los pulsos XUV y NIR. Midiendo las diferencias temporales relativas entre las posiciones de los máximos de fotoemisión de ambos tipos de electrones - de valencia y de *core* - es posible determinar la diferencia relativa de los tiempos de emisión, que en el caso del Mg(0001) arrojaron un valor de  $\Delta t_e \approx 5$  as. En esta tesis el estudio será confinado a la fotoemisión desde la banda de valencia del magnesio, pero se planea extenderlo para incluir la contribución de los estados atómicos ligados utilizando un formalismo similar al empleado en Ref. [85] en un futuro cercano.

Como primer paso en la Fig. 4.5 estudiamos las distribuciones electrónicas BSB-V que se originan por la acción independiente de cada uno de los pulsos. En el caso de la fotoemisión inducida por el pulso XUV (Fig. 4.5 (a)), el espectro electrónico BSB-V presenta un angosto máximo principal, asociado con el proceso de ATI por absorción de un único fotón, cuya posición energética verifica la usual condición:  $E_{max} = \langle E_i \rangle + \omega_X - U_P$ , con  $U_P = \frac{F_0^2}{4\omega^2}$  la energía ponderomotriz y  $\langle E_i \rangle \cong -0.22$  a.u. la energía media de los electrones de valencia. Este mecanismo es precisamente el que gobierna la eyección de los electrones al vacío en el caso de la AS, y debido a la alta frecuencia del pulso XUV, no se ve afectado por la contribución del potencial inducido, la cual puede ser completamente despreciada. Pero no ocurre lo mismo en la fotoemisión por la acción única del pulso NIR, analizada en la Fig. 4.5 (b), en donde es claramente



**Figura 4.6:** Probabilidad de emisión electrónica desde la banda de valencia de Mg(0001), en la dirección normal ( $\theta_f = 90^\circ$ ), por la acción de un pulso combinado XUV-NIR, cada uno de los pulsos caracterizado por los parámetros de la Fig. 4.5. El tiempo de retraso entre los pulsos es  $t_r = 0$ . Línea sólida (discontinua) roja, resultados BSB-V con (sin) la inclusión del potencial inducido. También se muestran con línea azul los resultados BSB-V para la emisión debida únicamente al pulso XUV (escala definida en el eje vertical derecho).

notorio el efecto del apantallamiento del campo NIR en el interior del metal, ya que cuando el potencial inducido es introducido en la teoría BSB-V, la probabilidad de emisión se reduce más de un orden de magnitud. En el proceso de emisión por el pulso NIR, la distribución electrónica muestra un comportamiento suavemente decreciente como función de la energía electrónica, con un sólo agudo máximo en el umbral energético, región no estudiada en los experimentos. Los espectros experimentales de AS se restringen a analizar el rango de energías electrónicas alrededor de la posición del máximo de fotoemisión debido al pulso XUV, donde la probabilidad de emisión inducida por el pulso XUV es siete ordenes de magnitud más grande que la emisión

originada por el pulso NIR. Por lo tanto, es esperable que bajo la acción combinada de ambos pulsos - XUV y NIR - este último pulso sólo module la energía cinética de los electrones ya extraídos de la superficie por el pulso XUV, mientras que la emisión debida al pulso NIR contribuya sólo al fondo del espectro.

En la Fig. 4.6 se muestra la probabilidad de emisión electrónica desde la banda de valencia del magnesio, inducida por la acción simultánea de los campos láser XUV y NIR, donde hemos fijado el tiempo de retraso  $t_r$  entre los dos pulsos igual a cero, lo que equivale a elegir coincidentes los máximos de ambas envolventes. Para esta situación particular, con  $t_r = 0$ , el campo NIR acelera a los electrones emitidos desplazando el máximo de la fotoemisión originada por el pulso XUV hacia más altas energías electrónicas, en concordancia con el experimento [86]. Sin embargo, encontramos que dicho desplazamiento energético es largamente sobreestimado por el modelo BSB-V, y al presente no contamos con información suficiente para explicar tal discrepancia. Como recientemente reportado [87, 88, 89], son numerosos los factores que afectan el corrimiento energético del espectro de AS, entre los que se encuentra la dependencia del camino libre medio con la energía electrónica, la profundidad del apantallamiento dinámico del campo NIR, la ortogonalidad de los estados iniciales de valencia con los estados ligados del *core*, sin contar con la variación debida al valor de *chirp rate* (término proporcional a  $t^2$  en la fase del pulso), no incluido en el perfil temporal de nuestro pulso (Ec. (3.4)).

Por otra parte, la distribución electrónica se modifica sustancialmente cuando el potencial inducido no es tenido en cuenta, como se observa de la Fig 4.6, por lo que su contribución resulta esencial para explicar los experimentos de AS. Por lo tanto, la investigación desarrollada en esta parte de la tesis sólo pretende trazar un camino para seguir aportando al entendiendo de la física involucrada en AS, quedando aún numerosos efectos por analizar.

### 4.3. Conclusiones

En este capítulo hemos extendido la aproximación BSB-V del Cap. 3 para incorporar la contribución del potencial superficial inducido, la cual resulta esencial para la descripción de la fotoemisión electrónica por pulsos láser con baja frecuencia portadora. La teoría propuesta nos permitió investigar los efectos del potencial

inducido sobre los espectros de emisión electrónica desde Al(111) y Mg (0001), esta última superficie de particular interés experimental [2].

Se encontró que para pulsos láser con varias oscilaciones dentro de la envolvente, el potencial inducido produce un incremento considerable de la probabilidad de emisión cuando la frecuencia portadora del láser es resonante con la del plasmón superficial, decreciendo marcadamente su contribución para frecuencias levemente superiores a  $\omega_S$ . Mientras que para frecuencias inferiores a la del plasmón, el potencial inducido juega un papel importante, acrecentando la influencia de la estructura de bandas del metal. En particular, cuando la frecuencia portadora del pulso disminuye tendiendo al caso estático, los electrones del metal se reacomodan para apantallar el campo láser en el interior del sólido, lo que conduce a una reducción notable del proceso de fotoemisión. Por otra parte, para pulsos electromagnéticos de medio ciclo, en el así llamado *régimen colisional*, el efecto del potencial inducido superficial perdura aún después de que el pulso láser se apagó, dando lugar a un máximo en el espectro de emisión electrónica a bajas energías.

Finalmente, se analizó la distribución de los electrones emitidos desde la superficie de magnesio como consecuencia de la acción combinada de dos pulsos láser: un pulso XUV ultra-corto y un pulso NIR de mayor duración. Los resultados obtenidos con la teoría BSB-V para el caso de un tiempo de retardo nulo entre los pulsos muestran un corrimiento del pico de fotoemisión por XUV hacia más altas energías, en concordancia cualitativa con el experimento. Este efecto depende fuertemente de la presencia del potencial inducido, y si bien el corrimiento teórico sobreestima largamente el valor experimental, representa un primer paso hacia la comprensión de los mecanismos físicos involucrados.



## Capítulo 5

# Interacción de partículas con superficies metálicas: Proceso elástico

Para lograr una descripción acertada de varios procesos y fenómenos en la ciencia de superficies, es esencial contar con un potencial de interacción átomo-superficie que describa adecuadamente el sistema a tratar. Para el caso particular descrito en esta tesis -el sistema He/Ag- ya se han propuesto potenciales semi-empíricos, así como potenciales más recientes basados en cálculos *ab-initio*, los cuales han sido probados por medio de diversas propiedades físicas, tales como coeficientes de absorción o secciones eficaces de dispersión [90, 91, 92, 93]. Con respecto al fenómeno elegido para testear el potencial, dos aspectos importantes deben ser considerados: el rango de energías que se puede sondear y la sensibilidad del fenómeno a las particularidades del modelo de potencial. En este capítulo utilizamos el fenómeno de GIFAD para probar un modelo *ab-initio* de potencial para la interacción de átomos de helio con la superficie de plata. Para ello contrastamos resultados teóricos de distribuciones de momento producidas por la dispersión de átomos de  $^3\text{He}$  desde una superficie de Ag(110) con datos experimentales provistos por el grupo de P. Roncin, en el marco de la colaboración previamente mencionada. Justamente el sistema He/Ag(110) corresponde a la primera superficie metálica para la que se observó experimentalmente el efecto de GIFAD [3]. Aquí hacemos uso de la extraordinaria sensibilidad de los patrones de GIFAD a la forma del potencial de interacción para verificar la calidad del potencial *ab-initio* propuesto.

El proceso de dispersión elástica, característico de GIFAD, es evaluado con la

aproximación Superficie Eikonal (SE), que es una teoría semi-clásica que incluye una clara descripción de los principales mecanismos del proceso y ha sido exitosamente aplicada para investigar la difracción de átomos rápidos desde superficies aisladoras [94]. Detalles de su derivación han sido expuestos en la Sec 2.3.1, mientras que su aplicación para la obtención de las distribuciones de momento de los proyectiles dispersados será desarrollada en la próxima sección.

## 5.1. Probabilidad Superficial Eikonal (SE) de dispersión elástica

Tal como descrito en la Sec. 2.3.1, dentro de la aproximación SE el estado cuántico del proyectil asociado con la dispersión elástica desde la superficie cristalina se representa por medio de la función de onda eikonal (Ec. (2.55)),

$$\Psi_i^+(\mathbf{R}_P, t) \cong \phi_i(\mathbf{R}_P) \exp(-i\eta(t)), \quad (5.1)$$

donde  $\mathbf{R}_P$  es el vector posición del átomo incidente y  $\phi_i$  es la función de onda no perturbada inicial, dada por la Ec. (2.51). En la Ec. (5.1) el signo + indica que el estado satisface condiciones asintóticas salientes, mientras que la función  $\eta(t)$  denota la fase eikonal-Maslov al tiempo  $t$ , la cual depende de la trayectoria clásica del proyectil  $\mathcal{R}_P(t)$ , como dado por la Ec. (2.56); esto es,

$$\eta(t) = \int_{-\infty}^t dt' V_{SP}(\mathcal{R}_P(t')) + \varphi_M, \quad (5.2)$$

con  $\varphi_M = \nu\pi/2$  la corrección Maslov.

A partir de la Ec. (2.57), la matriz de transición SE por unidad de área  $\mathcal{A}$  se expresa como [95]:

$$T_{if}^{(SE)} = \frac{1}{\mathcal{A}} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{R}_{os} a_{if}(\mathbf{R}_{os}), \quad (5.3)$$

donde  $\mathbf{R}_{os}$  es la posición inicial del proyectil en el plano superficial y

$$a_{if}(\mathbf{R}_{os}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dt |v_z(\mathcal{R}_P)| V_{SP}(\mathcal{R}_P) \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathcal{R}_P - i\eta(t)] \quad (5.4)$$

representa la amplitud de transición asociada a la trayectoria clásica  $\mathcal{R}_P = \mathcal{R}_P(\mathbf{R}_{os}, t)$ , con  $\mathbf{Q} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i$  el momento transferido durante la colisión y  $v_z(\mathcal{R}_p)$  la componente de la velocidad clásica del proyectil perpendicular al plano superficial.

La probabilidad diferencial, por unidad de área superficial, para la dispersión *elástica* con momento final  $\mathbf{K}_f$  en la dirección del ángulo sólido  $\Omega_f \equiv (\theta_f, \varphi_f)$  puede ser obtenida a partir de la matriz  $T_{if}^{(SE)}$ , dada por la Ec. (5.3), como:

$$dP^{(el)}/d\Omega_f = (2\pi)^4 m_P^2 |T_{if}^{(SE)}|^2, \quad (5.5)$$

donde  $\theta_f$  y  $\varphi_f$  son los ángulos finales polar y azimutal, respectivamente, con  $\varphi_f$  medido con respecto a la dirección de incidencia en el plano de la superficie (Ver Fig. 1.2).

A partir de la Ec. (5.5) es posible derivar la distribución de momento transferido, la cual se expresa como:

$$\frac{dP^{(el)}}{dQ_{tr}} = (2\pi)^4 m_P^2 \int d\theta_f \frac{\cos \theta_f}{\sqrt{K_{fs}^2 - Q_{tr}^2}} |T_{if}^{(SE)}|^2, \quad (5.6)$$

donde  $K_{fs} = K_f \cos \theta_f$  es el momento final paralelo a la superficie y  $Q_{tr} = K_f \cos \theta_f \sin \varphi_f$  es el momento transferido transversal, es decir, la componente de  $\mathbf{Q}$  perpendicular al canal de incidencia en el plano superficial (eje  $\hat{\mathbf{y}}$  en la Fig. 1.2).

## 5.2. Resultados

Como mencionamos en la introducción, dentro de esta línea de trabajo nuestro propósito fue investigar el proceso de GIFAD para átomos rápidos de  ${}^3\text{He}$  impactando sobre una superficie de Ag(110), sistema para el que existían datos experimentales preliminares del grupo de P. Roncin (Francia), con el que trabajamos en colaboración. Dado que las distribuciones de momento de GIFAD son extremadamente sensibles a detalles del potencial superficial, el objetivo fue determinar la calidad del potencial superficial a través de la comparación de los patrones de difracción teóricos con los datos experimentales, considerando tres diferentes direcciones de incidencia:  $[1\bar{1}0]$ ,  $[001]$  y  $[1\bar{1}2]$  (Ver Fig. C.1).

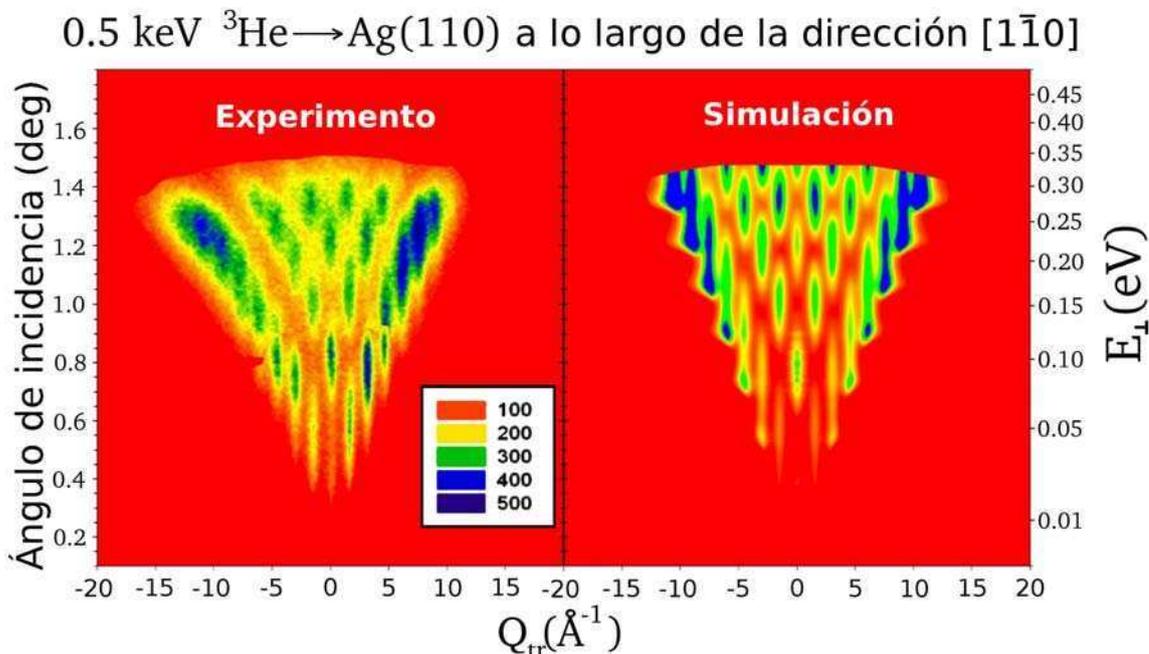
Dentro del modelo SE la representación adecuada del potencial de interacción entre el proyectil y la superficie resulta crucial, ya que el potencial  $V_{SP}$  no sólo determina la fase eikonal-Maslov del estado cuántico, sino también gobierna las trayectorias clásicas afectando fuertemente los patrones de difracción. Para describir la interacción

He/Ag(110) en esta tesis se utiliza un potencial derivado a partir de la Teoría de Funcional Densidad (DFT) por la Dra. G. Bocan, del Centro Atómico de Bariloche, utilizando el código “Quantum Espresso”. A partir de precisos cálculos *ab-initio* se obtuvo una superficie de energía potencial (PES) tridimensional que tiene en cuenta los tres grados de libertad del proyectil, la que luego fue interpolada por medio de una sofisticada técnica de interpolación. Detalles del cálculo del potencial son brindados en el apéndice C.

El cálculo de la matriz de transición SE, dada por la Ec. (5.3), involucra la integración sobre la posición inicial  $\mathbf{R}_{os}$  de la trayectoria clásica en un área  $\mathcal{A}$  determinada. Esta integral se calculó con la técnica de MonteCarlo usando más de  $2 \times 10^5$  trayectorias clásicas con valores aleatorios de  $\mathbf{R}_{os}$  normalizados por una distribución de Gauss, la cual evita las interferencias no físicas que se presentan en los espectros de GIFAD cuando se utilizan posiciones aleatorias obtenidas a partir de una distribución uniforme. Las trayectorias fueron calculadas con la técnica de Runge-Kutta de paso variable, mientras que para cada camino clásico la integración temporal involucrada en la Ec. (5.4) fue evaluada numéricamente con un error inferior al 1 %.

### 5.2.1. Mapas de difracción

Empezamos considerando la incidencia a lo largo del canal  $[1\bar{1}0]$ , el cual presenta una mayor corrugación y en consecuencia, los correspondientes patrones de difracción presentan un mayor número de estructuras. Con el fin de proporcionar un panorama global del escenario de GIFAD, en la Fig. 5.1 comparamos patrones de difracción experimentales y teóricos para átomos de  ${}^3\text{He}$  que inciden sobre la superficie de plata con una energía  $E_i = K_i^2/(2m_P) = 0.5$  keV, utilizando los denominados *mapas de difracción* (*diffraction charts* en inglés). Tales diagramas de difracción bidimensionales muestran la intensidad de la distribución de proyectiles dispersados en función de ambos, el momento transferido transversal  $Q_{tr}$  y la energía de impacto asociada al movimiento perpendicular a la superficie,  $E_{i\perp} = E_i \sin^2 \theta_i$ , donde  $\theta_i$  denota el ángulo de incidencia medido con respecto al plano superficial (ver Fig. 1.2). Teniendo en cuenta que los diferentes valores de  $E_{i\perp}$  permiten sondear los contornos del potencial superficial para distintas distancias a la superficie, el buen acuerdo general entre los mapas de difracción experimentales y teóricos de la Fig. 5.1 representa una clara



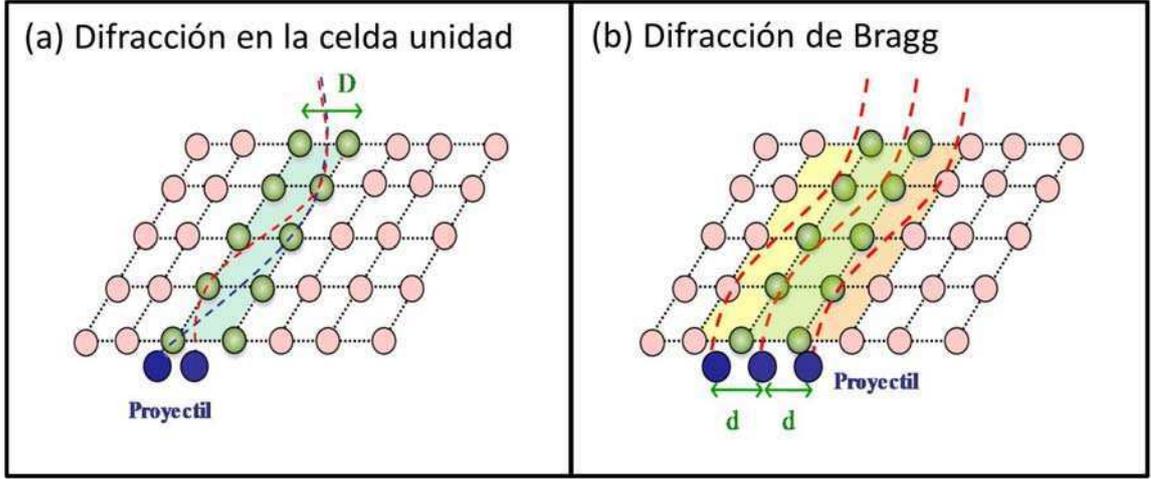
**Figura 5.1:** Mapa de difracción bidimensional que muestra: (a) las intensidades experimentales y (b) la distribución de momento transferido SE, en función de la energía normal  $E_{i\perp}$  (también los valores correspondientes al ángulo de incidencia) y la transferencia de momento transversal  $Q_{tr}$ , para átomos de  ${}^3\text{He}$  con energía 0.5 keV que inciden a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$ .

indicación del buen comportamiento del potencial DFT utilizado en esta tesis, en el rango de energías perpendiculares que van de 0.05 eV a 0.3 eV.

Una observación detallada de la Fig. 5.1 revela que las distribuciones de momento de GIFAD obtenidas a partir de la aproximación SE presentan una serie de estructuras, con máximos y mínimos ubicados simétricamente con respecto a la dirección de incidencia, la cual corresponde al valor  $Q_{tr} = 0$ . Patrones similares también están presentes en la distribución experimental, la que sin embargo muestra una ligera asimetría que puede ser atribuida a una pequeña desalineación del haz incidente con respecto a la dirección cristalográfica.

### 5.2.2. Mecanismos de difracción

Como sucede en la mayoría de fenómenos de difracción por estructuras periódicas, los patrones de interferencia tienen dos orígenes diferentes: la difracción en la celda unidad y la difracción de Bragg. Ambos mecanismos se hallan incluidos en la



**Figura 5.2:** En este esquema se muestran los dos orígenes de los patrones de GIFAD: (a) difracción en la celda unidad, y (b) difracción de Bragg.

descripción teórica dada por la aproximación SE y pueden ser analizados en forma separada como sigue.

