



Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Interferencia cuántica de partículas rápidas dispersadas por superficies cristalinas aisladoras

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas
por **Lic. Leandro Frisco**

Directora de tesis: Dra. María Silvia Gravielle

Directora adjunta de tesis: Dra. Gisela Anahí Bocan

Consejero de estudios: Dr. Rafael Ferraro

Lugar de trabajo: Instituto de Astronomía y Física del Espacio (IAFE)

Buenos Aires, 2024

A mi madre.

Agradecimientos

Esta tesis doctoral es el resultado de un arduo trabajo de cinco años del que muchas personas han formado parte. Aquí mi reconocimiento público a ellas y a las instituciones que lo han hecho posible.

En primer lugar a mi madre, María Luisa Fernández Rodríguez. Su entrega y abnegación a lo largo de toda mi formación han posibilitado este doctorado. Considero que esta tesis es también mérito de ella.

A mi directora, María Silvia Gravielle, por haber tenido la generosidad de aceptar trabajar conmigo. Su dedicación, acompañamiento, apoyo constante y responsabilidad –sin los cuales hubieran sido imposible esta tesis –más que características de una destacada investigadora, constituyen rasgos éticos de su personalidad. Considero un honor haber desarrollado este trabajo bajo la dirección de una persona a la que admiro y respeto tanto.

A mi directora adjunta, Gisela Bocan, porque con su dinamismo y energía, sumados a sus extraordinarias dotes didácticas, me enseñó a trabajar de una manera completamente nueva para mí, cuyo resultado fue y será muy provechoso. Estaré, además, siempre agradecido por su compromiso a la hora de garantizarme alojamiento en el Centro Atómico Bariloche.

A Gonzalo Urquía, porque sin su inestimable ayuda y acompañamiento, estos años de doctorado hubieran sido mucho más duro. Su amistad es, sin duda, lo más valioso que me llevo de todo mi paso por la FCEN-UBA.

A Fernando Cornes, porque aparte de un amigo con el que siempre puedo contar, es una gran persona. Si hubiera más personas como él, el mundo sería un lugar mejor.

A Christian D'Ambrosio por su generosidad. Fue él quien me introdujo en el mundo de Fortran. Las completas explicaciones de su funcionamiento no son un gesto más de su amistad, sino una muestra de la ayuda desinteresada que siempre está dispuesto a brindar a quién se lo solicite.

A mi *coterráneo* Mauro “Chino” Granado porque siempre ha estado presente, sin importar la distancia ni el tiempo que nos separe. Quedará indeleble en mi memoria el excitante viaje que realizamos a Trevelin.

A la gente maravillosa que con la me he topado durante mi paso como alumno de la FCEN-UBA, entre los que destaco a Juan Herrera Mateos, Joel Bobdadilla, Ignacio Sticco, Germán Abrevaya, Mailén Gómez Mayol, Ignacio Sallaberry, Alejo Mosqueira y Hernán Benítez.

A mis primeras compañeras de oficina en el IAFE: Laura Eppens, porque gracias a su simpatía, me sentí inmediatamente bienvenido, y Laura Duvidovich, porque su disposición permanente a ayudar fue fundamental para insertarme en el instituto.

A los compañeros –amigos, a esta altura– del IAFE: Marco Villagrán, porque gracias a su sutil y fino sentido del humor, junto a sus sugerencias gastronómicas, han hecho muy grato el trabajo diario en la oficina; Martín Barlari, porque su llegada al IAFE significó un soplo de aire fresco, que redefinió mi concepto de compañerismo; Marina Badaracco, por su inspiradora energía y complicidad; Matías Ocello, con quién cursé mi última materia y compartimos largas horas de estudio; Alejandra Méndez, Pedro Cataldi, Yamila Burrafato, Silvina Cárdenas, Carla Oviedo, Eugenia Gomes, Priscila Colombo y Juan Páez. Con todos ellos he compartido innumerables almuerzos y salidas llenos de risas y anécdotas.

A los integrantes del grupo de Dinámica Cuántica de la Materia del IAFE: Claudio Archubi, Diego Arbó, Claudia Montanari, Jérica Peralta y Jorge Miraglia.