Dentro de la aproximación SE, el área  $\mathcal{A}$  de integración involucrada en la Ec. (5.3) puede ser considerada como compuesta por  $n$  celdas idénticas, cada una de ellas asociada con una celda unidad reducida centrada en un diferente sitio  $\mathbf{X}_{Sj}$  de la superficie cristalina. Bajo estas condiciones la matriz de transición SE, dada por la Ec. (5.3), puede ser factorizada como:

$$T_{if}^{(SE)} = \tilde{T}_1^{(SE)} S_n(\mathbf{Q}_S), \quad (5.7)$$

donde  $\tilde{T}_1^{(SE)}$  se obtiene a partir de la Ec. (5.3) evaluando la integral en  $\mathbf{R}_{0S}$  sobre sólo una celda unidad reducida, mientras que

$$S_n(\mathbf{Q}_S) = \sum_{j=1}^n \frac{\exp[-i\mathbf{Q}_S \cdot \mathbf{X}_{Sj}]}{n} \quad (5.8)$$

es una función oscilatoria que tiene en cuenta la estructura cristalográfica de la superficie, con  $\mathbf{Q}_S$  la componente del momento transferido  $\mathbf{Q}$  paralela al plano superficial.

Cada factor de la Ec. (5.7) describe un mecanismo de difracción diferente. El primer factor,  $\tilde{T}_1^{(SE)}$ , representa el factor de forma asociado con la difracción en la celda unidad. Dicho factor es producido por la interferencia de trayectorias cuyas

posiciones iniciales están separadas por una distancia menor que  $D$ , donde  $D$  es el ancho de la celda unidad reducida (ver Fig 5.2 (a)). Este factor de forma, también llamado *de celda unidad*, contiene información sobre la variación del potencial de interacción en el plano perpendicular al canal de incidencia y está relacionado con los *rainbow* supernumerarios. El segundo factor,  $S_n(\mathbf{Q}_S)$ , es un factor *de estructura* asociado con la difracción de Bragg y se origina a partir de la interferencia de trayectorias idénticas, cuyas posiciones iniciales  $\mathbf{R}_{0S}$  están separadas por una distancia  $d$  igual a la periodicidad espacial del canal (ver Fig. 5.2 (b)).

Bajo las típicas condiciones de incidencia de GIFAD, el momento transferido a lo largo del canal de incidencia puede ser considerado despreciable, siendo por lo tanto posible aproximar el factor de estructura en términos del momento transferido transversal  $Q_{tr}$  como:

$$S_n(\mathbf{Q}_S) \approx S_{n_{tr}}(Q_{tr}), \quad (5.9)$$

donde  $n_{tr}$  es el número de celdas unidad reducidas en la dirección transversal al canal de incidencia (eje  $\hat{y}$  en la Fig. 1.2). Para incidencia a lo largo de las direcciones cristalográficas  $[1\bar{1}0]$  y  $[001]$  de la superficie de Ag(110), el factor de estructura se expresa como:

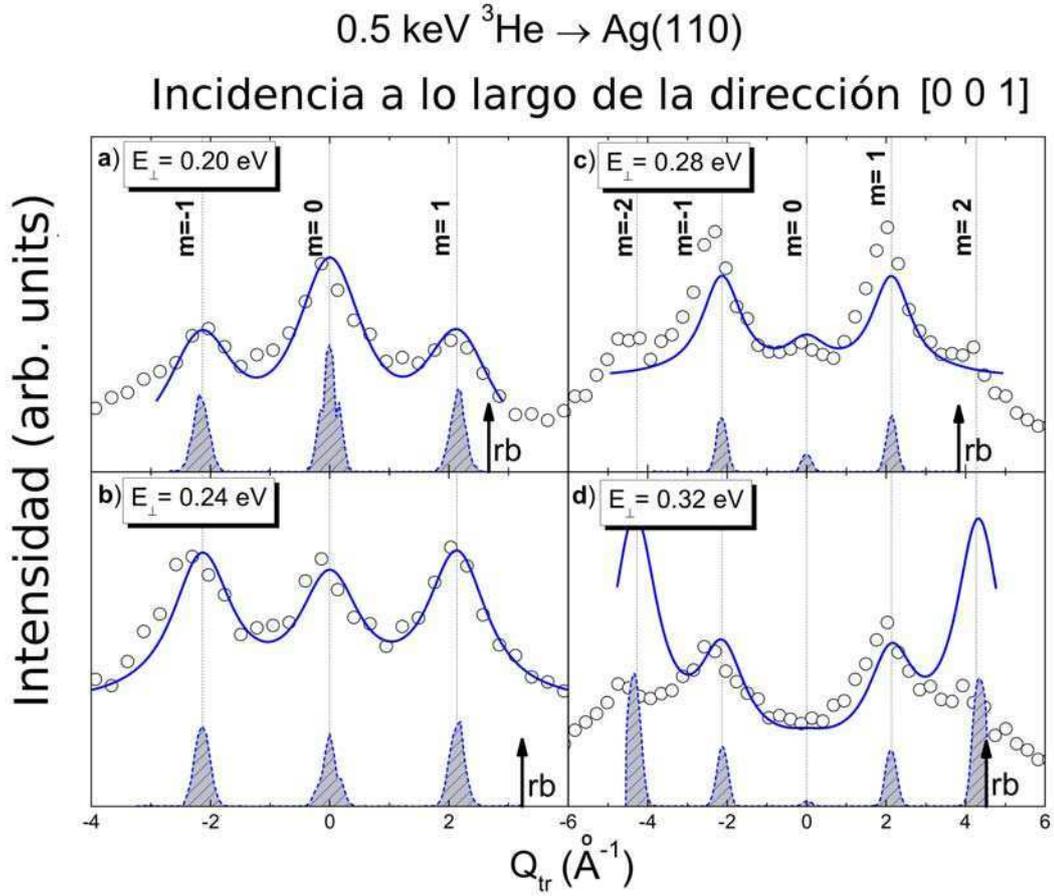
$$S_n(Q_{tr}) = \frac{\text{sen}(n_{tr}\beta)}{n_{tr}\text{sen}(\beta)}, \quad (5.10)$$

con  $\beta = Q_{tr}d/2$ , dando origen a máximos agudos de igual intensidad - picos de Bragg - ubicados en:

$$Q_{tr} = \frac{m2\pi}{d}, \quad (5.11)$$

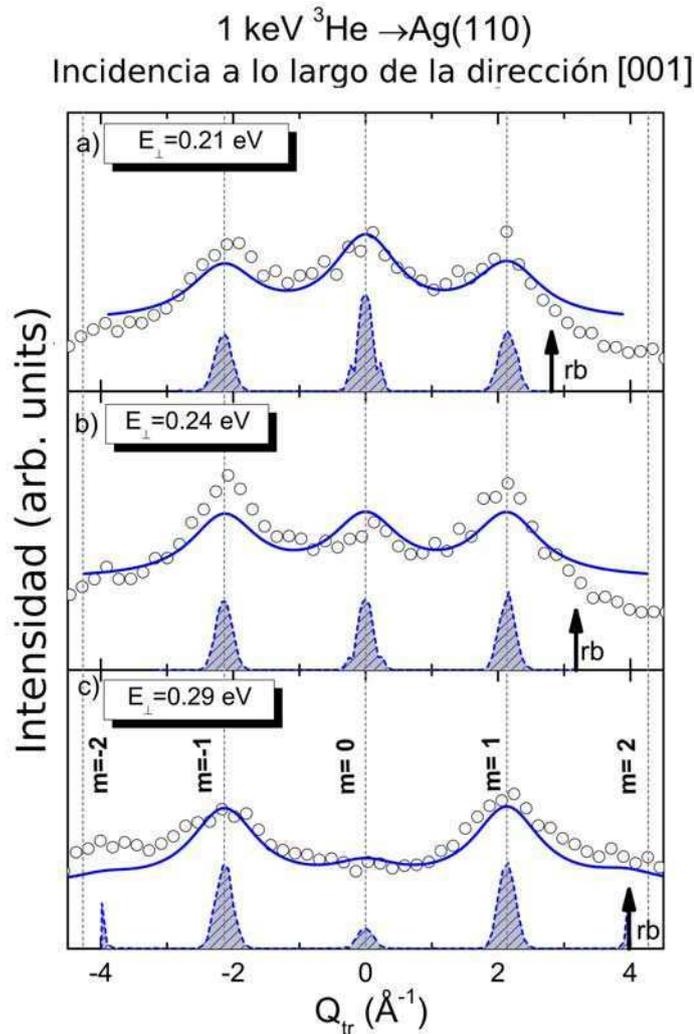
donde  $m$  es un número entero que representa el orden de Bragg. El ancho de los picos de Bragg es determinado por el número de celdas  $n_{tr}$  alcanzado por el paquete de onda incidente, como se deriva de la Ec. (5.10), siendo los picos cada vez más angostos a medida que  $n_{tr}$  aumenta. De la Ec. (5.7) se desprende que las intensidades de los picos de Bragg son moduladas por el factor de forma asociado con la difracción en la celda unidad, el cual actúa como una función envolvente que presenta oscilaciones que pueden reducir o aun suprimir la contribución de un dado orden de Bragg.

Por lo tanto, mientras que las posiciones de los picos de Bragg proporcionan información sobre la estructura cristalográfica, como dado por al Ec. (5.11), sus



**Figura 5.3:** Distribuciones de momento, en función del momento transversal  $Q_{tr}$ , para átomos de  ${}^3\text{He}$  que inciden sobre  $\text{Ag}(110)$  a lo largo de la dirección  $[001]$  con  $E_i = 0.5$  keV. La energía perpendicular de incidencia es: (a) 0.20 eV, (b) 0.24 eV, (c) 0.28 eV, y (d) 0.32 eV. Círculos vacíos, datos experimentales; línea sólida azul, probabilidad diferencial SE convolucionada para incluir las incertidumbres inherentes; línea discontinua azul, probabilidades diferenciales SE sin convolución, como se explica en el texto. Las líneas discontinuas verticales muestran las posiciones de los picos de Bragg y la flecha indica la posición del *rainbow* clásico.

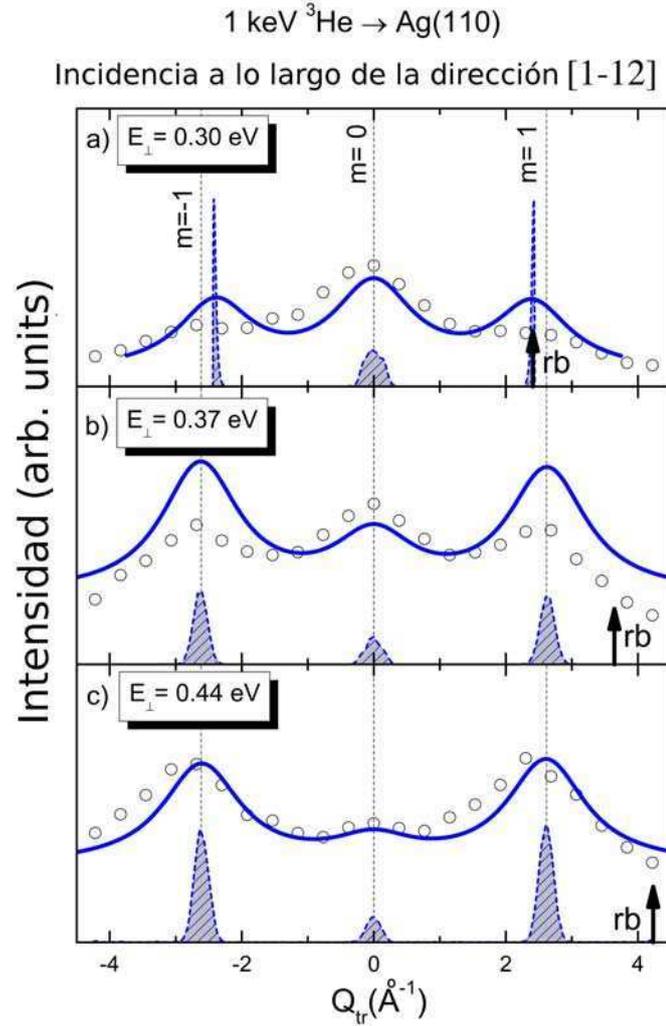
intensidades son extremadamente sensibles a la forma de la PES en la dirección perpendicular al canal de incidencia. Lo que es más, se encontró que pequeños cambios en la PES pueden modificar fuertemente el factor de forma  $\tilde{T}_1^{(SE)}$ , llegando incluso a transformar un máximo de GIFAD en un mínimo [96, 94], como se analizará en la próxima sub-sección.



**Figura 5.4:** Similar a la Fig. 5.3 para  $E_i = 1.0$  keV. La energía perpendicular de incidencia es: (a) 0.21 eV, (b) 0.24 eV, y (c) 0.29 eV.

### 5.2.3. Análisis del potencial superficial

En la Fig. 5.3 se muestran patrones de GIFAD experimentales y teóricos para átomos de He incidiendo con una energía  $E_i = 0.5$  keV a lo largo de la dirección [001], variando el ángulo de incidencia  $\theta_i$  de forma tal de obtener energías perpendiculares en el rango de 0.20 a 0.32 eV. Las probabilidades diferenciales SE, mostradas con línea azul discontinua en la figura, se obtuvieron considerando una región de integración  $\mathcal{A}$  igual a  $8 \times 8$  celdas unidad reducidas. Estas distribuciones presentan angostos máximos de Bragg, cuyas posiciones (indicadas con líneas punteadas verticales en la



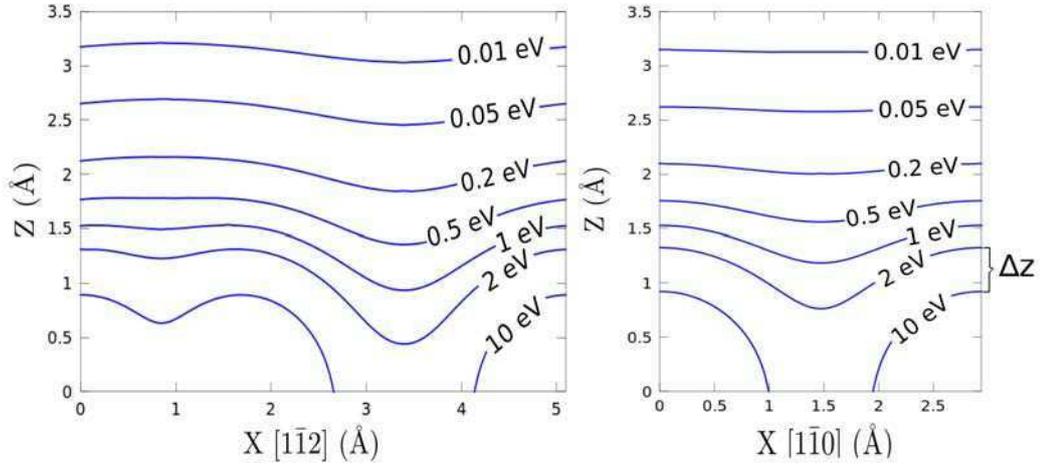
**Figura 5.5:** Similar a Fig. 5.3 para átomos de  $^3\text{He}$  que inciden sobre  $\text{Ag}(110)$  a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}2]$  con  $E_i = 1.0$  eV. La energía perpendicular de incidencia es: (a) 0.30 eV, (b) 0.37 eV, y (c) 0.44 eV.

figura), satisfacen la Ec. (5.11) con  $d = 5.56$  a.u. Tengamos en cuenta que el ancho de los picos de Bragg se rige por  $n_{tr}$  (en nuestro caso,  $n_{tr} = 8$ ), y se hace más pequeño cuando  $n_{tr}$  aumenta. Por otro lado, notemos que el factor  $\tilde{T}_1^{(SE)}$ , que actúa como una función envolvente, determina el número de máximos de Bragg observados. Por consiguiente, la menor corrugación de la PES en la dirección transversal al canal  $[001]$ , con respecto a la observada en la dirección transversal al canal  $[1\bar{1}0]$ , define espectros más estrechos que los de la Fig. 5.1 para las mismas energías normales.

Con el fin de simular las condiciones experimentales y establecer una comparación

con los datos experimentales, en la Fig. 5.3 también se muestran las probabilidades diferenciales SE convolucionadas con una función de Lorentz (línea continua azul), donde los parámetros de la convolución se obtuvieron a partir de los anchos de los máximos experimentales [3]. Esta convolución no sólo tiene en cuenta la divergencia experimental del haz incidente, sino también los ensanchamientos introducidos por las vibraciones térmicas de los átomos de la red que contribuyen a deteriorar la coherencia [97]. De la Fig. 5.3 se observa un buen acuerdo entre los resultados convolucionados SE y las intensidades experimentales, con excepción de las intensidades correspondientes a los picos de Bragg de orden  $m = \pm 2$  para  $E_{i\perp} = 0.32$  eV, las cuales son sobreestimadas por la curva SE. Este hecho está relacionado con la presencia de agudos picos asociados a la dispersión *rainbow* en la función  $\tilde{T}_1^{(SE)}$ , que se originan por la descripción clásica del movimiento del proyectil, la cual no tiene en cuenta la dispersión en la zona de transiciones clásicamente prohibidas [98]. Tales picos *rainbow* afectan las intensidades de los máximos de Bragg más externos cuando estos están cerca de la posición clásica de dispersión *rainbow*, como se observa en la Fig. 5.3 (d). Sin embargo, esta deficiencia no tiene ninguna influencia sobre la distribución SE para ángulos de dispersión  $\varphi_f$  más pequeños; o lo que es equivalente, para momentos transferidos  $Q_{tr}$  alejados de los valores correspondientes a la dispersión *rainbow* clásica.

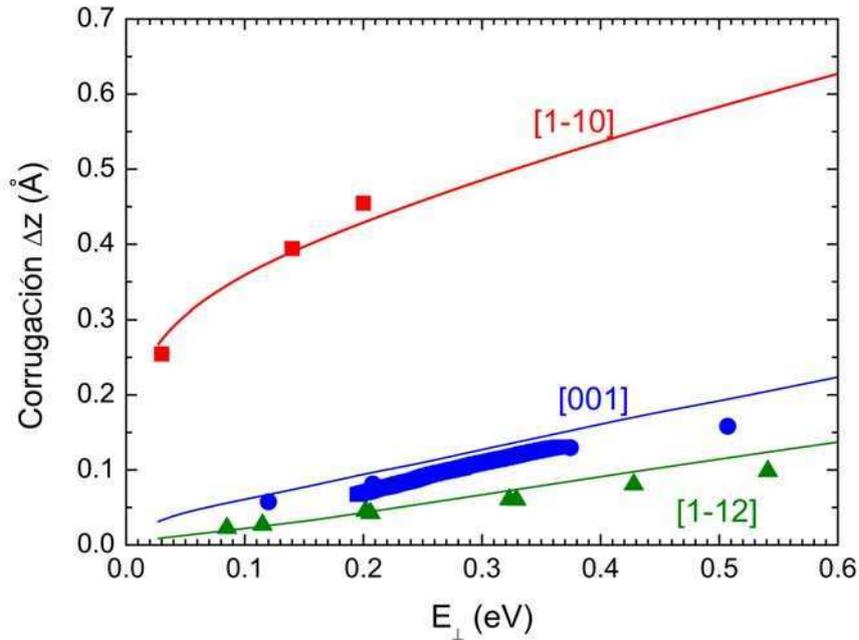
En la Fig. 5.4 se comparan las distribuciones SE obtenidas incluyendo y sin incluir la convolución con los espectros experimentales, para átomos de He que inciden sobre una superficie de plata a lo largo de la dirección [001] con 1 keV de energía. Como se observó en trabajos previos [96, 94], la intensidad del pico central, correspondiente al máximo de Bragg de orden  $m = 0$ , es extremadamente sensible a la amplitud de ondulación (corrugación) del potencial superficial. En un modelo simple denominado de pared rígida (*Hard-Wall* en inglés) [99] la intensidad del máximo de Bragg de orden  $m = 0$  oscila con la fase geométrica  $\Phi = K_{i\perp}\Delta z$ , donde  $K_{i\perp} = K_i \sin \theta_i$  es la componente del momento inicial del proyectil perpendicular a la superficie, mientras que  $\Delta z$  es la amplitud de oscilación de la PES en la dirección perpendicular al canal de incidencia, calculada como la diferencia entre los valores de valle y pico. Esto significa que la amplitud de ondulación  $\Delta z$  puede ser medida con una precisión que es una fracción de la longitud de onda perpendicular  $\lambda_{\perp} = 2\pi/K_{i\perp}$ . En la figura se observa como una pequeña variación en los valores de  $E_{i\perp}$  modifica fuertemente la intensidad relativa del pico de Bragg de orden cero, el cual pasa de ser casi un



**Figura 5.6:** Distancia  $Z$  al plano superficial de las curvas equipotenciales, medidas en la dirección paralela al canal, como función de la coordenada  $X$  a través del canal, en las direcciones  $[1\bar{1}2]$  y  $[1\bar{1}0]$ , respectivamente. En ambos casos,  $X = 0$  corresponde al sitio de un átomo de Ag de la última capa. Se indica también la corrugación efectiva  $\Delta z$  definida como explicado en el texto.

máximo absoluto para  $E_{i\perp} = 0.21$  eV a ser casi un mínimo para  $E_{i\perp} = 0.29$  eV. Este comportamiento es adecuadamente reproducido por la aproximación SE basada en el uso del potencial DFT, lo que indica que el modelo *ab-initio* utilizado en esta tesis brinda una descripción apropiada de la interacción de He-Ag(110) en el rango de energías normales de unos cientos de meVs.

Para completar el análisis del potencial superficial, consideramos un haz de átomos de  ${}^3\text{He}$  que incide sobre Ag(110) a lo largo del canal  $[1\bar{1}2]$  con  $E_i = 1$  keV. En la Fig. 5.5 las distribuciones experimentales de momento transversal, para energías normales que van desde 0.30 a 0.44 eV, son comparadas con los espectros SE convolucionados y sin convolucionar. Para  $E_{i\perp} = 0.44$  eV (Fig. 5.5 (c)), se observa que el espectro SE, incluyendo las incertidumbres experimentales e inherentes a través de la convolución, presenta un muy buen acuerdo con los datos experimentales en todo el rango de  $Q_{tr}$ . Pero como la posición del pico de *rainbow* clásico en  $Q_{tr}$  depende de  $E_{i\perp}$ , a medida que disminuye la energía normal, el máximo correspondiente al *rainbow* clásico se desplaza hacia la posición del pico de Bragg más externo, como se observa en las Figs. 5.5 (a) y (b). Este acercamiento del máximo de *rainbow* clásico a una posición de Bragg origina que la intensidad del pico de Bragg correspondiente al orden  $m = \pm 1$  sea sobrestimada por la teoría SE. Sin embargo, como se explicó anteriormente, este defecto es una característica de muchos métodos semi-clásicos, para el que recientemente se ha



**Figura 5.7:** Corrugación efectiva del potencial a través de los canales cristalográficos  $[1\bar{1}0]$ ,  $[001]$  y  $[1\bar{1}2]$ , en función de la energía perpendicular. Símbolos llenos, resultados obtenidos experimentalmente bajo la aproximación *Hard-Wall* [99]; curvas continuas, valores derivados a partir del potencial DFT.

propuesto una solución semi-cuántica [100], y el cual no está relacionado con el modelo de potencial. Además, teniendo en cuenta que el número de máximos de Bragg que se observan en el espectro depende fuertemente de la forma de las curvas equipotenciales en la dirección perpendicular al canal de incidencia [96], el acuerdo general entre los espectros de difracción experimental y teórico de la Fig. 5.5 puede ser considerado como una clara indicación de la buena descripción del potencial DFT utilizado en esta tesis en el rango de energías perpendiculares evaluado.

#### 5.2.4. Corrugación efectiva del potencial superficial

La corrugación efectiva  $\Delta z$  del potencial superficial se define como la distancia normal entre el máximo y el mínimo de la superficie equipotencial que se obtiene promediando la PES tridimensional (con dependencia en las tres coordenadas  $(X, Y, Z)$  del proyectil) a lo largo de la dirección de incidencia, tal como se muestra en la Fig. 5.6. En la Fig. 5.7 graficamos la corrugación efectiva  $\Delta z$  del potencial en la

dirección perpendicular a los diferentes canales -  $[1\bar{1}0]$ ,  $[001]$ , y  $[1\bar{1}2]$  - en función de la energía perpendicular  $E_{i\perp}$ . Los datos experimentales, graficados con símbolos, fueron deducidos por P. Roncin y colaboradores a partir de las intensidades de los picos de Bragg bajo diferentes ángulos de incidencia, utilizando el modelo *Hard-Wall* [99]. En todos los casos la curva teórica yace cerca de los datos obtenidos experimentalmente, mostrando un aumento de la amplitud de ondulación, es decir, de la corrugación efectiva, con la energía normal, en oposición a lo que se observó para la superficie LiF(001) a lo largo de la dirección  $[110]$ , donde la corrugación  $\Delta z$  fue encontrada constante en un rango energético similar [95].

### 5.3. Conclusiones

En este capítulo hemos abordado el estudio teórico de los patrones de GIFAD para átomos de He dispersados desde una superficie de Ag(110) utilizando la aproximación SE, la cual tiene en cuenta la interferencia cuántica originada por la superposición coherente de amplitudes de transición para diferentes caminos del proyectil que arriban al mismo estado final.

Para incidencia a lo largo de tres diferentes direcciones cristalográficas de la Ag(110), las distribuciones de momento SE fueron comparadas con datos experimentales considerando un amplio rango de energías asociadas con el movimiento normal al plano superficial. En todos los casos se encontró que las distribuciones experimentales son correctamente reproducidas por las simulaciones teóricas, con excepción de una sobrestimación del pico *rainbow*, presente bajo ciertas condiciones de incidencia. Tal deficiencia, característica de varios métodos semi-clásicos, podría ser resuelta con el uso de una nueva formulación semi-cuántica [100].

Por otra parte, teniendo en cuenta la extraordinaria sensibilidad de los patrones de GIFAD con el modelo utilizado para representar la interacción superficial, se concluyó que el potencial superficial usado dentro de la aproximación SE, el cual fue obtenido a partir de cálculos *ab-initio* DFT, proporciona una descripción adecuada de la interacción He-Ag(110) para energías perpendiculares en el rango comprendido entre 0.1 eV y 0.5 eV. Además, se investigó la dependencia con la energía perpendicular de la corrugación efectiva del potencial superficial en la dirección transversal a los diferentes canales de incidencia, encontrándose en todas las

direcciones un excelente acuerdo con la corrugación obtenida experimentalmente, lo que representa una clara indicación de la precisión del potencial superficial utilizado.



## Capítulo 6

# Interacción de partículas con superficies metálicas: Procesos inelásticos

En el capítulo anterior hemos analizado el fenómeno de GIFAD para átomos de helio impactando sobre una superficie de plata, considerado sólo el proceso de colisión elástica. Sin embargo, en la mecánica cuántica la observación de efectos de interferencia está fuertemente limitada por la preservación de la coherencia cuántica, y en el caso de colisiones rápidas átomo-superficie es esperable que los procesos inelásticos proporcionen una fuente importante de decoherencia.

En recientes artículos [101, 102], H. Winter y colaboradores abordaron esta cuestión para el caso de superficies aisladoras, mediante la medición de las distribuciones angulares de átomos livianos dispersados desde una superficie de LiF, determinado en coincidencia su pérdida de energía y el número de electrones emitidos durante la colisión. Para átomos de He, tales mediciones mostraron que los patrones de difracción son esencialmente originados por el proceso de colisión elástica, mientras que las transiciones electrónicas inelásticas dan lugar a un fondo difuso en el espectro angular, cuya contribución es prácticamente insignificante. Un comportamiento similar se observó también por impacto de H. Pero en este último caso, la contribución del fondo inelástico resultó ser importante, aunque permitió aún la observación de los patrones de GIFAD como estructuras superpuestas.

En el caso de superficies metálicas, la influencia de los procesos inelásticos sobre los patrones de GIFAD debería ser aun más evidente, ya que para estas superficies no existe umbral energético para las excitaciones electrónicas, y por lo tanto, es

esperable que los procesos electrónicos inelásticos jueguen un papel importante en contra de la coherencia. Por consiguiente, en este capítulo ampliamos el entendimiento del fenómeno de GIFAD para metales, estudiando la pérdida de energía de átomos de helio dispersados axialmente desde una superficie de Ag(110) con el objeto de investigar el efecto de los procesos disipativos.

## 6.1. Modelo semi-clásico de pérdida de energía

Las distribuciones de proyectiles dispersados como consecuencia de procesos inelásticos son evaluadas dentro de un formalismo semi-clásico que incluye efectos disipativos debidos a excitaciones electrón-hueco por medio de una fuerza de fricción. Este formalismo tiene en cuenta la energía perdida por el átomo incidente a lo largo de la trayectoria clásica, pero sin incluir efectos de coherencia cuántica. Las interferencias cuánticas se estima que desempeñan un papel menor en las distribuciones de pérdida de energía, ya que aun para superficies aisladoras, donde los electrones de valencia están más ligados que para metales, los efectos de coherencia cuántica son completamente borrados cuando se suman las contribuciones parciales de los diferentes estados cristalinos iniciales con el objeto de obtener la probabilidad de transición a un dado estado final [103].

La pérdida de energía sufrida por el proyectil es calculada a partir del llamado *poder de frenamiento* electrónico, que se define como la pérdida de energía por unidad de camino recorrido, la cual es equivalente a la fuerza disipativa experimentada por el átomo en movimiento. Para incidencia rasante de átomos con energías en el rango de los keVs, las excitaciones de pares electrón-hueco representan el principal mecanismo de pérdida de energía del proyectil, mientras que las contribuciones debidas a las colisiones nucleares se espera que sean insignificantes ya que el proyectil se mueve lejos de la capa atómica externa de la superficie [104].

En los metales el poder de frenamiento de átomos con velocidades menores a la velocidad de Fermi del metal tiene una dependencia lineal con la velocidad [105]. Este comportamiento refleja el hecho de que en un metal no hay un mínimo de energía necesario para excitar pares electrón-hueco, lo que nos permite tratar la pérdida de energía sufrida por el proyectil a través de la introducción de una fuerza de fricción en las ecuaciones clásicas de movimiento [106]. En nuestro caso, la fuerza de fricción experimentada por los átomos de helio que interactúan con la superficie de

plata es evaluada dentro de la Aproximación de Fricción de Densidad Local (LDFA) [107]. En contraste con cálculos anteriores de pérdida de energía [108], este es un modelo que carece de parámetros libres, el cual incorpora el intercambio de energía con la superficie en la dinámica mientras mantiene la exactitud de la PES *ab-initio* tridimensional para describir la interacción proyectil-superficie. El modelo LDFA se ha aplicado con éxito para estudiar efectos disipativos para átomos y moléculas que interactúan con diferentes superficies metálicas, incluyendo el caso del sistema reactivo N/Ag(111) [46, 109, 110].

En el modelo LDFA [46] la fuerza disipativa que interviene en las ecuaciones dinámicas asociadas al movimiento del proyectil se expresa como el producto de un coeficiente de fricción  $\mu$  y la velocidad del átomo, como detallado en la Sec. 2.3.2; esto es,

$$\mathbf{F}_{disip} = -\mu\mathbf{v}, \quad (6.1)$$

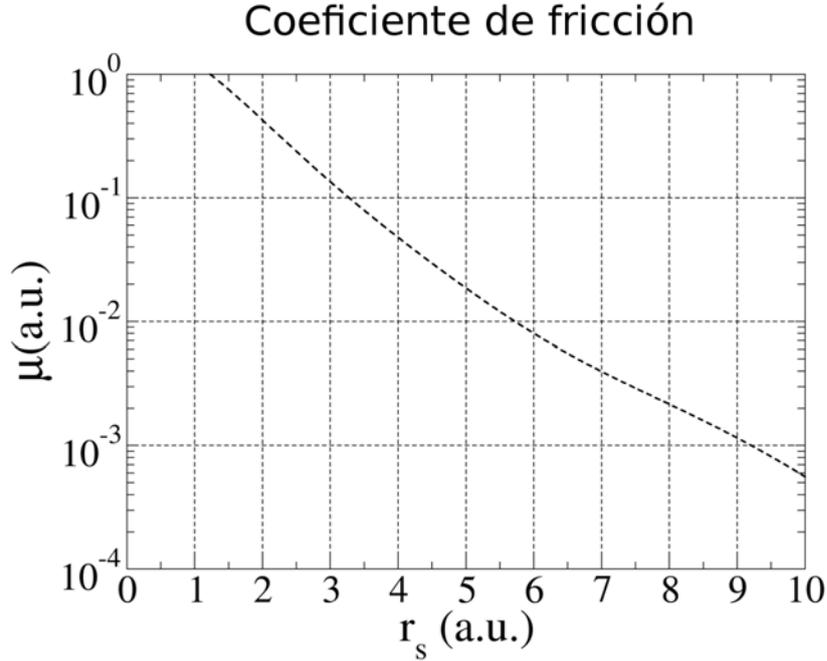
por lo que el problema a resolver es la determinación del coeficiente de fricción  $\mu$  a lo largo de la trayectoria clásica. El coeficiente  $\mu$  depende de la densidad electrónica sondeada por el proyectil en cada punto del camino clásico, como dado por la Ec. (2.60), y su cálculo fue realizado por J.I. Juaristi, con quien trabajamos en colaboración. El coeficiente de fricción para el sistema He/Ag(110) es mostrado en la Fig. 6.1 como función de la densidad local  $n_0$ , o lo que es equivalente, en función del radio electrónico medio  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n_0}\right)^{1/3}$ .

Con el objeto de determinar el coeficiente de fricción en cada punto de la trayectoria, se calculó la densidad electrónica en función de la posición,  $n(\mathbf{R})$ , a partir de cálculos *ab-initio* y en las mismas condiciones que la PES, tarea llevada a cabo por la Dra. G. Bocan. Utilizando dicha densidad se evaluó el coeficiente  $\mu(\mathbf{R})$  a partir de la curva de la Fig. 6.1, aproximando en cada punto de la trayectoria  $n_0 = n(\mathbf{R})$ .

Por último, la ecuación clásica de movimiento que uno tiene que resolver es [107, 46, 109, 110]:

$$m_P \frac{d^2 \mathbf{R}_P}{dt^2} = -\nabla V_{SP}(\mathbf{R}_P) - \mu(\mathbf{R}_P) \frac{d\mathbf{R}_P}{dt}, \quad (6.2)$$

donde  $\mathbf{R}_P$  es el vector de posición del proyectil,  $m_P$  es la masa del proyectil, y  $V_{SP}(\mathbf{R}_P)$  es el potencial proyectil-superficie evaluado a partir de la PES utilizada en el cálculo del proceso elástico (Ver apéndice C). El primer término en el lado derecho de la Ec.



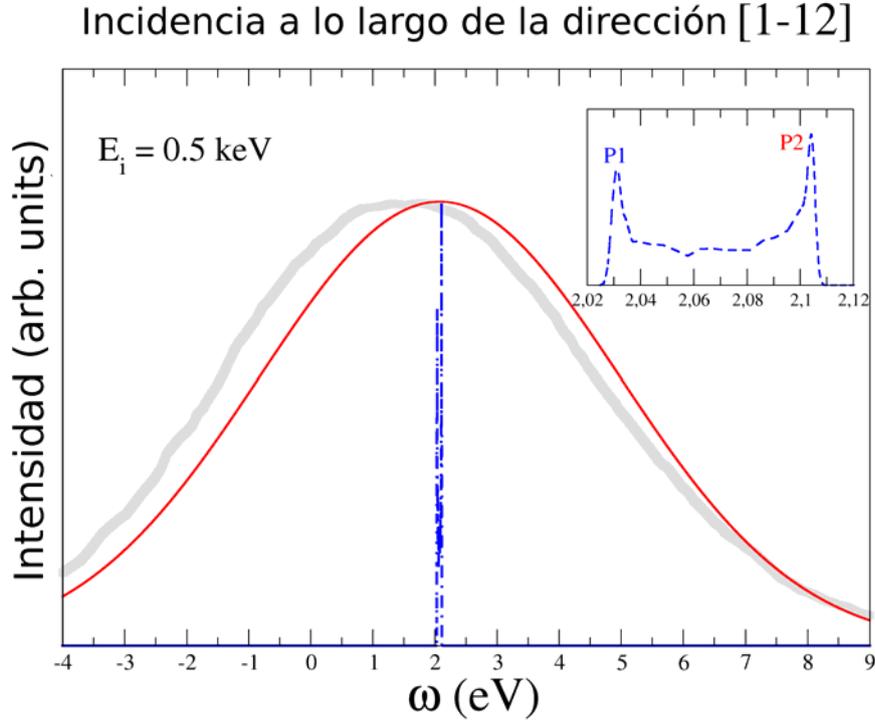
**Figura 6.1:** Coeficiente de fricción para un átomo de He en un gas de electrones, en función del radio electrónico medio  $r_s$ .

(6.2) representa la fuerza adiabática ejercida por la superficie, mientras que el segundo término es la fuerza disipativa experimentada por el átomo. La distribución resuelta en energía y ángulo de los átomos dispersados de manera inelástica,  $dP^{(inel)}/dE_f d\Omega_f$ , se obtiene contando el número de trayectorias clásicas que finalizan con un momento final  $\mathbf{K}_f$  en la dirección del ángulo sólido  $\Omega_f$  y con una energía final  $E_f = K_f^2/(2m_P)$ .

## 6.2. Resultados

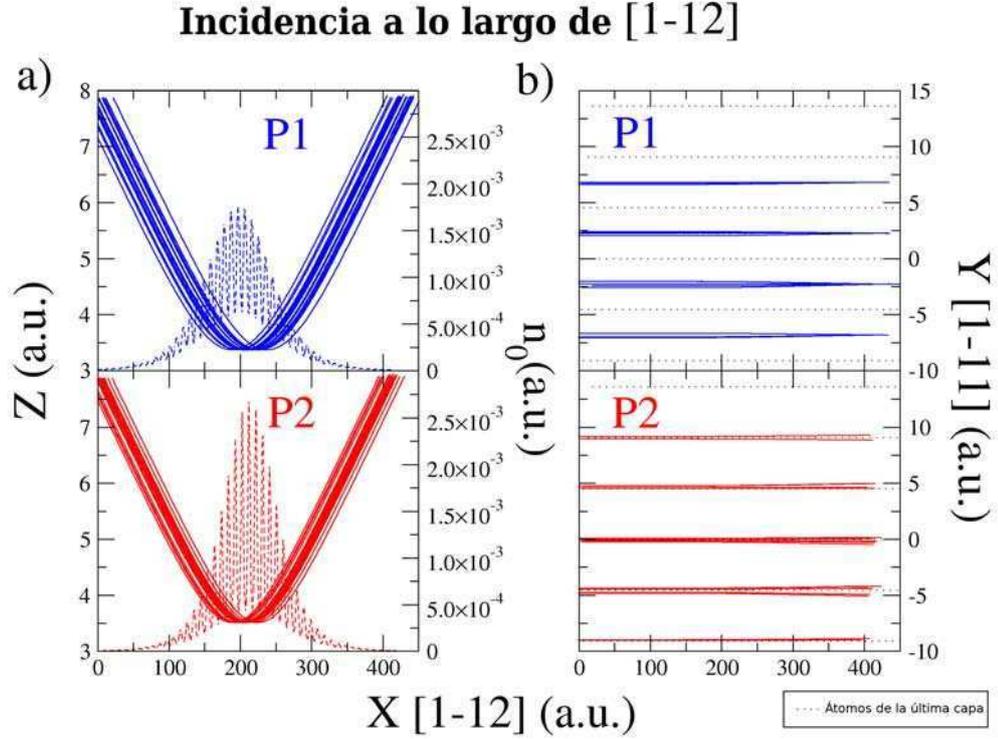
Como se menciona en la introducción de este capítulo, en esta tesis se aplicó el método LDFA para describir los procesos de colisión inelásticos para átomos de  ${}^3\text{He}$  impactando rasantemente sobre Ag(110) a lo largo de direcciones con bajo índice cristalográfico. Al igual que en el caso de procesos elásticos, consideramos tres direcciones axiales de incidencia:  $[1\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}2]$  y  $[001]$  (Ver Fig. C.1).

En todos los casos se usaron  $4 \times 10^5$  trayectorias con posiciones iniciales aleatorias variando dentro de un área de superficie igual a  $4 \times 4$  celdas unitarias. Dichas trayectorias fueron evaluadas con la técnica de Runge-Kutta de paso variable, al igual que en el caso del proceso elástico, y para todas se eligió la distancia inicial



**Figura 6.2:** Espectro de pérdida energía, en función de la energía perdida  $\omega$ , para átomos de  $^3\text{He}$  que inciden sobre una superficie de  $\text{Ag}(110)$  a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}2]$ . La energía y el ángulo de incidencia son  $E_i = 0.5 \text{ keV}$  y  $\theta_i = 1.5^\circ$ , respectivamente. Línea punteada azul, probabilidad diferencial  $dP^{(inel)}/d\omega$  para un haz incidente mono-energético (espectro *primario*); línea sólida roja, probabilidad diferencial convolucionada para incluir la incertidumbre experimental; línea sólida gris, datos experimentales de Ref. [35, 111]. Recuadro: detalle del espectro *primario*.

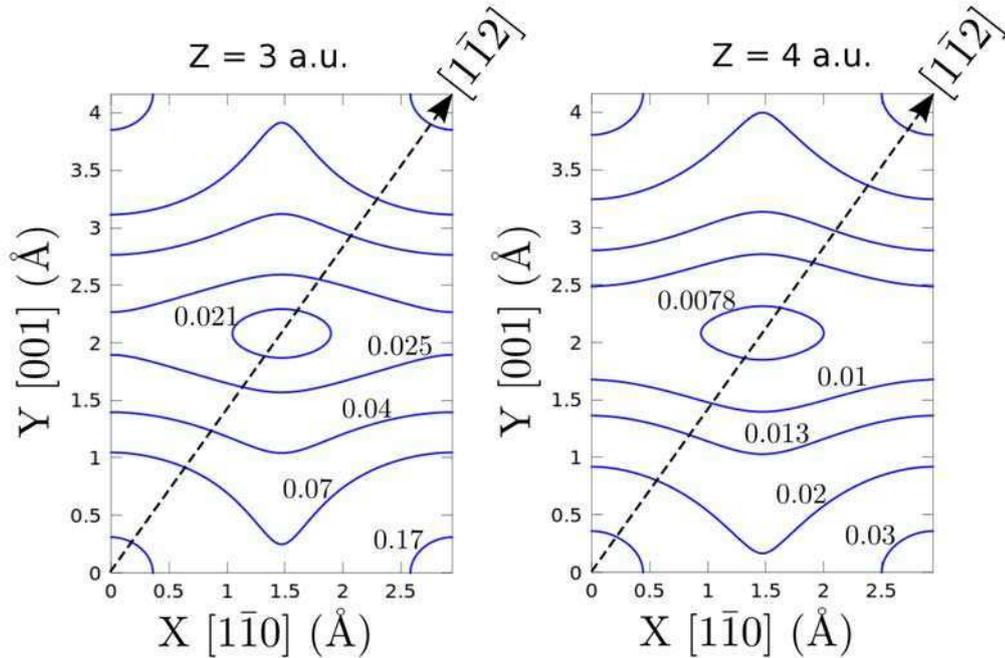
del átomo a la superficie igual a la constante de red  $a$ , lo que corresponde a una región en la que la interacción con la superficie es completamente insignificante. La probabilidad diferencial  $dP^{(inel)}/dE_f d\Omega_f$  fue calculada considerando una grilla densa de valores de  $E_f$ ,  $\theta_f$ , y  $\varphi_f$  ( $100 \times 100 \times 100$  puntos), la cual se utilizó para construir las celdas donde se asignaron los momentos finales  $\mathbf{K}_f$ . La distribución de energía inelástica  $dP^{(inel)}/d\omega$ , en función de la energía perdida  $\omega = E_i - E_f$ , con  $E_i$  la energía inicial, fue derivada en forma directa mediante la integración en el ángulo sólido  $\Omega_f$ .