A toda la comunidad del IAFE, en especial al personal de apoyo, entre los que destaco las labores de los técnicos Raúl Gabellone y Federico Viganó, y de María, la señora de limpieza.

En el último tiempo, los miembros del IAFE hemos sido golpeados por el deceso de dos personas muy queridas: Daniel Gómez, director del instituto, persona sumamente comprometida con la defensa de los derechos humanos, y Laura Bertolotti, una secretaria con un impulso y simpatía sin igual. A la memoria de ellos está dedicada esta tesis.

Al grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche, en particular a mis queridas compañeras de oficina: Andrea Lucero y Tamara Guarda, que posibilitaron que el trabajo en la oficina y los almuerzos fueran tan agradables, llenos de risas y charlas edificantes. Con Tamara, además, compartí un inolvidable congreso en Salta.

A mis amigos *barilochenses*: Iván Ramos Pérez, Edgar Sánchez Faba, Elías Cáceres, Rodrigo Torres Sciancalepore, Carlos Miranda, Luiz Araújo Rodrigues Ferreira y Sheyla Suárez Cruz. A este grupo humano maravilloso le debo algunos de los meses más hermosos de mi vida, en los que abundaron paseos por paisajes idílicos y reuniones con gastronomía casera de calidad gourmet. Y por supuesto, no puedo olvidar al querido David Schneider.

A Marina Martínez Carricondo por ser mi mejor amiga y compañera de vida, y llenar mi vida de colores. Su apoyo y amor incondicionales han sido imprescindibles para afrontar el último tramo.

A Rafael Ferraro, por ser mi consejero de estudios.

A Mariano Mayochi, secretario de la Subcomisión de Doctorado del Departamento de Física de la FCEN-UBA, porque su enorme eficiencia es sólo superada por su bonhomía.

A Cristina Díaz, de la Universidad Complutense de Madrid, y Alberto Muzas de la Universidad Autónoma de Madrid, por el enriquecedor trabajo que hemos realizado en conjunto.

A los docentes con los que cursé materias de postgrado y a sus respectivas instituciones: Claudio Iemmi (FCEN-UBA), Pablo Tamborenea (FCEN-UBA), Claudio Pastorino (UNSAM), Andrea Barral (UNSAM) y Verónica Vildosola (UNSAM).

A la ANPIDTD (ex ANPCyT) y al CONICET por financiar este doctorado.

A Marta Ferraro, Esteban Gayone y Evelina García por la predisposición a desempeñarse como jurados de este trabajo.

Y, muy especialmente, a la Educación Pública.

Interferencia cuántica de partículas rápidas dispersadas por superficies cristalinas aisladoras

Resumen

En esta tesis doctoral investigamos diferentes aspectos involucrados en la difracción de átomos rápidos por incidencia rasante (GIFAD, por sus siglas en inglés) sobre superficies cristalinas. El fenómeno de GIFAD se produce cuando átomos con energías cinéticas del orden de los keVs inciden sobre superficies ordenadas con ángulos de impacto pequeños. Estas características le confieren al fenómeno una extraordinaria sensibilidad a la morfología cristalina, cualidad que le otorga a GIFAD su gran atractivo como técnica de análisis superficial.

Para estudiar teóricamente los mecanismos físicos involucrados en el fenómeno de GIFAD, recurrimos a la aproximación semicuántica *Surface Initial Value Representation* (SIVR). Este método, basado en la representación de Feynman de la mecánica cuántica, proporciona una descripción satisfactoria de los efectos cuánticos, tales como la interferencia y las transiciones clásicamente prohibidas, en términos de trayectorias clásicas, lo que facilita la comprensión intuitiva de sus resultados. En cuanto al material considerado, nuestro estudio estuvo centrado en las superficies aisladoras, usando como prototipo de este material a la superficie de LiF, ampliamente utilizada en los trabajos experimentales sobre la temática.