**Figura 6.3:** Para el caso de la Fig. 6.2, se grafican trayectorias representativas que contribuyen a los picos P1 y P2 de la Fig. 6.2. (a) Distancia  $Z$  a la capa atómica externa (línea sólida) y densidad electrónica  $n_0$  (línea discontinua) a lo largo de la trayectoria, como función de la coordenada  $X[1\bar{1}2]$  a lo largo de la dirección de incidencia. (b) Similar a (a) para la posición transversal  $Y[1\bar{1}1]$  con respecto a la dirección de incidencia  $X$ . En puntos se muestran las posiciones de los átomos de Ag más externos.

### 6.2.1. Análisis de los espectros de pérdida de energía *primarios vs observados*

En primer lugar, con el fin de verificar la validez del método teórico para el sistema He-Ag(110), consideramos la incidencia a lo largo del canal  $[1\bar{1}2]$ , para el cual existen datos experimentales de pérdida de energía disponibles [35, 111]. En la Fig. 6.2 comparamos los espectros de pérdida de energía teóricos y experimentales para átomos de  $^3\text{He}$  incidiendo en la dirección  $[1\bar{1}2]$  con una energía de impacto  $E_i = 0.5$  keV. En la figura se muestran los resultados teóricos correspondientes a un haz incidente mono-energético, junto con los valores obtenidos mediante la inclusión de una convolución que tiene en cuenta la incertidumbre inherente al experimento [112]. Llamativamente se observó que cuando la dispersión de energía del



**Figura 6.4:** Contornos de la densidad electrónica para dos distancias  $Z$  diferentes, medidas con respecto a la superficie: (izquierda)  $Z = 3$  a.u., (derecha)  $Z = 4$  a.u.

haz incidente no es considerada en el cálculo, la distribución de pérdida de energía, llamada aquí *distribución primaria* (línea azul discontinua), presenta dos máximos pronunciados ubicados en los extremos del rango de valores de  $\omega$  (véase el recuadro de la Fig. 6.2).

Con el objeto de conocer el origen de estos agudos picos, identificados como P1 y P2 en el recuadro de la Fig. 6.2, en la Fig. 6.3 graficamos un conjunto de trayectorias representativas que contribuyen a cada uno de ellos. Se encontró que el pico P1, asociado con los menores valores de energía transferida  $\omega$ , es originado por proyectiles que se mueven a lo largo de trayectorias que pasan por el punto medio del canal cristalográfico, probando una región con baja densidad electrónica, y por consiguiente, experimentando una menor fuerza de fricción. Mientras las trayectorias que contribuyen al pico P2 corresponden a proyectiles que se mueven sobre la fila de átomos de Ag que forman el canal, siendo esta una región con altas densidades electrónicas, como se observa en la Fig. 6.3, lo que produce un mayor frenamiento de los proyectiles. .

Si bien evidencias de estructuras dependientes de la trayectoria han sido ya

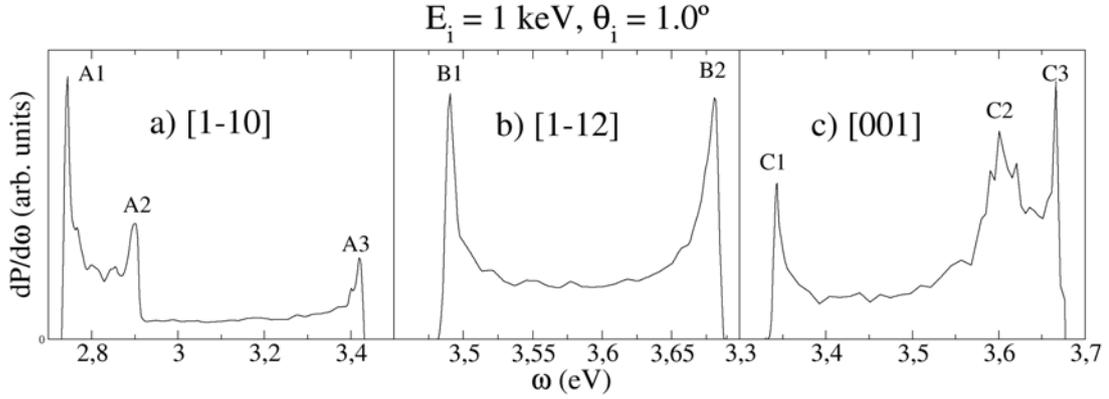
observadas en espectros de pérdida de energía producidos por colisiones de iones bajo condiciones de canalización [106, 113], donde los proyectiles pueden penetrar la capa atómica superficial, en este caso remarcablemente encontramos que las estructuras del espectro *primario* son completamente borradas cuando se incluye en el cálculo la resolución experimental del haz de átomos incidentes. La distribución de pérdida de energía *observada*, correspondiente a los resultados convolucionados, muestra un comportamiento suave, con un único máximo principal cuya posición está en buen acuerdo con el máximo de la curva experimental, como se observa de la Fig. 6.2.

En este punto, y antes de continuar, debemos tener en cuenta que el modelo LDFA se basa en una densidad electrónica local, cuyo uso podría ser cuestionable si la densidad electrónica cambia apreciablemente. En nuestro caso, a las típicas grandes distancias involucradas en las colisiones rasantes, la densidad electrónica superficial de la Ag(110) disminuye abruptamente cuando la distancia a la superficie aumenta, tal como mostrado en la Fig. 6.4. A ello se agrega que el canal  $[1\bar{1}2]$  presenta una baja corrugación del potencial en la dirección transversal a él (como también se deriva de los patrones de GIFAD de la Fig. 5.5), pero una fuerte corrugación a lo largo del canal. Precisamente, esta última variación de la densidad electrónica es la probada por el espectro de pérdida de energía de la Fig. 6.2. Sin embargo, teniendo en cuenta la sensibilidad de la pérdida de energía con los modelos que se utilizan para describir tanto la fricción como la interacción superficial [106], podemos afirmar que el razonable acuerdo observado en la Fig. 6.2 es un indicador de la aplicabilidad del método LDFA para condiciones de incidencia rasante.

Por otra parte, el análisis del espectro *primario* de la Fig. 6.2 sugiere que las estructuras en los espectros de pérdida de energía podrían proporcionar información acerca de la dependencia de la energía perdida con la trayectoria del proyectil, y en consecuencia, sobre la densidad electrónica en la región sondeada por el átomo incidente. Precisamente esta dependencia será investigada con más detalle en la próxima sub-sección.

#### 6.2.1.1. Espectros de pérdida de energía *primarios*

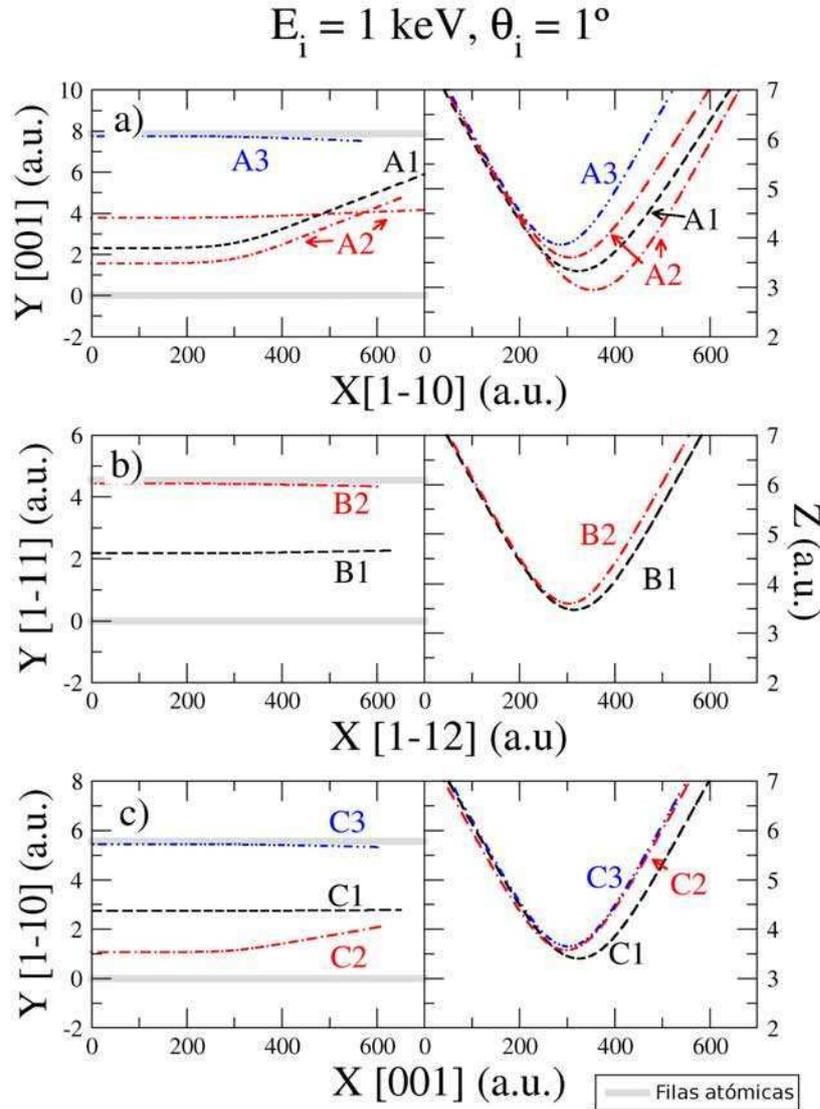
Con el fin de profundizar el estudio de la formación de estructuras en las distribuciones de pérdida de energía *primarias*, correspondientes a haces mono-energéticos, en esta sección investigamos la dependencia de los espectros *primarios* con la trayectoria del proyectil considerando diferentes canales



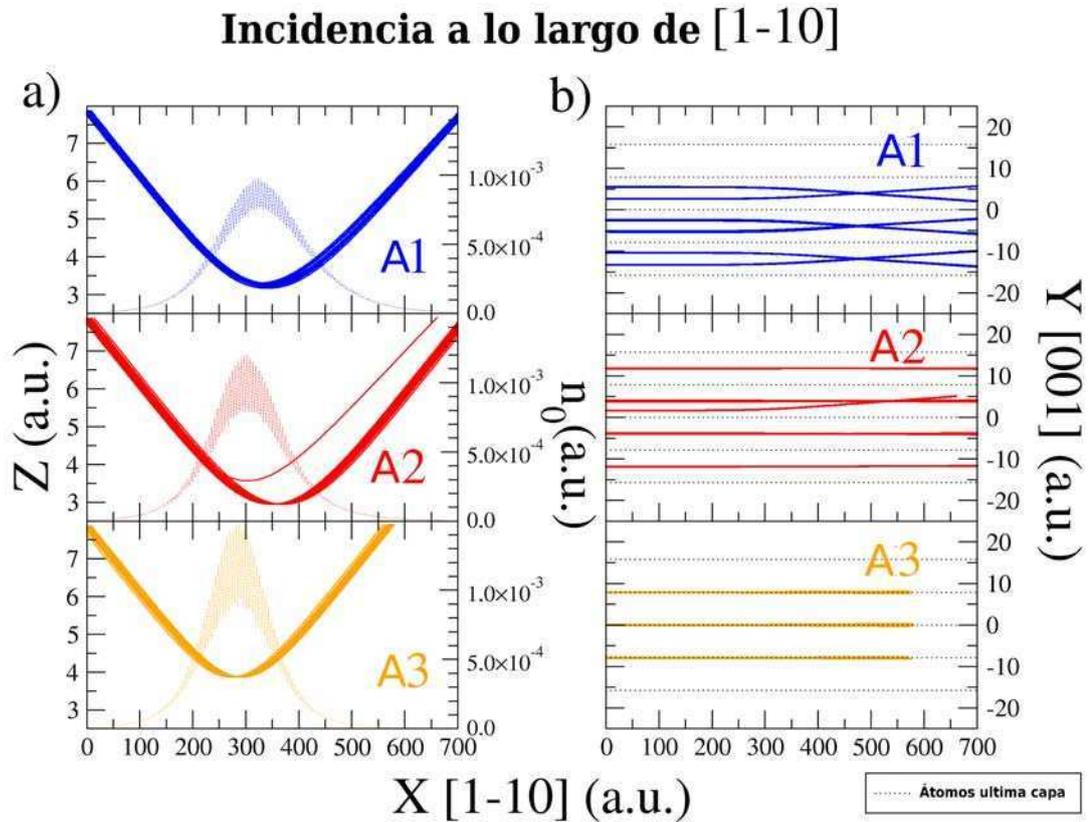
**Figura 6.5:** Probabilidad diferencial  $dP^{(inel)}/d\omega$ , en función de la energía perdida  $\omega$ , para átomos de helio que inciden sobre una superficie de Ag(110) a lo largo de tres canales diferentes: (a)  $[1\bar{1}0]$ , (b)  $[1\bar{1}2]$ , y (c)  $[001]$ . Las condiciones de incidencia corresponden a una haz mono-energético con  $E_i = 1 \text{ keV}$  y  $\theta_i = 1^\circ$ . Las letras mayúsculas identifican los diferentes picos en la distribución de pérdida de energía.

crystallográficos y energías de impacto. En la Fig. 6.5 mostramos  $dP^{(inel)}/d\omega$  para  $E_i = 1 \text{ keV}$  y  $\theta_i = 1.0^\circ$  (es decir,  $E_{i\perp} = E_i \sin^2 \theta_i = 0.30 \text{ eV}$ ) para las diferentes direcciones de incidencia:  $[1\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}2]$  y  $[001]$ . Estas distribuciones *primarias* de pérdida de energía presentan estructuras bien definidas, la cuales se asemejan a las observadas en los espectros de pérdida de energía reportados en la Ref. [114].

Nuevamente, para investigar el origen de estos picos, identificados con las letras A, B, y C en las Figs. 6.5 (a), (b) y (c), respectivamente, en la Fig. 6.6. mostramos trayectorias representativas que contribuyen a cada uno de ellos. Para las tres direcciones de incidencia encontramos que cada pico del espectro está relacionado con un conjunto definido de trayectorias de los proyectiles, al igual que lo observado en la Fig. 6.3. En particular, para incidencia a lo largo del canal  $[1\bar{1}0]$  (Fig. 6.5 (a)), el pico  $A_1$ , que presenta la mayor intensidad, está asociado con trayectorias que sufren fuertes desviaciones azimutales con respecto a la dirección de incidencia, correspondiendo a la dispersión *rainbow* clásica. Tales caminos sondan regiones con baja densidad electrónica, lo que da origen a la pérdida de energía más baja del espectro. En cambio, las trayectorias que contribuyen a la pico  $A_3$  corresponden a átomos de helio que se mueven sobre las filas de átomos de Ag que forman el canal, sin sufrir casi ninguna desviación. A pesar de que estos proyectiles son los que menos se acercan a la superficie, pues no penetran en el canal, ellos sondan la región con la mayor densidad electrónica, sufriendo, por lo tanto, la mayor pérdida de energía. Por



**Figura 6.6:** Para las condiciones de incidencia de la Fig. 6.5, se muestran trayectorias representativas que contribuyen a los diferentes picos de energía perdida (etiquetadas con las mismas letras que en la Fig. 6.5). Para incidencia a lo largo de (a)  $[1\bar{1}0]$ , (b)  $[1\bar{1}2]$ , y (c)  $[001]$ , se grafican diferentes trayectorias, con diferentes estilos de línea y colores, en función de la coordenada  $X$  a lo largo del canal. En el panel izquierdo, se muestra la posición transversal  $Y$  a lo largo de la trayectoria (es decir, la coordenada perpendicular a la dirección de incidencia, en el plano de la superficie); en el panel derecho, se muestra la distancia  $Z$  desde la capa atómica externa. Las líneas gruesas grises muestran las posiciones de las filas de átomos de cada canal.



**Figura 6.7:** Para el caso de la Fig. 6.6 (a), se muestran con mayor detalle trayectorias representativas que contribuyen a los picos A1, A2, y A3. (a) Distancia Z a la capa atómica externa (línea sólida) y densidad electrónica  $n_0$  (línea discontinua) a lo largo de la trayectoria, como función de la coordenada X $[1\bar{1}0]$  a lo largo de la dirección de incidencia. (b) Similar a (a) para la posición transversal Y $[1\bar{1}1]$  con respecto a la dirección de incidencia X. En puntos se muestran las posiciones de los átomos de Ag más externos.

último, dos clases de trayectorias contribuyen al pico A<sub>2</sub>: una de ellas corresponde a trayectorias paralelas al canal de incidencia en la posición media entre filas, mientras que la otra está determinada por trayectorias alejadas del plano superficial que sufren una desviación azimutal. El detalle de las densidades electrónicas sondeadas por cada una de estas trayectorias es mostrado en la Fig. 6.7.

Una estructura similar a la anterior, con tres picos, se observa también para incidencia a lo largo del canal  $[001]$  (Fig. 6.5 (c)). Pero en este caso, el pico de C<sub>2</sub> está asociado con la dispersión *rainbow*, mientras que los picos C<sub>1</sub> y C<sub>3</sub> son producidos por átomos de helio que se mueven en el medio o sobre las filas de átomos que forman

el canal, respectivamente. Por otra parte, la distribución de pérdida de energía a lo largo del canal  $[1\bar{1}2]$  (Fig. 6.5 (b)) muestra una estructura completamente diferente, con sólo dos picos -  $B_1$  y  $B_2$ - en los extremos de la distribución. Estos picos están asociados con proyectiles que se mueven en el medio del canal o sobre las filas de átomos superficiales, respectivamente.

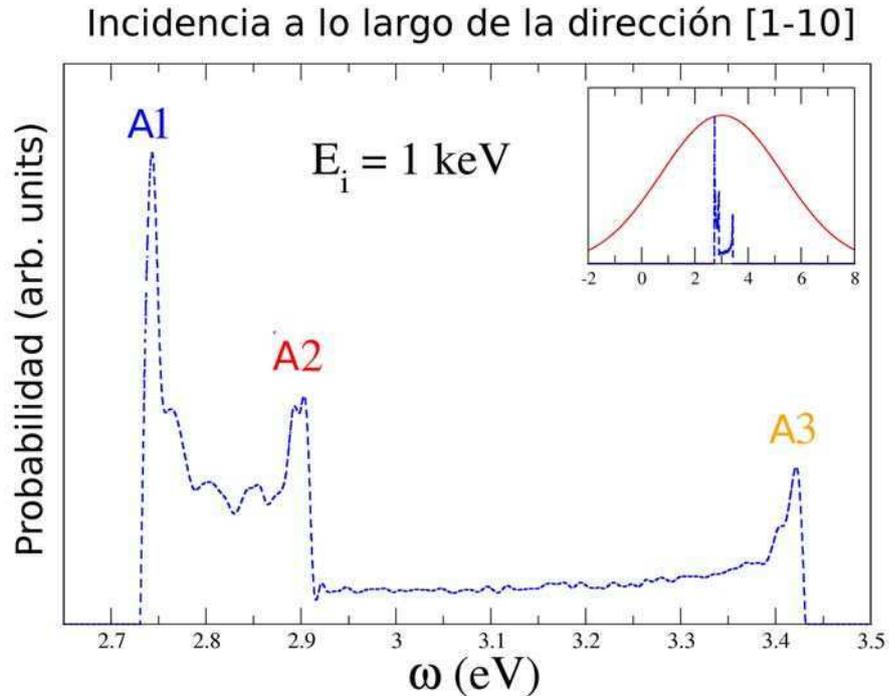
Por consiguiente, hemos encontrado que la dependencia de la pérdida de energía con el tipo de trayectoria es responsable de la formación de estructuras de múltiples picos en las distribuciones *primarias*, y este resultado podría ser usado para medir la corrugación eficaz de la densidad electrónica superficial. Sin embargo, la determinación experimental de dichos espectros *primarios* requeriría de una resolución energética menor que 1 eV, la cual está aún lejos de ser alcanzada con las presentes capacidades técnicas de detección.

### 6.2.1.2. Espectros de pérdida de energía *observados*

Como discutido en la Sec. 6.2.1, cuando se incluyen en los cálculos las condiciones experimentales iniciales, a través de la convolución de la distribución *primaria* con el perfil de energía del haz incidente [115], las estructuras del espectro *primario* desaparecen totalmente y el espectro de pérdida de energía *observado* presenta un comportamiento suave, como se muestra en el recuadro de la Fig. 6.8. Notemos que el mismo espectro fue también derivado mediante la introducción en nuestros cálculos de una distribución inicial de energías de impacto  $E_i$  reproduciendo el perfil experimental del haz incidente. Esto demuestra que la forma de la distribución de pérdida de energía *primaria* no se ve afectada por la variación experimental típica de la energía de impacto.

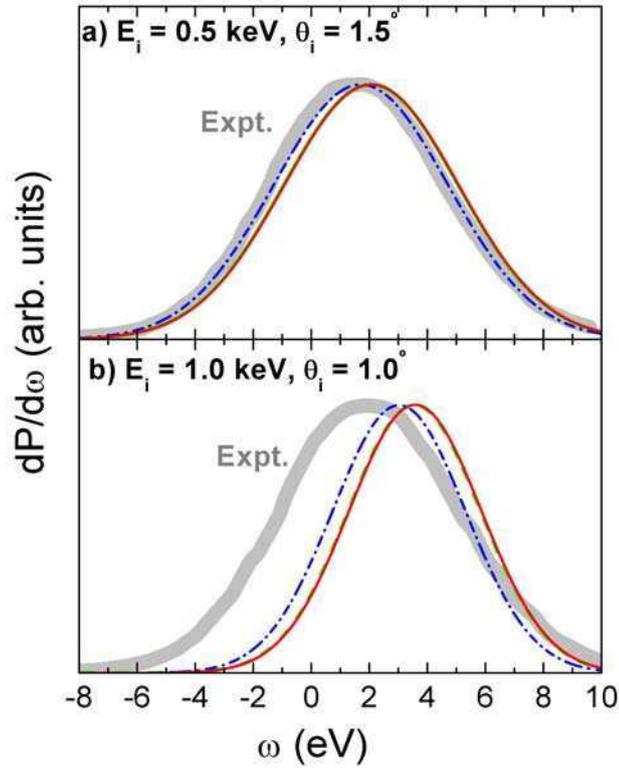
Con el objetivo de investigar la influencia de la dirección de incidencia sobre los espectros de pérdida de energía *observados*, en la Fig. 6.9 se muestran juntas distribuciones de energía perdida para incidencia a lo largo de diferentes canales -  $[1\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}2]$  y  $[001]$  - considerando dos condiciones iniciales distintas: (a)  $E_i = 0.5$  keV,  $\theta_i = 1.5^\circ$  (i.e.,  $E_{i\perp} = 0.34$  eV) y (b)  $E_i = 1$  keV,  $\theta_i = 1.0^\circ$  (i.e.,  $E_{i\perp} = 0.30$  eV), para las que existen datos experimentales disponibles [3, 35, 111].

Para el caso de la Fig. 6.9 (a), correspondiente a  $E_i = 0.5$  keV, encontramos que los datos experimentales son apropiadamente reproducidos por la simulación teórica. Sin embargo, el acuerdo se deteriora a medida que aumenta la energía de impacto, y para  $E_i = 1$  keV (Fig. 6.9 (b)) la posición del máximo de la distribución de pérdida de



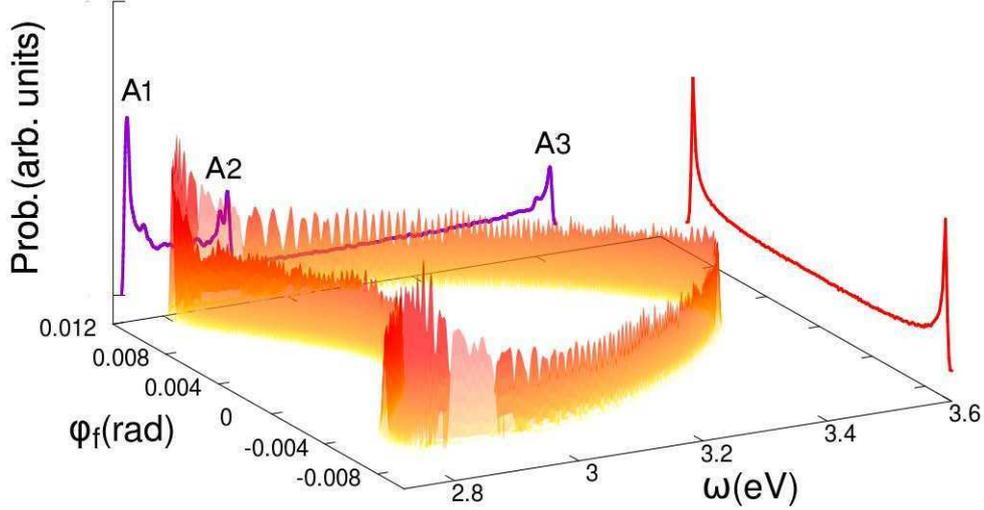
**Figura 6.8:** Espectro de pérdida de energía, en función de la energía perdida  $\omega$ , para átomos de  $^3\text{He}$  que inciden sobre una superficie de  $\text{Ag}(110)$  a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$ . La energía y el ángulo de incidencia son  $E_i = 1.0 \text{ keV}$  y  $\theta_i = 1.0^\circ$ , respectivamente. Línea discontinua azul, probabilidad diferencial  $dP^{(inel)}/d\omega$  para un haz incidente mono-energético (espectro *primario*); recuadro: línea continua roja, probabilidad diferencial incluyendo la dispersión de energía del haz experimental incidente

energía es mayor que la experimental. Notemos que si bien las distribuciones *primarias* de la Fig. 6.5 presentan formas completamente diferentes para los distintos canales cristalográficos, para incidencia a lo largo de las direcciones  $[1\bar{1}2]$  y  $[001]$  la convolución de las respectivas distribuciones *primarias* da origen a espectros de pérdida de energía similares, con una pérdida media de energía ligeramente mayor a la correspondiente a la dirección  $[1\bar{1}0]$ , como se observa en la Fig. 6.9. Este último resultado es a primera vista inesperado porque la densidad electrónica media sondeada por los átomos de helio que se mueven a lo largo de las filas atómicas del canal  $[1\bar{1}0]$  es mayor que la monitoreada a lo largo de cualquiera de los otros dos canales (Ver Fig. 6.4). Sin embargo, como los proyectiles que inciden en las direcciones  $[1\bar{1}2]$  o  $[001]$  sufren una menor fricción al inicio de la trayectoria que los que impactan en la dirección  $[1\bar{1}0]$ ,



**Figura 6.9:** Distribución de pérdida de energía, en función de la energía perdida  $\omega$ , para átomos de He que inciden sobre una superficie de Ag(110). Las condiciones de incidencia son: (a)  $E_i = 0.5$  keV y  $\theta_i = 1.5^\circ$ , y (b)  $E_i = 1$  keV y  $\theta_i = 1^\circ$ . Línea sólida roja, discontinua verde, y discontinua-punto azul, probabilidad diferencial  $dP^{(inel)}/d\omega$ , convolucionada para incluir la dispersión experimental del haz incidente, para impacto a lo largo de las direcciones  $[1\bar{1}2]$ ,  $[001]$ , y  $[1\bar{1}0]$ , respectivamente; línea continua gris, datos experimentales extraídos de Refs. [3, 35, 111].

dichos proyectiles pueden acercarse más a la superficie, perdiendo de este modo más energía a lo largo de toda su trayectoria. Este complejo balance entre los efectos producidos por la distancia de máximo acercamiento a la superficie y la pérdida de energía a lo largo del camino se pone también en evidencia en los valores de energía perdida media  $\langle\omega\rangle$  para las diferentes energías perpendiculares, como se mostrará en la Fig. 6.14.



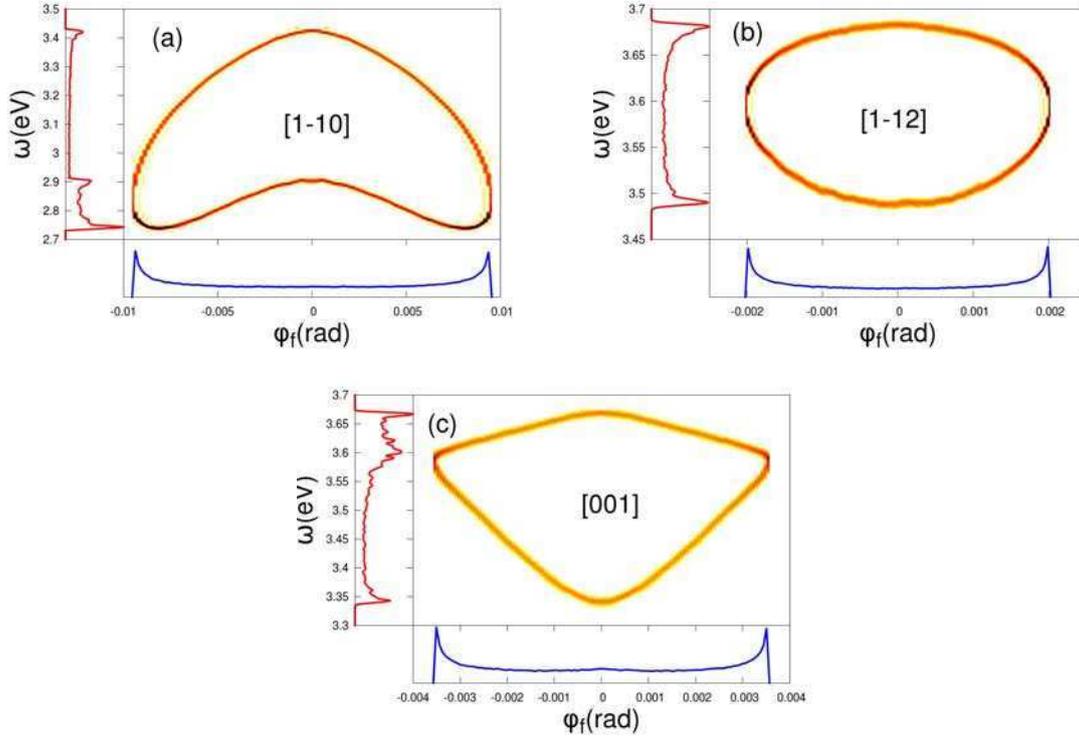
**Figura 6.10:** Distribución bidimensional de los proyectiles dispersados, en función del ángulo azimutal final  $\varphi_f$  y la energía perdida  $\omega$ , para átomos de  ${}^3\text{He}$  incidiendo sobre  $\text{Ag}(110)$  a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$  con  $E_i = 1$  keV y  $\theta_i = 1^\circ$ . Las distribuciones integradas, tanto en ángulo como en pérdida de energía, también se muestran en la figura.

### 6.2.2. Distribuciones doblemente diferenciales en ángulo y en energía perdida

En relación con la distribución angular de átomos de He dispersados inelásticamente desde una superficie de plata por incidencia rasante a lo largo de una dirección con bajo índice cristalográfico, al igual que en el caso de la dispersión elástica [45, 94], se encontró que las energías inicial y final asociadas con el movimiento en el plano perpendicular al canal cristalográfico son muy similares. Es decir, el momento final del proyectil  $\mathbf{K}_f$  cumple casi estrictamente la siguiente relación:

$$\varphi_f^2 + \theta_f^2 \simeq \theta_i^2 (E_i/E_f), \quad (6.3)$$

donde, por tratarse de procesos inelásticos de pérdida de energía, vale  $E_i > E_f$ . Por lo tanto, la distribución angular presenta la forma usual de “banana” característica de los procesos de canalización axial [116], con ángulos finales situados sobre un anillo



**Figura 6.11:** Distribuciones bidimensionales en ángulo y en pérdida de energía, en función de ángulo azimutal final  $\varphi_f$  y la energía perdida  $\omega$ , para átomos de He incidiendo sobre Ag(110) con una energía de 1 keV y con  $\theta_i = 1^\circ$ . Se consideran tres direcciones de incidencia diferentes: (a)  $[1\bar{1}0]$ , (b)  $[1\bar{1}2]$ , y (c)  $[001]$ . Espectros integrados en ángulo y en pérdida de energía también se muestran en la figura.

de radio  $\theta_i(E_i/E_f)^{1/2}$ . Este comportamiento está relacionado con el hecho de que en el modelo LDFA utilizado en esta tesis, la fuerza de fricción actúa a lo largo de la dirección de la velocidad. Por lo tanto, la pérdida de energía afecta principalmente a la componente del momento del proyectil a lo largo del canal de incidencia, tal como se propone en la Ref. [34], mientras que la energía asociada al movimiento transversal se mantiene prácticamente constante.

En la Fig. 6.10 graficamos la probabilidad doblemente diferencial  $dP^{(inel)}/d\omega d\varphi_f$ , en función de la pérdida de energía  $\omega$  y el ángulo azimutal  $\varphi_f$ , para incidencia en la dirección  $[1\bar{1}0]$  con  $E_i = 1$  keV y  $\theta_i = 1.0^\circ$  (corresponde al caso de la Fig. 6.8). Esta distribución bidimensional - resuelta en ángulo azimutal y en energía perdida - muestra una estructura de doble pico en la distribución de pérdida de energía para la mayoría de los ángulos, similar a la reportada en la Ref. [114]. A partir de la figura es

evidente que el pico  $A_1$  de la distribución de pérdida de energía *primaria* se relaciona con los ángulos *rainbow* clásicos, los que corresponden a los ángulos  $\varphi_f$  más externos del espectro, mientras que los otros dos picos -  $A_2$  y  $A_3$  - proceden de una región angular diferente y no se ven afectados por la dispersión *rainbow*.

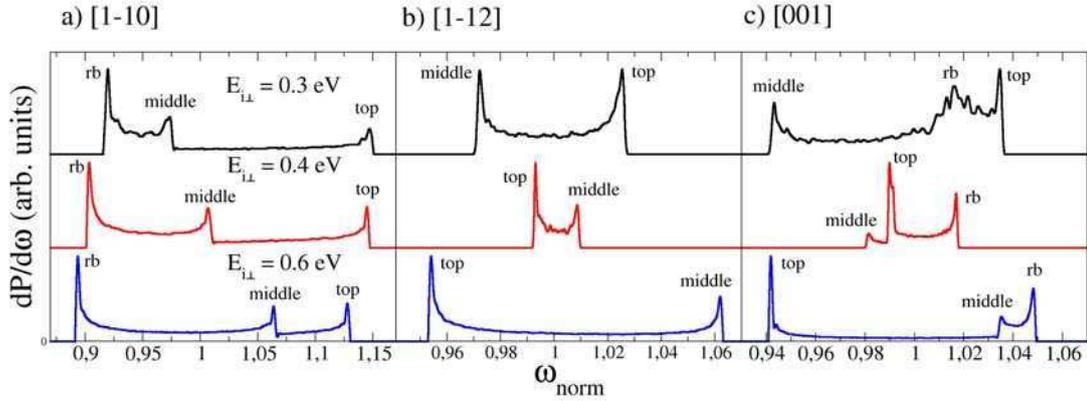
La forma de las distribuciones bidimensionales  $dP^{(inel)}/d\omega d\varphi_f$  varía fuertemente con la dirección de incidencia, como se muestra en la Fig. 6.11 para las condiciones iniciales de la Fig. 6.5. De la figura se observa que sólo las distribuciones de pérdida de energía *primarias* correspondientes a los canales  $[1\bar{1}0]$  y  $[001]$  presentan máximos asociados con la dispersión *rainbow*, mientras que para incidencia en la dirección  $[1\bar{1}2]$  solamente los máximos correspondientes a trayectorias sobre y en el medio de las filas de átomos superficiales están presentes en el espectro de pérdida de energía.

Por otra parte, mientras que los espectros *primarios* de pérdida de energía brindan información acerca de las trayectorias de los proyectiles dispersados, y por consiguiente, acerca de la densidad electrónica superficial a lo largo de dichas trayectorias, las posiciones angulares de los máximos *rainbow* son sensibles a la corrugación de la PES en el plano perpendicular al canal de incidencia [117, 118, 119, 120]. Por lo tanto, de la investigación desarrollada en esta línea se concluye que experimentos en coincidencia, con mediciones simultáneas de las distribuciones angulares y la pérdida de energía de los proyectiles, con una muy alta resolución energética, podrían en el futuro proporcionar información valiosa y completa sobre la interacción átomo-superficie en el rango de energías considerado.

### 6.2.3. Dependencia de la pérdida energía con la energía de impacto perpendicular

Al igual que lo observado en el caso de colisión elástica, los procesos inelásticos se hallan de alguna manera gobernados por la energía de impacto asociada con el movimiento perpendicular a la superficie,  $E_{i\perp} = E_i \sin^2 \theta_i$ . Por lo tanto, en la Fig. 6.12 mostramos las distribuciones *primarias* de pérdida de energía para átomos de He incidiendo con  $E_i = 1$  keV y diferentes energías perpendiculares, como función de la energía perdida normalizada,  $\omega_{norm} = \omega / \langle \omega \rangle$ , donde  $\langle \omega \rangle$  denota la de energía perdida media, definida como:

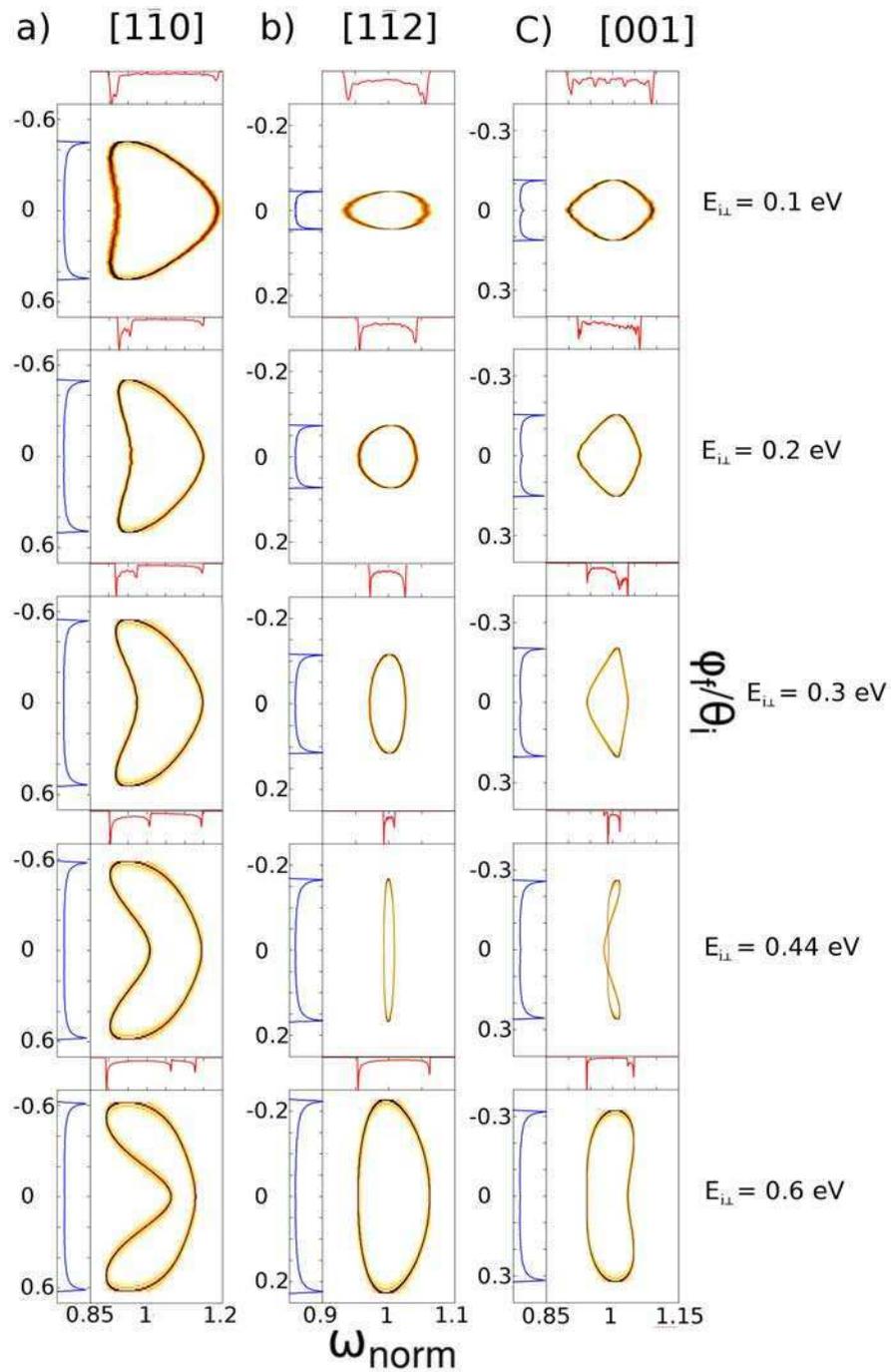
$$\langle \omega \rangle = \frac{\int \omega \frac{dP^{(inel)}}{d\omega} d\omega}{\int \frac{dP^{(inel)}}{d\omega} d\omega}. \quad (6.4)$$



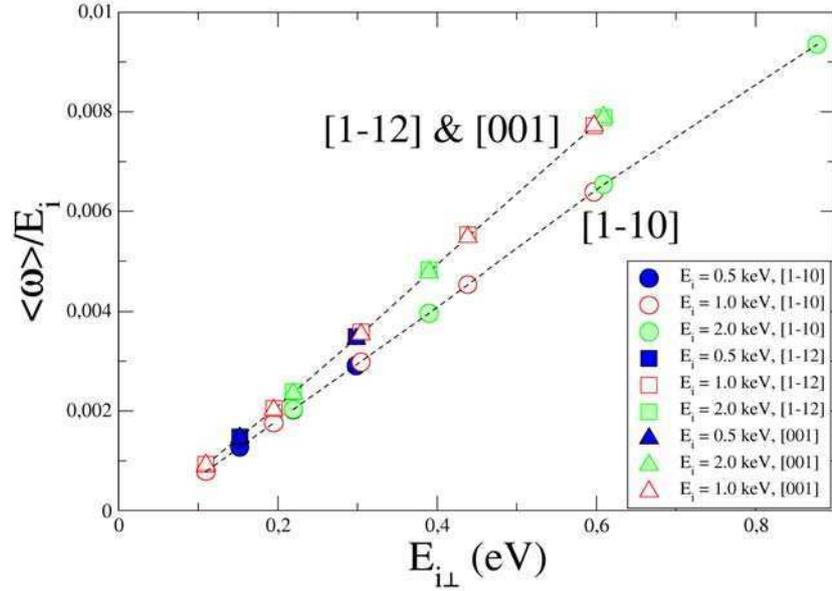
**Figura 6.12:** Espectros de pérdida de energía, en función de la pérdida de energía normalizada,  $\omega_{norm} = \omega/\langle\omega\rangle$ , para átomos de He incidiendo con  $E_i = 1$  keV sobre una superficie de Ag(110) a lo largo de tres canales diferentes: (a)  $[1\bar{1}0]$ , (b)  $[1\bar{1}2]$ , y (c)  $[001]$ . Línea sólida negra, distribuciones de energía pérdida para  $E_{i\perp} = 0.3$  eV (es decir,  $\theta_i = 1.0^\circ$ ); línea sólida roja, para  $E_{i\perp} = 0.4$  eV (es decir,  $\theta_i = 1.2^\circ$ ); y línea sólida azul, para  $E_{i\perp} = 0.6$  eV (es decir,  $\theta_i = 1.4^\circ$ ). Etiquetas “rb”, “top”, y “middle” identifican los picos asociados con las trayectorias que contribuyen al ángulo *rainbow* o que yacen sobre o en el medio de las filas atómicas externas, respectivamente.