En la primera parte de la tesis, utilizamos el método SIVR para estudiar el efecto producido por la variación del punto de enfoque del haz atómico, originada en la imposibilidad experimental de fijar el punto de impacto de los proyectiles a nivel microscópico. Ello nos permitió determinar que cuando la sección transversal de la región coherentemente iluminada por el haz atómico es menor que el ancho del canal cristalográfico, la posición microscópica del punto de enfoque cobra relevancia, produciendo un efecto decoherente en los patrones de difracción. Además, como resultado de esta investigación, concluimos que el efecto de enfoque –o *spot-beam*, como lo hemos denominado– contribuye al paso de distribuciones cuánticas a clásicas cuando aumenta la energía de impacto, manteniendo

fijas las condiciones de colimación.

En la segunda parte, analizamos la influencia de los defectos superficiales en los patrones de GIFAD, enfocándonos en los defectos de tipo terraza, muy comunes en los haluros alcalinos, como el LiF. Por medio de un sencillo modelo de escalones mono-capa, ubicados paralelos o perpendiculares al canal de incidencia, determinamos el origen del *background* que se observa en los espectros experimentales ante la presencia de terrazas en la muestra. Por lo tanto, este estudio sienta las bases para que GIFAD pueda ser utilizada como técnica de caracterización de defectos superficiales.

En la tercera parte, la más extensa de este trabajo doctoral, investigamos el efecto que las vibraciones cristalinas introducen en los patrones de GIFAD. Para ello desarrollamos la aproximación *Phonon-Surface Initial Value Representation* (P-SIVR), una extensión del método SIVR en la que se incluyen las vibraciones cristalinas –fonones– a través de un modelo cuántico de cristal armónico. Este es un tema de gran interés en la actualidad, en el que la aplicación del método P-SIVR propuesto nos permitió determinar las principales alteraciones de los patrones de difracción originadas por las vibraciones de los átomos en el cristal. Además, analizamos cómo estas modificaciones, debidas a la contribución de los fonones, dependen de la energía normal de incidencia (asociada al movimiento perpendicular a la superficie) y de la temperatura de la muestra. En particular, encontramos que cuando cualquiera de estas dos últimas magnitudes aumenta, los efectos decoherentes introducidos por las vibraciones cristalinas degradan los espectros de GIFAD, transformando las distribuciones de los proyectiles dispersados en distribuciones clásicas

Concluimos la tesis poniendo a prueba nuestra herramienta teórica –el método SIVR– a través del contraste de sus resultados con los derivados a partir de la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE: *time-dependent Schrödinger equation*), realizada por un grupo colaborador español (C. Díaz, de la Universidad Complutense de Madrid, y A. Muzas de la Universidad Autónoma de Madrid). Dicha comparación, que involucró el testeo de diferentes versiones de la aproximación SIVR, arrojó una excelente concordancia entre los dos métodos, lo que avala el uso de la aproximación SIVR como marco teórico para una descripción completa y fiable del fenómeno de GIFAD.

Palabras clave: Difracción atómica, superficie, interferencia, coherencia cuántica, defectos superficiales, fonones, método semicuántico.

Quantum interference of fast particles scattered off insulator crystal surfaces

Abstract

In this PhD thesis we deal with different aspects involved in grazing-incidence fast atom diffraction (GIFAD) from crystal surfaces. The GIFAD phenomenon occurs when atoms with kinetic energies in the keV range collide with ordered surfaces at small impact angles. These characteristics give the phenomenon an extraordinary sensitivity to the crystal morphology, a quality that makes GIFAD attractive as a surface analysis technique.

To theoretically study the physical mechanisms involved in GIFAD, we resort to the semi-quantum approximation Surface Initial Value Representation (SIVR). This method, based on the Feynman representation of quantum mechanics, provides a satisfactory description of quantum effects, such as interference and classically forbidden transitions, in terms of classical trajectories, allowing one the intuitive understanding of its results. Concerning the crystal target, our study focuses on insulator surfaces, using LiF as a prototype of this material, because it was widely used in GIFAD experiments.