En la Fig. 6.12 hemos denominado como *top*, *middle* y *rb* los picos asociados con las trayectorias que se extienden paralelas al canal, sobre la fila de átomos superficiales que forman el canal o en el punto medio del canal, o las que sufren la mayor dispersión azimutal correspondiente a la dispersión *rainbow*, respectivamente. Como se observa de la figura, las posiciones relativas de los picos de los espectros *primarios* cambian con la energía perpendicular, y dicho desplazamiento es más notorio para las direcciones  $[1\bar{1}2]$  y  $[001]$ , las cuales presentan una mayor corrugación de la densidad electrónica a lo largo del canal. Mientras que para la dirección  $[1\bar{1}0]$ , el tipo de trayectorias que contribuyen a cada pico no varía con  $E_{i\perp}$  en el rango energético estudiado, para las otras dos direcciones, las trayectorias indicadas como *top* y *middle* contribuyen a la región de bajos o altos valores de energía perdida  $\omega$  dependiendo del valor de la energía de impacto perpendicular. Este hecho está relacionado nuevamente a la fuerte corrugación de la densidad electrónica a lo largo de estos canales.

Un entendimiento más cabal y completo de la dependencia de los espectros de pérdida de energía con la energía perpendicular  $E_{i\perp}$  puede obtenerse a partir de las distribuciones bidimensionales -resueltas en el ángulo azimutal normalizado con respecto al ángulo de incidencia  $\varphi_f/\theta_i$  y en la pérdida de energía normalizada  $\omega_{norm}$  - para diferentes valores de  $E_{i\perp}$ . Estas distribuciones, que describen una curva cerrada



**Figura 6.13:** Distribuciones bidimensionales - resueltas en el ángulo azimutal normalizado con respecto al ángulo de incidencia  $\varphi_f/\theta_i$  y en la pérdida de energía normalizada  $\omega_{norm}$  - para diferentes valores de  $E_{i\perp}$  e incidencia a lo largo de las direcciones: (a)  $[1\bar{1}0]$ , (b)  $[1\bar{1}2]$  y (c)  $[001]$ .



**Figura 6.14:** Energía perdida media normalizada,  $\langle \omega \rangle / E_i$ , en función de la energía perpendicular  $E_{i\perp}$ , para diferentes energías de incidencia y canales. Notación: círculos, cuadrados y triángulos, resultados para incidencia a lo largo de los canales  $[1\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}2]$ ,  $[001]$ , respectivamente. Energías de incidencia de acuerdo con la siguiente notación: símbolos azules completos, para  $E_i = 0.5$  keV; símbolos vacíos rojos, para  $E_i = 1.0$  keV; símbolos cruzados verdes, para  $E_i = 2.0$  keV. Las líneas discontinuas negras sirven de guía.

y simétrica respecto a la dirección de incidencia ( $\varphi_f = 0$ ), son presentadas en la Fig. 6.13 para diferentes valores de  $\theta_i$  ( $\theta_i = 0.4^\circ, 0.6^\circ, 0.8^\circ, 1.0^\circ, 1.2^\circ$ ), es decir, para distintos valores de energía perpendicular ( $E_{i\perp} = 0.1$  eV, 0.2 eV, 0.3 eV, 0.44 eV, 0.6 eV), considerando tres direcciones de incidencia: (a)  $[1\bar{1}0]$ , (b)  $[1\bar{1}2]$  y (c)  $[001]$ . De la figura se observa claramente como se altera la forma de la distribución bidimensional con la energía perpendicular, en concordancia con la variación de la densidad electrónica sondeada por el proyectil.

Una de las ventajas de estas gráficas es que se puede determinar con facilidad cuales son los picos relacionados con la dispersión *rainbow*, además de que una vez conocida la relación de cada pico con algún tipo de trayectoria, se puede seguir el cambio en la posición de los picos con la variación de  $E_{i\perp}$ . En el caso (a) (canal  $[1\bar{1}0]$ ) la disposición de los picos *rb*, *middle*, *top* se mantiene en el mismo orden en función de  $\omega_{norm}$ , mientras en el caso (b) (canal  $[1\bar{1}2]$ ) se produce un intercambio en

la disposición de los picos *middle* y *top* para energías perpendiculares entre 0.3 eV y 0.4 eV. Similarmente, para el caso (c) (canal [001]) se produce un cambio en la disposición de los picos a medida que varía la energía perpendicular.

Para una dada dirección de incidencia, la pérdida de energía media,  $\langle \omega \rangle$  (Ec. (6.4)), normalizada con la energía de impacto  $E_i$ , muestra un comportamiento lineal en función de la energía perpendicular  $E_{i\perp}$ , como se observa en la Fig. 6.14. En todos los casos, los valores de energía perdida media para los canales [112] y [001] son similares, siendo más altos que los correspondientes al canal [110], como también se discutió la Sec. 6.2.1.2.

#### 6.2.4. Contribución de los procesos inelásticos a los patrones de GIFAD

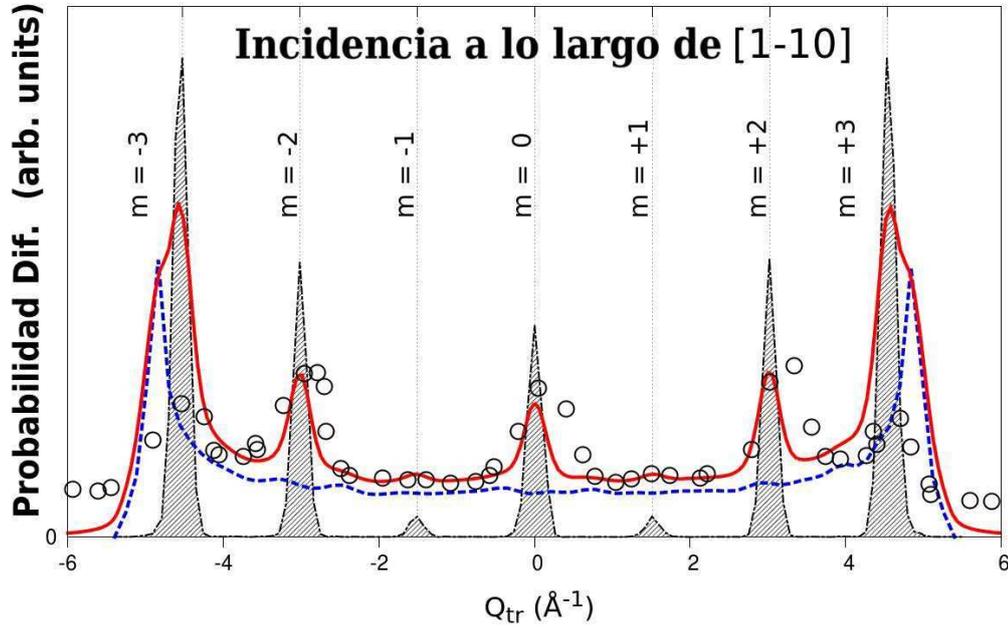
Finalmente, para investigar la contribución de los procesos inelásticos en los patrones de GIFAD, en esta sección nos concentraremos en la dispersión a lo largo de la dirección [110], pues debido a la fuerte corrugación del potencial superficial en el plano transversal al canal, esta dirección presenta interesantes patrones de difracción (ver Fig. 5.1).

En la Fig. 6.15 graficamos la distribución de momento transferido  $dP/dQ_{tr}$ , en función del momento transferido transversal  $Q_{tr} = K_f \cos \theta_f \sin \varphi_f$ , para átomos de  $^3\text{He}$  incidiendo a lo largo de la dirección [110] con  $E_i = 0.5$  keV. Ambas distribuciones -inelástica y elástica - se muestran en la figura. La distribución de momento transversal originada por procesos inelásticos,  $dP^{(inel)}/dQ_{tr}$ , es derivada a partir de  $dP^{(inel)}/dE_f d\Omega_f$  como:

$$\frac{dP^{(inel)}}{dQ_{tr}} = \int dE_f \int d\theta_f \frac{\cos \theta_f}{\sqrt{K_{fs}^2 - Q_{tr}^2}} \frac{dP^{(inel)}}{dE_f d\Omega_f}, \quad (6.5)$$

donde  $K_{fs} = K_f \cos \theta_f$  es la componente del momento final paralelo al plano superficial. Mientras que la distribución elástica  $dP^{(el)}/dQ_{tr}$  es evaluada con la aproximación SE a partir de la Ec. (5.6). Notemos que en ambos cálculos, elástico e inelástico, se utilizó el mismo potencial superficial DFT, detallado en el Apéndice C.

La distribución del momento transversal correspondiente al proceso elástico presenta varios máximos ubicados en las posiciones de Bragg, dadas por la Ec. (5.11), tal como mostrado en la Fig. 6.15. Como discutido en la Sec. 5.2.2, este patrón de difracción elástico es producido por la interferencia cuántica de amplitudes de



**Figura 6.15:** Distribución de momento, en función del momento transferido transversal  $Q_{tr}$ , para átomos de  ${}^3\text{He}$  que inciden sobre  $\text{Ag}(110)$  a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$ . La energía y el ángulo de incidencia son  $E_i = 0.5$  keV y  $\theta_i = 0.75^\circ$ , respectivamente. Línea sólida roja, probabilidad total obtenida mediante la adición de las contribuciones elásticas e inelásticas, como se explica en el texto; línea discontinua azul, contribución inelástica  $dP^{(inel)}/dQ_{tr}$  evaluada a partir de la Ec. (6.5); línea discontinua negra (curva sombreada), contribución elástica  $dP^{(el)}/dQ_{tr}$  evaluada con el modelo SE; círculos vacíos, datos experimentales de Ref. [3]. Las líneas de trazos verticales muestran las posiciones de los picos de Bragg.

transición coherentes correspondientes a diferentes trayectorias clásicas, donde las intensidades de los diferentes ordenes de Bragg son moduladas por el factor de forma asociado con la difracción en la celda unidad.

En cambio, la probabilidad de dispersión inelástica está asociada con diferentes excitaciones electrón-hueco, las cuales son consideradas como procesos incoherentes. Por consiguiente,  $dP^{(inel)}/dQ_{tr}$  presenta un comportamiento casi constante, con sólo dos máximos ubicados en los valores extremos de  $Q_{tr}$ , los cuales están relacionados con la dispersión *rainbow* clásica, como se desprende de la Fig. 6.10.

A partir de las distribuciones elástica e inelástica, la distribución de momento

transversal total,  $dP/dQ_{tr}$ , se obtiene como:

$$\frac{dP}{dQ_{tr}} = f \frac{dP^{(el)}}{dQ_{tr}} + (1 - f) \frac{dP^{(inel)}}{dQ_{tr}}, \quad (6.6)$$

donde  $f$  es un factor de escala derivado a partir del ajuste de los datos experimentales. Para este caso se encontró que el mejor ajuste del experimento se obtiene para un valor  $f = 0.25$ . La distribución de momento transversal obtenida a partir de la Ec. (6.6) es mostrada en la Fig. 6.15 (con línea roja continua), después de convolucionar la suma con una función de Lorentz, como en la Sec. 5.2.3.

En la Fig. 6.15 los resultados teóricos muestran una buena concordancia con el experimento en todo el rango de valores del momento transversal, con excepción de los máximos externos, que corresponden a  $m = \pm 3$ , cuyas intensidades son sobreestimadas por la curva teórica. Sin embargo, esta deficiencia no influye en la distribución de momento transversal para valores de  $m$  menores. Por otra parte, a partir de la determinación del factor de escaleo  $f$  se deduce que la contribución inelástica representa alrededor del 75 % de la distribución total de momento, siendo mayor que la estimada en la Ref. [3]. Sin embargo, a pesar de esta alta contribución inelástica, las intensidades relativas de los picos elásticos de Bragg para  $m = 0, \pm 1$ , y  $\pm 2$ , las cuales son extremadamente sensibles a la forma de la PES en el plano perpendicular al canal, se mantienen prácticamente inalteradas cuando se añade la probabilidad de dispersión inelástica, proporcionando así un buen parámetro para determinar la corrugación del potencial superficial.

### 6.3. Conclusiones

En este capítulo hemos investigado la contribución inelástica a los patrones de GIFAD correspondientes a átomos de He dispersados desde una superficie de Ag(110). Para ello se estudió la energía perdida por los átomos de helio después chocar rasantemente con la superficie de plata a lo largo de direcciones con bajos índices cristalográficos, utilizando un formalismo semi-clásico que incorpora una fuerza de fricción en las ecuaciones de la dinámica clásica.

Para los diferentes canales de incidencia se encontró que las distribuciones de pérdida de energía correspondientes a haces de átomos mono-energéticos, denominadas aquí distribuciones *primarias*, presentan varios máximos agudos, los cuales están relacionados con las diferentes trayectorias del proyectil que sondan

distintas regiones de la densidad electrónica del metal. Por lo tanto, las distribuciones *primarias* podrían convertirse en una herramienta realmente útil para estudiar la corrugación de la densidad electrónica superficial. Sin embargo, su determinación experimental requeriría un nivel de detección aún no alcanzado, y las estructuras de las distribuciones *primarias* desaparecen por completo cuando se considera la dispersión energética de los haces experimentales actuales. Los espectros de pérdida de energía obtenidos incorporando la dispersión experimental del haz incidente presentan una forma suave con un único máximo, cuya posición está en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles [3, 35].

Por otra parte, se encontró que la distribución momento transversal originada por los procesos electrónicos inelásticos contribuye a los patrones de GIFAD con un fondo prácticamente constante, excepto alrededor de los valores de momento extremos (máximo y mínimo, respectivamente), en donde aparecen agudos picos relacionados con la dispersión *rainbow* clásica. Un resultado importante de nuestros cálculos es que las excitaciones electrónicas incoherentes no afectan a las intensidades relativas de los máximos de difracción internos, a pesar de que su contribución total a la distribución de momento transversal se estima que alcanza cerca del 75% para incidencia a lo largo del canal  $[1\bar{1}0]$ . Mediante la adición de las distribuciones de momento inelástica y elástica, esta última evaluada con la aproximación SE, se obtiene un buen acuerdo con el espectro experimental.

# Conclusiones Generales

En esta tesis se han investigado el potencial de interacción y la estructura de bandas electrónica de superficies metálicas utilizando como método de diagnóstico las colisiones rasantes tanto de campos electromagnéticos ultra-cortos como de átomos neutros con altas energías de impacto.

La primera parte de la tesis abarcó el estudio de las superficies metálicas a través de su interacción con campos electromagnéticos ultra-cortos. Para ello hemos introducido la aproximación BSB-V, la cual nos permitió investigar la fotoemisión de electrones desde la banda de valencia de superficies metálicas y analizar su dependencia con la estructura de bandas del metal. El método BSB-V incluye una representación realista de la interacción con la superficie, la cual incorpora información sobre la estructura de bandas electrónica del metal, tal como el *gap* de energía y estados imagen y superficiales. La aproximación BSB-V se aplicó para evaluar las distribuciones electrónicas doble diferenciales – en ángulo y en energía - producidas por incidencia rasante de pulsos láser sobre superficies de aluminio, berilio y magnesio. La fiabilidad del método propuesto se verificó mediante la comparación de los resultados BSB-V con valores derivados a partir de la solución numérica de la correspondiente TDSE, encontrándose un muy buen acuerdo. Al contrastar las predicciones BSB-V con espectros de fotoemisión obtenidos a partir de una simple descripción de la superficie, dada por el modelo de *Jellium* superficial, llegamos a la conclusión de que los efectos de la estructura de bandas desempeñan un papel menor en los espectro de emisión desde la banda de valencia del aluminio, pero sin embargo se vuelven extremadamente importantes para la emisión desde una superficie de berilio.

Se investigó también la influencia de la orientación cristalográfica de la superficie y del potencial superficial inducido, determinándose las características de los pulsos láser para las cuales esta última contribución resulta esencial. Por último, el modelo BSB-V fue aplicado para investigar la emisión electrónica desde Mg(0001) por pulsos

de dos colores - XUV+NIR - donde se encontró que la contribución del potencial inducido resulta crucial para explicar el corrimiento energético de los espectros electrónicos en AS. Aunque la concordancia encontrada con el experimento [2] es sólo cualitativa, representa un importante primer paso en el entendimiento de los mecanismos físicos involucrados.

En la segunda parte de la tesis se encaró el estudio del fenómeno de GIFAD para átomos de He rápidos impactando rasantemente sobre una superficie de Ag(110), con el fin de probar un potencial superficial *ab-initio* derivado a partir del formalismo DFT. Para este sistema de colisión se obtuvieron las distribuciones de momento de los proyectiles dispersados a lo largo de direcciones con bajo índice cristalográfico utilizando la aproximación SE. Dicho método teórico tiene en cuenta la interferencia cuántica producida por átomos que siguen diferentes caminos pero finalizan dispersados con el mismo momento final, lo que da origen a dos tipos de efectos: difracción de Bragg y *rainbows* supernumerarios. A partir de la comparación de los espectros teóricos para diferentes canales de incidencia con datos experimentales, se concluyó que el potencial superficial *ab-initio* DFT utilizado proporciona una descripción adecuada de la interacción He-Ag(110) para energías perpendiculares en el rango de los cientos de meVs.

Asimismo, se investigó la influencia del proceso de pérdida de energía sobre los patrones de GIFAD para el sistema He/Ag(110), ya que por tratarse de una superficie metálica, sin umbral energético para las transiciones electrónicas, se esperaba una importante contribución de los procesos decoherentes disipativos. La distribución de los átomos de He dispersados inelásticamente desde la superficie fue evaluada por medio de un formalismo semi-clásico que incorpora una fuerza de fricción, dependiente de la densidad electrónica censada por el átomo, en las ecuaciones dinámicas clásicas. Este modelo es especialmente adecuado para determinar la dependencia de la pérdida de energía con la trayectoria del proyectil y fue aplicado para investigar la distribución de pérdida de energía como función de ambos, la energía perdida y el ángulo de dispersión azimutal. Para direcciones con bajo índice cristalográfico se encontró que la distribución de pérdida de energía correspondiente a una dada velocidad de incidencia exhibe múltiples máximos agudos, los cuales están relacionados con trayectorias que monitorean diferentes regiones de la interacción superficial. Estas estructuras de la distribución de energía perdida podrían llegar a ser empleadas para estudiar la corrugación de la densidad electrónica superficial. Sin embargo, ellas desaparecen

por completo cuando se considera la dispersión energética de los actuales haces incidentes experimentales [3]. En este caso, los espectros de pérdida de energía dan como resultado distribuciones con un comportamiento suave con un único máximo, en concordancia con los espectros experimentales disponibles. Por consiguiente, experimentos con una mayor resolución energética serían de utilidad para esclarecer los hallazgos de la presente investigación.

Por otra parte, el presente trabajo sugiere que la contribución debida a los procesos electrónicos inelásticos da origen a un fondo prácticamente constante en la zona interna de los patrones de GIFAD, lo que permite seguir utilizando las intensidades relativas de los picos de Bragg internos para testear la interacción superficial.

Finalmente, debemos remarcar que la investigación desarrollada en esta tesis contribuye significativamente a la comprensión de las interacciones rápidas con superficies, aunque más trabajo en ambas líneas - con átomos y fotones - sería deseable.



# Apéndice A

## Factor de forma BSB-V

En este apéndice se muestra resumidamente la expresión analítica del llamado factor de forma unidimensional, definido por la Ec. (3.14), el cual es utilizado dentro de la aproximación BSB-V, introducida en la Sec. 3.1.

Reemplazando en la Ec. (3.14) la expresión de función de onda  $\phi_n(r_z)$ , dada por la Ec. (3.3), y reordenando los factores, el factor de forma unidimensional puede expresarse como:

$$R_{if}(t) = \frac{e^{\frac{i2\pi\alpha(t)}{L}}}{L} \sum_{j_2=-N}^N \sum_{j_1=-N}^N a_{n_f}(j_2)a_{n_i}(j_1)e^{-iQ_{j_2j_1}d_s} Jint(t), \quad (\text{A.1})$$

donde

$$Jint(t) = \int_{R_a}^{R_b} dr_z r_z \exp[-ir_z(Q_{j_2j_1} + A^-(t)) + r_z\Theta(-r_z)/(2\lambda_f)], \quad (\text{A.2})$$

con  $Q_{j_2j_1} = 2\pi(j_2 - j_1)/L$ . Aunque teóricamente los límites de integración se extienden hasta infinito, en la práctica se hallan restringidos por el tamaño de la super-celda de longitud  $L$ , y dado que el factor correspondiente a la amplitud *quiver* altera los límites de la función de onda, estos se definen como:

$$\text{Si } \alpha^-(t) > 0 \text{ entonces } R_a = -L/2 - d_s + \alpha^-(t), \quad R_b = L/2 - d_s \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Si } \alpha^-(t) < 0 \text{ entonces } R_a = -L/2 - d_s, \quad R_b = L/2 - d_s + \alpha^-(t) \quad (\text{A.4})$$

Por lo tanto, para hallar la solución analítica de la integral en  $r_z$  involucrada en la Ec. (A.2) utilizamos la siguiente integral definida:

$$\int_{R_a}^{R_b} dr_z r_z \exp(ir_z P + r_z Q) = -\frac{[1 - e^{q+R_a}(1 - q+R_a)]}{q_+^2} + \frac{[1 - e^{-q-R_b}(1 - q-R_b)]}{q_-^2} \quad (\text{A.5})$$

donde  $q_{\pm} = Q \pm iP$ .

## Apéndice B

# Transformada de Fourier del campo láser

El cálculo del potencial inducido originado por el pulso láser requiere de la evaluación de la transformada de Fourier del pulso, definida por la Ec. (2.48). En el caso de un pulso cuyo perfil temporal es descrito por la Ec. (3.4), es posible reescribir dicha expresión como:

$$F(t) = F_0 \left( \frac{1}{2} \sin(\omega t + \varphi) - \frac{1}{4} \sin(\omega_+ t + \varphi) - \frac{1}{4} \sin(\omega_- t + \varphi) \right), \quad (\text{B.1})$$

donde las frecuencias auxiliares quedan definidas como:

$$\omega_{\pm} = \omega \pm \frac{2\pi}{\tau}. \quad (\text{B.2})$$

Esta nueva expresión permite una más rápida evaluación de la transformada de Fourier del pulso, que se expresa como:

$$F(\omega') = 2\pi F_0 \left( \frac{1}{2} h(\omega', \omega) - \frac{1}{4} h(\omega', \omega_+) - \frac{1}{4} h(\omega', \omega_-) \right), \quad (\text{B.3})$$

donde  $h(\omega', \omega)$  es:

$$\begin{aligned} h(\omega', \omega) &= \int_0^{\tau} \sin(\omega t + \varphi) e^{-i\omega' t} dt \\ &= \frac{e^{\tau\omega'} (\omega \cos(\omega\tau + \varphi) - i\omega' \sin(\omega\tau + \varphi)) - \omega \cos(\varphi) + i\omega' \sin(\varphi)}{(\omega'^2 - \omega^2)}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

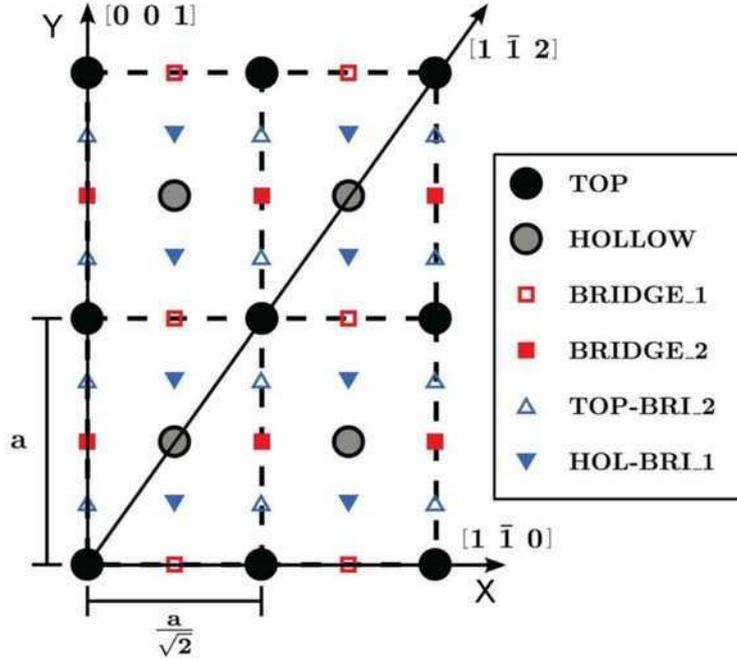


## Apéndice C

# Cálculo de potencial DFT para la interacción He-Ag(110)

La energía de interacción del átomo de He con la superficie de Ag(110) se describe con una PES tridimensional totalmente adiabática que depende de la posición atómica  $\mathbf{R}_P = (X, Y, Z)$ . La PES se construye a partir de una grilla de 252 energías *ab-initio* sobre la que se realiza una interpolación.

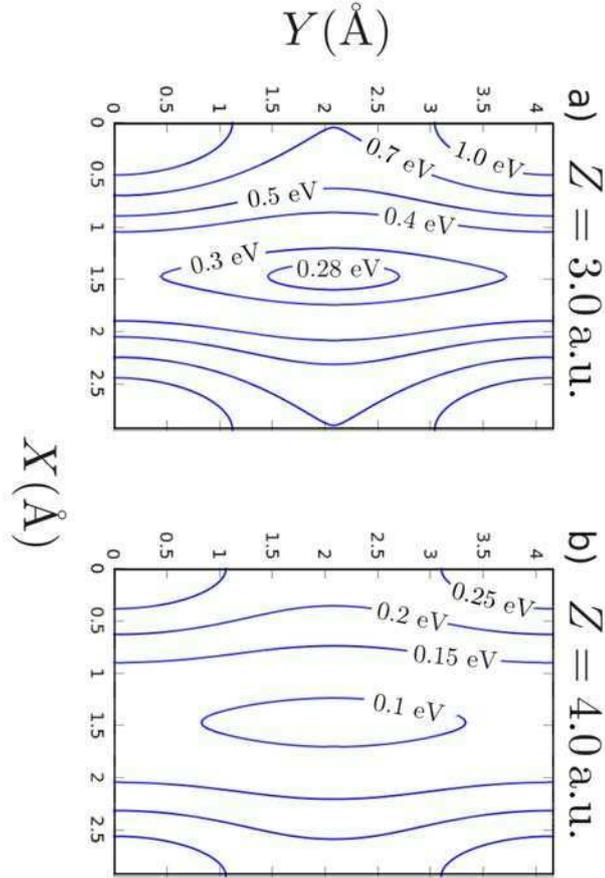
Todos los datos *ab-initio* se obtienen a partir de la teoría DFT empleando el código “QUANTUM ESPRESSO” [121], el cual usa una base de ondas planas para expandir las funciones de onda del sistema, siendo particularmente eficaz para modelar superficies metálicas. Los parámetros correspondiente al código “QUANTUM ESPRESSO” se eligen de modo que las energías *ab-initio* sean calculadas con una precisión determinada (diferencias  $< 5$  meV respecto al resultado convergido). La energía de intercambio-correlación se evalúa dentro del marco de la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), usando la funcional de energía de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [122]. La interacción electrón-núcleo se describe con pseudo-potenciales ultra-suaves [123] (en concreto, He.pbe-mt.fhi.UPF y Ag.pbe-d-rrkjus.UPF de [www.quantum-espresso.org](http://www.quantum-espresso.org)). El punto de corte de la energía en la expansión de ondas planas es 35.0 Ryd para las funciones de onda y 245.0 Ryd para la densidad de carga y el potencial; las ocupaciones parciales se determinan a través de la aproximación de ensanchamiento de Marzari-Vanderbilt [124] con  $\sigma = 001$  Ryd.; y la integración de la zona de Brillouin se realiza con una grilla del tipo Monkhorst-Pack con  $10 \times 7 \times 1$  puntos  $\mathbf{k}$  especiales, asegurando una grilla en  $\mathbf{k}$  igualmente densa en todas las direcciones. La constante de red de la Ag, obtenida



**Figura C.1:** Representación de las posiciones atómicas de la superficie de Ag(110), con  $a$  la constante de red. Los seis sitios ( $XY$ ) que se muestran en la figura corresponden a los utilizados para el cálculo de la PES. Círculos, sitios TOP y HOLLOW que corresponden a las posiciones de los átomos de la primera y segunda capa, respectivamente; cuadrados, sitios BRIDGE\_1 y BRIDGE\_2 correspondientes a los puntos medios entre los primeros y segundos vecinos atómicos de la primera capa, respectivamente; triángulos, puntos medios entre los sitios mencionados. También se indican las direcciones de incidencia de los átomos de He.

a partir de un cálculo en el sólido, es  $a = 7.865$  a.u., siendo este valor ligeramente superior al experimental (7.709 a.u.).

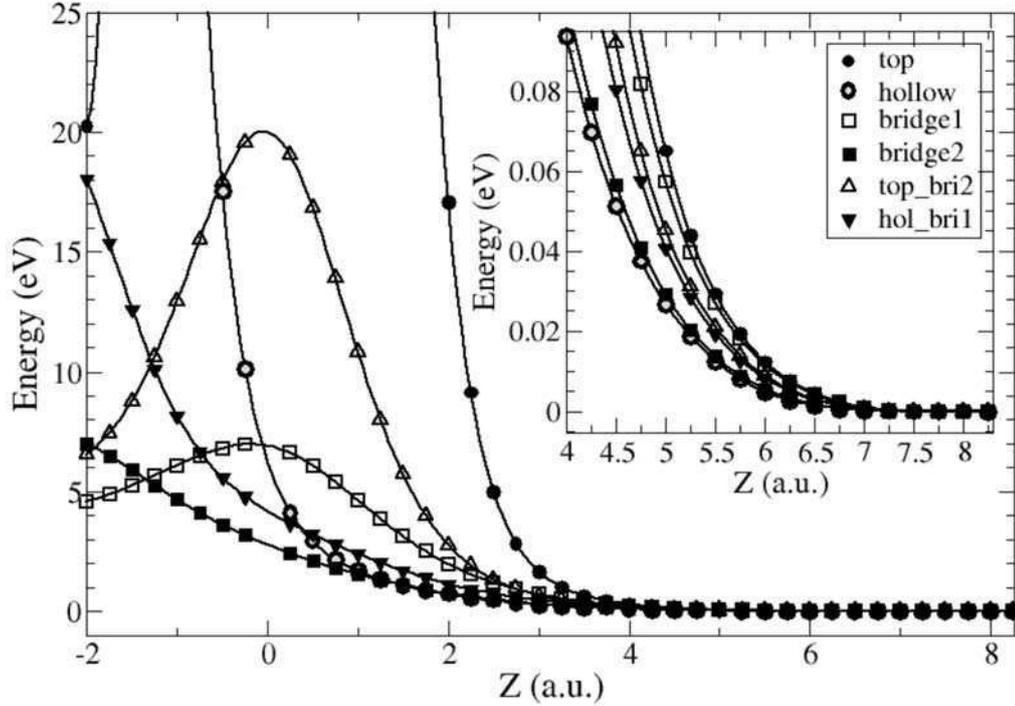
La superficie de Ag(110) se modela por medio del esquema de super-celda usando un *slab* de cuatro capas atómicas, con una celda de  $2 \times 2$  en el plano paralelo a la superficie (cobertura atómica de 0.25) y una super-celda de 25.03 a.u. de longitud a lo largo de la normal a la superficie (eje  $\hat{z}$ ). Esta última longitud garantiza que la energía para el sistema He/Ag(110), con el átomo de He a mitad de camino entre *slabs*, es independiente de  $XY$ , y por lo tanto, proporciona una representación razonable de la región asintótica. Esta configuración, en la que casi no hay interacción con la superficie, se elige como energía de referencia. Con el fin de obtener la geometría de equilibrio de la superficie, la distancia entre capas es optimizada a partir de su



**Figura C.2:** Curvas equipotenciales para la interacción entre el átomo de He y la superficie de Ag(110), en función de las coordenadas  $X$  e  $Y$  a lo largo de las direcciones  $[1\bar{1}0]$  y  $[001]$ , respectivamente. Se consideran dos distancias diferentes a la superficie : (a)  $Z = 3.0$  a.u., y (b)  $Z = 4.0$  a.u.

valor en el sólido  $d_0 = 2.781$  a.u. Las dos capas inferiores se mantienen fijas durante el proceso de relajación, que continúa hasta que la diferencia de energía entre dos iteraciones consecutivas es menor que  $10^{-4}$  a.u. y todas las componentes de todas las fuerzas son menores que  $10^{-3}$  a.u.. Con este procedimiento se obtuvieron correcciones para la distancia entre capas correspondiente a la primera y segunda capa de  $-9.14\%$  y  $+4.11\%$ , respectivamente, en concordancia con resultados experimentales [125]. Una vez relajado, el *slab* se mantiene congelado para los cálculos siguientes.

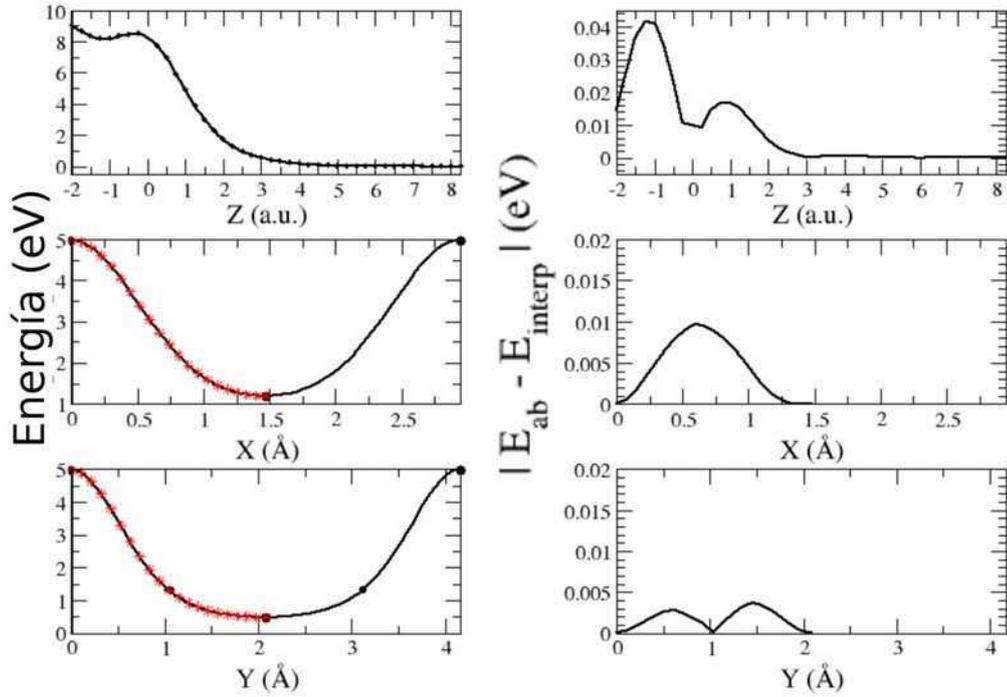
Dada la estructura electrónica de capa cerrada del átomo de He( $1s^2$ ), un cálculo de spin no polarizado es suficiente para una adecuada descripción del estado fundamental. A partir del código “QUANTUM ESPRESSO” se obtiene una grilla de



**Figura C.3:** Energía vs  $Z$ , para los seis sitios  $XY$  utilizados en la interpolación.  $Z = 0$  corresponde a la posición de la capa atómica externa de la superficie de  $\text{Ag}(110)$ . Un detalle de la región asintótica se muestra en el recuadro.

energías tridimensional compuesta de 42 puntos  $Z$  equidistantes en el rango  $-2.0 \text{ a.u.} \leq Z \leq 8.25 \text{ a.u.}$ , con  $Z = 0$  correspondiente a la capa superior de la superficie, y 6 sitios [valores  $(X, Y)$ ] uniformemente esparcidos dentro de la celda unidad, como se indica en la Fig. C.1. Una vez que se obtiene la grilla de energías con 252 puntos, se usa el procedimiento de reducción de la corrugación [126], junto con la interpolación *spline* para construir la PES a partir de los datos *ab-initio*. En las Figs. C.2 (a) y (b) mostramos las curvas equipotenciales para dos distancias diferentes a la superficie,  $Z = 3.0 \text{ a.u.}$  y  $Z = 4.0 \text{ a.u.}$ , respectivamente, correspondientes a la región característica de las distancias de máxima aproximación de los átomos de He para las condiciones de incidencia consideradas en GIFAD.

Dentro del esquema de cálculo empleado, la calidad de la interpolación se ve afectada por la densidad de la grilla, especialmente en  $XY$ . Dada la simetría y la geometría de la superficie de  $\text{Ag}(110)$ , los seis sitios  $XY$  utilizados, indicados en la



**Figura C.4:** Control de la interpolación. Círculos llenos, datos *ab-initio* utilizados en la interpolación; cruces rojas, datos *ab-initio* utilizados para probar el procedimiento de interpolación. PANEL SUPERIOR: Energía (izquierda) y la diferencia entre las energías *ab-initio* e interpolada (derecha), en función de  $Z$ , para un sitio fuera de la grilla, que se encuentra a mitad de distancia entre un sitio TOP y un sitio HOLLOW. PANEL DEL MEDIO: Energía (izquierda) y diferencia entre las energías *ab-initio* e interpolada (derecha), en función de  $X$ , para  $Z = 2.5$  a.u.  $\sim 1.3$  Å y  $Y = 0$ . PANEL INFERIOR: Energía (izquierda) y la diferencia entre las energías *ab-initio* e interpolada (derecha), en función de  $Y$ , para  $Z = 2.5$  a.u.  $\sim 1.3$  Å y  $X = 0$ .

Fig. C.1, nos permiten construir una grilla de  $3 \times 5$  puntos con una distribución aproximadamente uniforme.

La calidad de la interpolación es verificada contrastando los cálculos *ab-initio* con valores interpolados para trayectorias fuera de la grilla a lo largo de  $X$ ,  $Y$  y  $Z$ , tal como se muestra en la Fig. C.4. Al analizar esta figura hay que tener en cuenta que la región cercana a la superficie, la cual presenta mayor corrugación, es la región más difícil de interpolar. Por lo tanto, en los paneles medio e inferior hemos considerado trayectorias a lo largo de las direcciones  $[1\bar{1}0]$  y  $[001]$  para una distancia  $Z = 2.5$  a.u.  $\sim 1.3$  Å. Las diferencias observadas (columna derecha) están por debajo de los 10

meV. En cuanto a este resultado, tengamos en cuenta que en cada simulación dinámica realizada en esta tesis, la distancia de máximo acercamiento a la superficie alcanzada por los átomos de He es  $Z_{\min} \gtrsim 2.8$  a.u., donde la interpolación se comporta mejor que en la distancia mostrada. En el panel superior de la Fig. C.4 hemos considerado una trayectoria a lo largo de  $Z$  para un sitio fuera de la grilla de puntos *ab-initio*, que corresponde al punto medio entre un sitio TOP y un sitio HOLLOW. Vemos aquí que en la región de valores de  $Z$  de interés para la dinámica, las diferencias entre los resultados interpolados y los valores *ab-initio* están alrededor de unos pocos meVs.

Por último, vale la pena mencionar que el margen de convergencia de 5 meV del cálculo DFT o el error de interpolación por sí mismos no indican cuan buena es la PES. Hay otros varios factores que podrían afectar la precisión de la PES, como la periodicidad forzada del esquema de super-celda, la aproximación utilizada para incluir la energía de intercambio-correlación en el cálculo DFT, o la subestimación de las interacciones de Van der Waals. Estas son otras fuentes de error a tener en cuenta, aunque no se espera que jueguen un papel importante en el proceso bajo estudio.

# Bibliografía

- [1] A. L. Cavalieri and et al, “Attosecond spectroscopy in condensed matter,” *nat*, vol. 449, pp. 1029–1032, Oct. 2007. 7, 11, 1, 2, 4, 13, 25, 49, 50
- [2] S. Neppl, R. Ernstorfer, E. M. Bothschafter, A. L. Cavalieri, D. Menzel, J. V. Barth, F. Krausz, R. Kienberger, and P. Feulner, “Attosecond time-resolved photoemission from core and valence states of magnesium,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 087401, Aug 2012. 7, 8, 11, 12, 4, 13, 25, 49, 50, 58, 61, 64, 108
- [3] N. Bundaleski, H. Khemliche, P. Soullisse, and P. Roncin, “Grazing incidence diffraction of kev helium atoms on a ag(110) surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 177601, Oct 2008. 7, 9, 11, 13, xi, xii, 20, 67, 77, 94, 96, 104, 105, 106, 109, 132
- [4] E. Chulkov, V. Silkin, and P. Echenique, “Image potential states on lithium, copper and silver surfaces,” *Surface Science*, vol. 391, no. 1–3, pp. L1217 – L1223, 1997. 7, 11
- [5] P. Rousseau, H. Khemliche, A. G. Borisov, and P. Roncin, “Quantum scattering of fast atoms and molecules on surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 016104, Jan 2007. 2, 6, 7
- [6] A. Schüller, S. Wethekam, and H. Winter, “Diffraction of fast atomic projectiles during grazing scattering from a lif(001) surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 016103, Jan 2007. 2, 6, 7
- [7] F. Krausz and M. I. Stockman, “Attosecond metrology: from electron capture to future signal processing,” *Nat Photon*, vol. 8, pp. 205–13, March 2014. v, 3
- [8] T. H. Maiman, “Stimulated optical radiation in ruby,” *Nature*, vol. 187, pp. 493–94, August 1960. 2

- [9] S. Oleg M, “Femtolasers and high-intensity laser-matter interactions,” *Physical methods, Instruments and measurments*. 2
- [10] M. Schultze, M. Fieß, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, and V. S. Yakovlev, “Delay in photoemission,” *Science*, vol. 328, no. 5986, pp. 1658–1662, 2010. 2
- [11] A. D. Dutoi, M. Wormit, and L. S. Cederbaum, “Ultrafast charge separation driven by differential particle and hole mobilities,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 2, pp.–, 2011. 2
- [12] S. Nagele, R. Pazourek, J. Feist, K. Doblhoff-Dier, C. Lemell, K. Tőkési, and J. Burgdörfer, “Time-resolved photoemission by attosecond streaking: extraction of time information,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 44, no. 8, p. 081001, 2011. 3
- [13] C.-H. Zhang and U. Thumm, “Effect of wave-function localization on the time delay in photoemission from surfaces,” *Phys. Rev. A*, vol. 84, p. 065403, Dec 2011. 4
- [14] C. Lemell, B. Solleder, K. Tifmmode Tőkési, and J. Burgdörfer, “Simulation of attosecond streaking of electrons emitted from a tungsten surface,” *Phys. Rev. A*, vol. 79, p. 062901, Jun 2009. 4, 32
- [15] A. K. Kazansky and P. M. Echenique, “One-electron model for the electronic response of metal surfaces to subfemtosecond photoexcitation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 177401, Apr 2009. 4
- [16] C. Davisson and L. H. Germer, “Diffraction of electrons by a crystal of nickel,” *Phys. Rev.*, vol. 30, pp. 705–740, Dec 1927. 5
- [17] C. Davisson and L. H. Germer, “The scattering of electrons by a single crystal of nickel,” *Nature*, vol. 119, pp. 558–560, Apr 1927. 5
- [18] K. Heinz, “Structural analysis of surfaces by LEED,” *Progress In Surface Science*, vol. 27, pp. 239–326, 1988. 5