In the first part of the thesis, we apply the SIVR method to study the effect produced by the variation of the focus point of the atomic beam, due to the experimental inability to fix the impact point of the projectiles at a microscopic level. We found that when the surface area coherently illuminated by the atomic beam is narrower than the axial crystal channel, the position of the focus point becomes relevant, producing a decoherent effect in the diffraction patterns. In addition, as a result of this research we concluded that the focusing (*spot-beam*) effect contributes to the gradual quantum-classical transition of the projectile distributions when the impact energy augments under fixed collimating conditions.

In the second part, we analyze the influence of surface defects on GIFAD patterns, focusing on terrace-type defects, usually present in alkaline halides such as LiF. Using a simple monolayer step model, placed parallel or perpendicular to the incidence channel, we were able to determine the origin of the background observed in the experimental spectra when the sample has different terraces. Therefore, these findings open the door

to GIFAD being used as a technique for surface defect characterization.

In the third part, the most extensive of this thesis, we investigate the influence of the crystal vibrations in GIFAD patterns. With this aim, we develop the Phonon-Surface Initial Value Representation (P-SIVR) approach, an extension of the SIVR method that includes crystal vibrations –phonons– by means of a harmonic quantum crystal model. This is a topic of great interest nowadays, in which the use of the P-SIVR method allowed us to determine the main effects introduced by the crystal vibrations in the diffraction patterns. In addition, we analyzed how these phonon effects depend on the normal incidence energy (associated with the motion in the plane perpendicular to the surface) and on the temperature of the sample. In particular, we found that when each of these magnitudes increases, the decoherent effects introduced by the crystal vibrations blur out the GIFAD spectra, transforming the scattered projectile distributions into classical ones.

Finally, we test our theoretical model –the SIVR method– by contrasting its results with those derived from the numerical resolution of the time-dependent Schrödinger equation (TDSE). These latter calculations were performed by a Spanish collaborating group (C. Díaz, Universidad Complutense de Madrid, and A. Muzas, Universidad Autónoma de Madrid). This comparison, which involved different versions of the SIVR approach, showed an excellent agreement between both methods, which supports the use of the SIVR approximation as a useful theoretical tool for a complete and reliable description of the GIFAD phenomenon.

Keywords: Atom diffraction, surface, interference, quantum coherence, surface defects, phonons, semi-quantum method.

Publicaciones

- I. *Spot-beam effect in grazing atom-surface collisions: From quantum to classical*
L. Frisco, J. E. Miraglia y M. S. Gravielle
Journal of Physics: Condensed Matter **30**, 405001 (2018)
- II. *Coherence-Length Effects in Fast Atom Diffraction at Grazing Incidence*
M. S. Gravielle, J. E. Miraglia y L. Frisco
Atoms **6**, 64 (2018)
- III. *Phonon contribution in grazing-incidence fast atom diffraction from insulator surfaces*
L. Frisco y M. S. Gravielle
Physical Review A **100**, 062703 (2019)
- IV. *Thermal effects on helium scattering from LiF(001) at grazing incidence*
L. Frisco y M. S. Gravielle
Physical Review A **102**, 062821 (2020)
- V. *Terrace effects in grazing-incidence fast atom diffraction from a LiF(001) surface*
L. Frisco y M. S. Gravielle
Physical Review A **106**, 062813 (2022)
- VI. *Decoherent phonon effects in fast atom-surface scattering*
L. Frisco y M. S. Gravielle
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B **540**, 1 (2023)

VII. *Semiquantum versus quantum methods for grazing-incidence fast-atom diffraction:
Influence of the wave-packet size*

A. S. Muzas, L. Frisco, G. A. Bocan, C. Díaz y M. S. Gravielle

Physical Review A **109**, 042823 (2024)

Listado de Siglas

GIFAD	Difracción de Átomos Rápidos por Incidencia Rasante
IVR	Initial Value Representation
SIVR	Surface Initial Value Representation
P-SIVR	Phonon-Surface Initial Value Representation
P0-SIVR	Phonon-Surface Initial Value Representation a orden cero
TDSE	Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo
MCTDH	Método de Multiconfiguración Dependiente del Tiempo de Hartree
DFT	Teoría de Funcional Densidad
PA	Potencial aditivo de a pares
PAW	Proyector de ondas aumentadas
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
LDA	Aproximación de densidad local
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof

Índice general

1. Introducción	1
2. Fundamentos teóricos	7
2.1. Fenómeno de GIFAD	7
2.1.1. Desacople de los movimientos paralelo y perpendicular	8
2.1.2. Mecanismos de interferencia	10
2.2. La aproximación semicuántica SIVR	11
2.2.1. Descripción cuántica de la colisión átomo-superficie	14
2.2.2. Probabilidad de transición SIVR	15
2.2.3. Descripción SIVR de los mecanismos de interferencia	17
2.3. Potenciales de interacción proyectil-superficie	19
2.3.1. Potencial del tipo PA	19
3. Efecto de <i>spot-beam</i>	21
3.1. Paquete de ondas incidente	22
3.2. Dependencia con el número de canales iluminados	26
3.3. Transición de distribuciones cuánticas a clásicas	29
3.4. Comparación experimental	33
3.5. Conclusiones	35
4. Influencia de defectos superficiales	37
4.1. Modelo de superficie con un escalón	38
4.2. Efectos debidos a una terraza transversal	40
4.2.1. Escalón transversal ascendente	41
4.2.2. Escalón transversal descendente	48

4.3. Efectos debidos a una terraza paralela	49
4.4. Conclusiones	51
5. Influencia de las vibraciones de la red cristalina	55
5.1. La aproximación P-SIVR	56
5.1.1. Amplitud de transición P-SIVR	58
5.1.2. Probabilidad de transición P-SIVR	61
5.2. Resultados	63
5.2.1. Efectos de fonones en los patrones de GIFAD	64
5.2.2. Efectos de fonones en la interferencia intracanal	66
5.2.3. Comparación con los experimentos	68
5.2.4. Vibraciones térmicas incoherentes	70
5.3. Conclusiones	71
6. Efectos decoherentes de fonones	73
6.1. Consideraciones generales de las simulaciones	73
6.2. Dependencia del efecto de fonones con $E_{\perp}$	74
6.3. Efectos decoherentes de fonones: límite clásico	77
6.4. Efectos de fonones en los perfiles polar y azimutal	80
6.5. Conclusiones	84
7. Efecto de la temperatura	87
7.1. Consideraciones generales de las simulaciones	87
7.2. Efectos térmicos en la distribución angular (θ_f, φ_f)	88
7.3. Influencia de T en los espectros azimutales	90
7.4. Influencia de T en los perfiles polares	92
7.5. Comparación experimental de las distribuciones angulares	96
7.6. Conclusiones	97
8. Método semicuántico SIVR vs. método cuántico	101
8.1. Método SIVR con base híbrida	102
8.2. Potencial de interacción DFT	104
8.2.1. Modelado de la superficie cristalina	105
8.2.2. Potencial para grilla tridimensional de posiciones	111

8.2.3. Interpolación del potencial	111
8.3. Resultados	115
8.3.1. Dependencia del parámetro γ	115
8.3.2. Método SIVR vs. método totalmente cuántico	118
8.4. Comparación con los experimentos	121
8.5. Conclusiones	128
9. Conclusiones Generales	129
A. El Método IVR	135
B. Expansión de la probabilidad P-SIVR	139
C. Teoría de funcional densidad (DFT)	143
D. El método MCTDH	149
E. MCTDH: Dependencia con la función de onda inicial	151
Apéndices	133