- [19] M. A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, P. J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke, and G. A. Somorjai, “Automated determination of complex surface structures by LEED,” *Surface Science Reports*, vol. 19, pp. 191–229, Dec. 1993. 5
- [20] H. Ohtani, C.-T. Kao, M. A. Van Hove, and G. A. Somorjai, “A tabulation and classification of the structures of clean solid surfaces and of adsorbed atomic and molecular monolayers as determined from low energy electron diffraction patterns,” *Progress In Surface Science*, vol. 23, pp. 155–316, 1986. 5
- [21] T. Engel and K. Rieder, “Structural Studies of Surfaces with Atomic and Molecular Beam Diffraction,” *Springer Tracts in Modern Physics*, vol. 91, 1981. 5
- [22] D. Farias and K.-H. Rieder, “Atomic beam diffraction from solid surfaces,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, pp. 1575–1664, Dec. 1998. 5
- [23] L. de Broglie, “Waves and Quanta,” *Nature*, vol. 112, p. 540, Oct. 1923. 5
- [24] A. I. M. Rae, “Quantum physics: Waves, particles and fullerenes,” *Nature*, vol. 401, pp. 651–3, Oct 1999. 6
- [25] K. Hornberger, S. Uttenthaler, B. Brezger, L. Hackermüller, M. Arndt, and A. Zeilinger, “Collisional decoherence observed in matter wave interferometry,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 160401, Apr 2003. 6
- [26] L. Hackermüller, S. Uttenthaler, K. Hornberger, E. Reiger, B. Brezger, A. Zeilinger, and M. Arndt, “Wave nature of biomolecules and fluorofullerenes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 090408, Aug 2003. 6
- [27] P. Rousseau, H. Khemliche, N. Bundaleski, P. Soullisse, A. Momeni, and P. Roncin, “Surface analysis with grazing incidence fast atom diffraction (GIFAD),” *Journal of Physics Conference Series*, vol. 133, p. 012013, Oct. 2008. 6
- [28] J. R. Manson, H. Khemliche, and P. Roncin, “Theory of grazing incidence diffraction of fast atoms and molecules from surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 155408, Oct 2008. 6

- [29] H. Khemliche, P. Rousseau, P. Roncin, V. H. Etgens, and F. Finocchi, “Grazing incidence fast atom diffraction: An innovative approach to surface structure analysis,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 151901, Oct. 2009. 7
- [30] H. Winter, J. Seifert, D. Blauth, M. Busch, A. Schüller, and S. Wethekam, “Structure of ultrathin oxide layers on metal surfaces from grazing scattering of fast atoms,” *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 2, pp. 365 – 370, 2009. Physics at Surfaces and Interface (Proceedings of 2nd International Conference on Physics at Surfaces and Interfaces, PSI2009, February 23 - 27, 2009, Puri, India). 7
- [31] A. Momeni, P. Soullisse, P. Rousseau, H. Khemliche, and P. Roncin, “Grazing incidence fast atom diffraction (gifad): Doing rheed with atoms,” *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 8, pp. 101–104, 2010. 7
- [32] J. Seifert, A. Schüller, H. Winter, R. Włodarczyk, J. Sauer, and M. Sierka, “Diffraction of fast atoms during grazing scattering from the surface of an ultrathin silica film on mo(112),” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 035436, Jul 2010. 7
- [33] H. Winter and A. Schüller, “Fast atom diffraction during grazing scattering from surfaces,” *Progress in Surface Science*, vol. 86, no. 9–10, pp. 169 – 221, 2011. 7
- [34] H. Khemliche, N. Bundaleski, P. Soullisse, and P. Roncin, “Electron excitations in grazing diffraction of fast he on a ag(110) surface. a tribute to hannspeter winter,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, no. 4, pp. 620 – 623, 2009. Proceedings of the 17th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions. 7, 20, 98
- [35] N. Bundaleski, P. Soullisse, A. Momeni, H. Khemliche, and P. Roncin, “Decoherence in fast atom diffraction from surfaces,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 269, no. 11, pp. 1216 – 1220, 2011. Proceedings of the 18th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-18). IX, XI, 7, 20, 87, 88, 94, 96, 106

- [36] D. Dewangan and J. Eichler, “Charge exchange in energetic ion-atom collisions,” *Physics Reports*, vol. 247, no. 2–4, pp. 59 – 219, 1994. 11
- [37] R. McDowell and J. Coleman, *Introduction to the theory of ion-atom collisions*. North-Holland Pub. Co., 1970. 11, 21
- [38] D. Wolkow, “Über eine klasse von lösungen der diracschen gleichung,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 94, no. 3-4, pp. 250–260, 1935. 13
- [39] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *References*, pp. 457–458. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. 18
- [40] A. Eguiluz, “Self-consistent static-density-response function of a metal surface in density-functional theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 3303–3314, Mar 1985. 18
- [41] C. J. Joachain, “Quantum collision theory,” *North-Holland, Amsterdam*, p. 378, 1979. 20, 22, 31
- [42] R. J. Glauber, “Lectures in theoretical physics,” vol. 1, p. 315, 1959. 20
- [43] L. M. Hubbard and W. H. Miller, “Application of the semiclassical perturbation (scp) approximation to diffraction and rotationally inelastic scattering of atoms and molecules from surfaces,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, no. 4, 1983. 21
- [44] W. F. Avrin and R. P. Merrill, “Simplified analysis of helium scattering: supernumerary rainbows from a soft, corrugated potential,” *Surface Science*, vol. 311, no. 1–2, pp. 269 – 280, 1994. 22
- [45] M. S. Gravielle and J. E. Miraglia, “Influence of the polarization in grazing scattering of fast helium atoms from lif(001) surfaces,” *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 022901, Aug 2008. 22, 97
- [46] I. Goikoetxea, J. I. Juaristi, M. Alducin, and R. Díez Muiño, “Dissipative effects in the dynamics of n<sub>2</sub> on tungsten surfaces,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 21, p. 264007, jul 2009. 22, 85

- [47] P. Echenique, R. Nieminen, and R. Ritchie, “Density functional calculation of stopping power of an electron gas for slow ions,” *Solid State Communications*, vol. 37, no. 10, pp. 779 – 781, 1981. 23
- [48] E. Zaremba, J. H. Rose, L. M. Sander, and H. B. Shore, “Self-consistent screening of a proton in jellium,” *Journal of Physics F Metal Physics*, vol. 7, pp. 1763–1772, Sept. 1977. 23
- [49] F. Krausz and M. Ivanov, “Attosecond physics,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 163–234, Feb 2009. 25
- [50] V. M. Silkin, A. García-Lekue, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, E. Zaremba, and P. M. Echenique, “Novel low-energy collective excitation at metal surfaces,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 66, no. 2, p. 260, 2004. 25
- [51] D. Bogdan, P. Karsten, V. Luca, S. Letizia, H. Philip, S. V. M., P. J. M., C. E. V., E. P. M., F. Daniel, and R. Mario, “Low-energy acoustic plasmons at metal surfaces,” *Nature Publishing Group*, vol. 448, 2007. 25
- [52] V. Silkin, M. Quijada, R. D. Muiño, E. Chulkov, and P. Echenique, “Dynamic screening and electron–electron scattering in low-dimensional metallic systems,” *Surface Science*, vol. 601, no. 18, pp. 4546 – 4552, 2007. ECOS-24 Proceedings of the 24th European Conference on Surface Science. 25
- [53] M. N. Faraggi, M. S. Gravielle, and D. M. Mitnik, “Interaction of ultrashort laser pulses with metal surfaces: Impulsive jellium-volkov approximation versus the solution of the time-dependent schrödinger equation,” *Phys. Rev. A*, vol. 76, p. 012903, Jul 2007. 26, 36
- [54] J. C. Baggesen and L. B. Madsen, “Theory for time-resolved measurements of laser-induced electron emission from metal surfaces,” *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 032903, Sep 2008. 26
- [55] C.-H. Zhang and U. Thumm, “Attosecond photoelectron spectroscopy of metal surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 123601, Mar 2009. 26, 30, 32
- [56] C.-H. Zhang and U. Thumm, “Laser-assisted photoemission from adsorbate-covered metal surfaces: Time-resolved core-hole relaxation dynamics from sideband profiles,” *Phys. Rev. A*, vol. 80, p. 032902, Sep 2009. 26

- [57] P. A. Macri, J. E. Miraglia, and M. S. Gravielle, “Ionization of hydrogen targets by short laser pulses,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 20, pp. 1801–1806, Sep 2003. 28, 57
- [58] M. Faraggi, I. nigo Aldazabal, M. S. Gravielle, A. Arnau, and V. M. Silkin, “Study of the induced potential produced by ultrashort pulses on metal surfaces,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 26, pp. 2331–2336, Dec 2009. VII, 29, 34, 47, 50, 53, 54, 56, 57, 58
- [59] P. Dombi, F. Krausz, and G. Farkas, “Ultrafast dynamics and carrier-envelope phase sensitivity of multiphoton photoemission from metal surfaces,” *Journal of Modern Optics*, vol. 53, pp. 163–172, Jan. 2006. 29
- [60] G. Acuña and J. Miraglia, “Time-dependent induced potentials in convoy electron emission,” *Surface Science*, vol. 600, no. 22, pp. 4961 – 4965, 2006. 29
- [61] V. P. Zhukov and E. V. Chulkov, “Lifetimes of low-energy electron excitations in metals,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 14, pp. 1937–1947, Mar. 2002. 29
- [62] M. N. Faraggi, M. S. Gravielle, and V. M. Silkin, “Quantum-mechanical model for valence-electron emission from metal surfaces,” *Phys. Rev. A*, vol. 69, p. 042901, Apr 2004. 32
- [63] D. R. Penn, “Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, pp. 482–486, Jan 1987. 32
- [64] M. I. Stockman, M. F. Kling, U. Kleineberg, and F. Krausz, “Attosecond nanoplasmonic-field microscope,” *Nature Photonics*, vol. 1, pp. 539–544, Sept. 2007. 32
- [65] G. Saathoff, L. Miaja-Avila, M. Aeschlimann, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, “Laser-assisted photoemission from surfaces,” *Phys. Rev. A*, vol. 77, p. 022903, Feb 2008. 32, 57
- [66] L. Miaja-Avila, J. Yin, S. Backus, G. Saathoff, M. Aeschlimann, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, “Ultrafast studies of electronic processes at

- surfaces using the laser-assisted photoelectric effect with long-wavelength dressing light,” *Phys. Rev. A*, vol. 79, p. 030901, Mar 2009. 32
- [67] V. D. Rodríguez, E. Cormier, and R. Gayet, “Ionization by short uv laser pulses: Secondary above-threshold-ionization peaks of the electron spectrum investigated through a modified coulomb-volkov approach,” *Phys. Rev. A*, vol. 69, p. 053402, May 2004. 34, 44, 47
- [68] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, “Numerical Recipes,” *Cambridge University Press, New York*, vol. 66, pp. 260–264, Apr. 1992. 34
- [69] A. E. Garriz, A. Sztrajman, and D. Mitnik, “Running into trouble with the time-dependent propagation of a wavepacket,” *European Journal of Physics*, vol. 31, pp. 785–799, July 2010. 35
- [70] E. Chulkov, V. Silkin, and P. Echenique, “Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions,” *Surface Science*, vol. 437, no. 3, pp. 330 – 352, 1999. 37, 58
- [71] M. N. Faraggi, M. S. Gravielle, M. Alducin, J. I. Juaristi, and V. M. Silkin, “Band-structure-based collisional model for electronic excitations in ion-surface collisions,” *Phys. Rev. A*, vol. 72, p. 012901, Jul 2005. 37
- [72] E. Chulkov, V. Silkin, and E. Shirykalov, “Surface electronic structure of be(0001) and mg(0001),” *Surface Science*, vol. 188, no. 1–2, pp. 287 – 300, 1987. 37, 39
- [73] M. Alducin, V. M. Silkin, J. I. Juaristi, and E. V. Chulkov, “Energy loss of ions at metal surfaces: Band-structure effects,” *Phys. Rev. A*, vol. 67, p. 032903, Mar 2003. 37
- [74] V. M. Silkin, A. García-Lekue, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, E. Zaremba, and P. M. Echenique, “Novel low-energy collective excitation at metal surfaces,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 66, pp. 260–264, Apr. 2004. 37
- [75] V. M. Silkin, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, “Acoustic surface plasmons in the noble metals cu, ag, and au,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 115435, Sep 2005. 37

- [76] C. D. Archubi, M. S. Gravielle, and V. M. Silkin, “Surface-electronic-state effects in electron emission from the be(0001) surface,” *Phys. Rev. A*, vol. 84, p. 012901, Jul 2011. 37, 48
- [77] E. E. Krasovskii and et al, “Photoemission from al(100) and (111): Experiment and theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 165406, Oct 2008. 37
- [78] E. E. Krasovskii, V. M. Silkin, V. U. Nazarov, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, “Dielectric screening and band-structure effects in low-energy photoemission,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 125102, Sep 2010. 37
- [79] B. Ziaja, R. A. London, and J. Hajdu, “Ionization by impact electrons in solids: Electron mean free path fitted over a wide energy range,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 3, pp.–, 2006. 37
- [80] P. Mulser and D. Bauer, “The laser plasma: Basic phenomena and laws,” in *High Power Laser-Matter Interaction*, vol. 238 of *Springer Tracts in Modern Physics*, pp. 5–89, Springer Berlin Heidelberg, 2010. 44
- [81] D. Arbó, K. Ishikawa, K. Schiessl, E. Persson, and J. Burgdörfer, “Intracycle and intercycle interferences in above-threshold ionization: The time grating,” *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 021403, Feb 2010. 44
- [82] D. Arbó, E. Persson, K. Dimitriou, and J. Burgdörfer, “Carrier-envelope phase dependence in atomic ionization by short-laser pulses,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, no. 2, pp. 330 – 333, 2009. Proceedings of the Fourth International Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. 57
- [83] C. D. Archubi, M. N. Faraggi, V. M. Silkin, and M. S. Gravielle, “Influence of the surface band structure on electron emission spectra from metal surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 155421, Apr 2014. 58
- [84] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths. ix. data for 41 elemental solids over the 50 ev to 30 kev range,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 43, no. 3, pp. 689–713, 2011. 58

- [85] M. Acuña and M. Gravielle, “Photoelectron emission from lif surfaces by ultrashort electromagnetic pulses,” *Phys. Rev. A*, vol. 83, p. 032904, Mar 2011. 62
- [86] S. Neppel, *Attosecond Time-Resolved Photoemission from Surfaces and Interfaces*. PhD thesis, Technische Universität München. 64
- [87] Q. Liao and U. Thumm, “Initial-state, mean-free-path, and skin-depth dependence of attosecond time-resolved ir-streaked xuv photoemission from single-crystalline magnesium,” *Phys. Rev. A*, vol. 89, p. 033849, Mar 2014. 64
- [88] A. G. Borisov, D. Sánchez-Portal, A. K. Kazansky, and P. M. Echenique, “Resonant and nonresonant processes in attosecond streaking from metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 121110, Mar 2013. 64
- [89] Q. Liao and U. Thumm, “Attosecond time-resolved photoelectron dispersion and photoemission time delays,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 023602, Jan 2014. 64
- [90] A. Luntz, L. Mattera, M. Rocca, F. Tommasini, and U. Valbusa, “Accurate he-ag(110) interaction potential determination by selective adsorption,” *Surface Science*, vol. 120, no. 2, pp. L447 – L452, 1982. 67
- [91] R. Schinke and A. Luntz, “Experimental he-ag(110) interaction potential,” *Surface Science*, vol. 124, no. 2–3, pp. L60 – L66, 1983. 67
- [92] V. Celli, G. Benedek, U. Harten, J. Toennies, R. Doak, and V. Bortolani, “Atom-surface interaction in inelastic scattering: He/ag(111),” *Surface Science*, vol. 143, no. 1, pp. L376 – L382, 1984. 67
- [93] M. G. Doni, L. Mattera, S. Terreni, F. Tommasini, and U. Linke, “He-ag(110) interaction potential by new bound-state-resonance measurements,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 5897–5899, Oct 1986. 67
- [94] M. S. Gravielle and J. Miraglia, “Quantum interference in grazing scattering of swift he atoms from lif(0:0:1) surfaces: Surface eikonal approximation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, no. 4, pp. 610 – 614, 2009. Proceedings of

the 17th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions. 68, 74, 77, 97

[95] A. Schüller, H. Winter, M. S. Gravielle, J. M. Pruneda, and J. E. Miraglia, “He-lif surface interaction potential from fast atom diffraction,” *Phys. Rev. A*, vol. 80, p. 062903, Dec 2009. 68, 80

[96] F. Aigner, N. Simonovi, B. Solleder, L. Wirtz, and J. Burgdörfer, “Suppression of decoherence in fast-atom diffraction at surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 253201, Dec 2008. 74, 77, 79

[97] 77

Con el fin de dar cuenta de la contribución incoherente observado en el experimento, se añadió un término constante a las probabilidades SE convolucionadas.

[98] M. V. Berry and K. E. Mount, “Semiclassical approximations in wave mechanics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 35, pp. 315–397, Jan. 1972. 77

[99] U. Garibaldi, A. Levi, R. Spadacini, and G. Tommei, “Quantum theory of atom-surface scattering: Diffraction and rainbow,” *Surface Science*, vol. 48, no. 2, pp. 649 – 675, 1975. ix, 77, 79, 80

[100] M. S. Gravielle and J. E. Miraglia, “Semiquantum approach for fast atom diffraction: Solving the rainbow divergence,” *Phys. Rev. A*, vol. 90, p. 052718, Nov 2014. 79, 80

[101] J. Lienemann, A. Schüller, D. Blauth, J. Seifert, S. Wethekam, M. Busch, K. Maass, and H. Winter, “Coherence during scattering of fast h atoms from a lif(001) surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 067602, Feb 2011. 83

[102] J. S. A. S. M. Busch, J. Lienemann and H. Winter, “Decoherence in grazing scattering of fast h and he atoms from a lif(001) surface,” *Vacuum*, vol. 86, p. 1618–1623, 2012. 83

- [103] M. Gravielle and J. Miraglia, “Axial grazing collisions with insulator surfaces,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 258, no. 1, pp. 21 – 27, 2007. Inelastic Ion-Surface Collisions Proceedings of the 16th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions 16th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions. 84
- [104] A. Robin, W. Heiland, J. Jensen, J. I. Juaristi, and A. Arnau, “Channeling effects observed in energy-loss spectra of nitrogen ions scattered off a pt(110) surface,” *Phys. Rev. A*, vol. 64, p. 052901, Oct 2001. 84
- [105] R. Ritchie *Phys. Rev.*, vol. 114, p. 644, 644. 84
- [106] J. E. Valdés, P. Vargas, C. Celedón, E. Sánchez, L. Guillemot, and V. A. Esaulov, “Electronic density corrugation and crystal azimuthal orientation effects on energy losses of hydrogen ions in grazing scattering on a ag(110) surface,” *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 032902, Sep 2008. 84, 90
- [107] J. I. Juaristi, M. Alducin, R. D. Muiño, H. F. Busnengo, and A. Salin, “Role of electron-hole pair excitations in the dissociative adsorption of diatomic molecules on metal surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 116102, Mar 2008. 85
- [108] A. Robin, M. Reiniger, A. Närmann, M. Schleberger, J. I. Juaristi, and W. Heiland, “Trajectory straggling and nonlinear effects in the energy loss of surface-channeled ions,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 165409, Apr 2003. 85
- [109] L. Martin-Gondre, M. Alducin, G. A. Bocan, R. Díez Muiño, and J. I. Juaristi, “Competition between electron and phonon excitations in the scattering of nitrogen atoms and molecules off tungsten and silver metal surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 096101, Feb 2012. 85
- [110] M. Alducin, M. R. Díez, and J. Juaristi, “in dynamic of gas-surface collisions,” *Springer Series in Surface Science*, vol. 50, p. 371, 2013. 85
- [111] IX, XI, 87, 88, 94, 96  
Comunicación privada con P. Roncin.

[112] 88

Los resultados teóricos fueron convolucionados con una Gaussiana con parametros extraídos del experimento.

[113] L. Chen, J. Shen, J. E. Valdés, P. Vargas, and V. A. Esaulov, “Energy loss of kev fluorine ions scattered off a missing-row reconstructed au(110) surface under grazing incidence,” *Phys. Rev. A*, vol. 83, p. 032901, Mar 2011. 90

[114] J. M. Moix, E. Pollak, and S. Miret-Artés, “Friction-induced energy-loss rainbows in atom surface scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 116103, Mar 2010. 91, 98

[115] 94

Los parametro de la convoulución fueron extraídos de la Ref. [3].

[116] F. Meyer, L. Folkerts, and S. Schippers, “Angular and charge state distributions of highly charged ions scattered during low energy surface-channeling interactions with au(110),” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 100, no. 2–3, pp. 366 – 372, 1995. Proceedings of the Tenth International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions. 97

[117] A. Schüller, G. Adamov, S. Wethekam, K. Maass, A. Mertens, and H. Winter, “Dynamic dependence of interaction potentials for kev atoms at metal surfaces,” *Phys. Rev. A*, vol. 69, p. 050901, May 2004. 99

[118] A. Schüller and H. Winter, “Interatomic potentials between noble gas and ag atoms from axial surface channeling,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 261, no. 1–2, pp. 578 – 581, 2007. The Application of Accelerators in Research and Industry Proceedings of the Nineteenth International Conference on The Application of Accelerators in Research and Industry Nineteenth International Conference on The Application of Accelerators in Research and Industry. 99

- [119] P. Tiwald, A. Schüller, H. Winter, K. Tökesi, F. Aigner, S. Gräfe, C. Lemell, and J. Burgdörfer, “Interaction potentials for fast atoms in front of al surfaces probed by rainbow scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 125453, Sep 2010. 99
- [120] M. Gravielle, J. Miraglia, A. Schüller, and H. Winter, “Interaction potentials for multi-electron atoms in front of a lif (001) surface from rainbow scattering,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 317, Part A, no. 0, pp. 77 – 82, 2013. Proceedings of the 19th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-19), Frauenchiemsee, Germany, 16-21 September 2012. 99
- [121] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 21, p. 5502, Sept. 2009. 115
- [122] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996. 115
- [123] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990. 115
- [124] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. C. Payne, “Thermal contraction and disordering of the al(110) surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 3296–3299, Apr 1999. 115
- [125] Y. Kuk and L. C. Feldman, “Oscillatory relaxation of the ag(110) surface,” *Phys. Rev. B*, vol. 30, pp. 5811–5816, Nov 1984. 117
- [126] H. F. Busnengo, A. Salin, and W. Dong, “Representation of the 6D potential energy surface for a diatomic molecule near a solid surface,” *jcp*, vol. 112, pp. 7641–7651, May 2000. 118