Capítulo 1

Introducción

La interferometría de materia es un área de la física que ha tenido un enorme desarrollo desde los primeros experimentos de *scattering* electrónico que evidenciaron el comportamiento ondulatorio de la materia en 1923 [1, 2], pasando por el formidable trabajo teórico de L. De Broglie, en 1924, que sentó las bases de la dualidad onda-partícula [3], y su confirmación experimental en 1927 a través de la difracción de electrones por parte de C. Davisson y L. Germer [4], e independientemente por G. Thompson y A. Reid [5]. Esta rápida sucesión de hechos dio paso a la observación de fenómenos de difracción con neutrones [6], con átomos [7], y aun con grandes moléculas [8]. Pero, en todos estos casos, las longitudes de onda de De Broglie involucradas varían desde unos pocos a cientos de picómetros (10^{-12} m) [122], razón por la cual se consideraba que procesos que involucrasen longitudes de onda menores quedarían enmarcados dentro de la mecánica clásica. Sin embargo, en 2007, se observaron efectos de difracción producidos por átomos rápidos, con longitudes de onda de De Broglie asociadas del orden de 10^{-15} m [9, 10]. El enorme interés que despertó este descubrimiento, realizado de manera simultánea e independiente por el grupo de H. Winter, de la Humboldt Universität Zu Berlin de Alemania, y por el grupo de P. Roncin, de la Université de Paris-Sud de Francia, ha convertido desde entonces a la difracción de átomos rápidos en un activo campo de investigación. Dado que el fenómeno se produce en condiciones de incidencia rasante a gran velocidad, recibió el nombre de GIFAD, siglas en inglés de *Grazing Incidence Fast Atom Diffraction*.

Lo que distingue a GIFAD de otros fenómenos de difracción atómica es que se produce cuando átomos con elevada energía E , del orden de los keVs, inciden de manera rasante

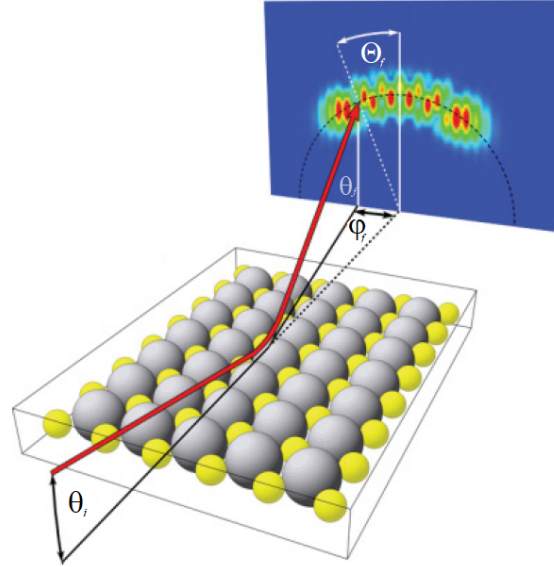


Figura 1.1: Esquema de la geometría de GIFAD. Extraído de la Ref. [66].

(es decir, con ángulos θ_i con respecto a la superficie del orden del grado sexagesimal) a lo largo de direcciones con bajo índice cristalográfico (Fig. 1.1). Esta combinación de condiciones de incidencia y geometría nos permite describir la dispersión en términos de una componente rápida, paralela al canal de incidencia (con energía $E_{\parallel} \sim E$) y otra componente lenta, en el plano perpendicular al canal (con energía $E_{\perp} \ll E$). Mientras que el comportamiento en la dirección paralela es clásico, la longitud de onda asociada a $E_{\perp}$ es del orden de las distancias interatómicas y, por lo tanto, en este plano es necesaria una descripción cuántica.

Una cuestión central en GIFAD es la preservación de la coherencia. Durante el proceso de dispersión, diversos mecanismos inelásticos, como excitación de electrones y/o fonones de la superficie, pueden destruir las condiciones de coherencia, afectando el carácter cuántico del patrón de intensidades resultante. Es por esto que los primeros experimentos se realizaron en superficies aisladoras, las cuales presentan un amplio *gap* de energía que suprime fuertemente las excitaciones electrónicas del blanco [15]. Sin embargo, rápidamente el fenómeno se observó para una gran variedad de materiales, que incluyen semiconductores [18, 21] y también metales [25, 29], para los que se creía que los procesos electrónicos inelásticos destruirían la coherencia cuántica. A lo largo de poco más de quince años, GIFAD ha sido utilizado para estudiar no sólo cristales simples, sino también estructuras cristalinas más complejas, como ser superficies de grafeno [33], capas ultra-delgadas depositadas sobre sustratos [69], capas ordenadas de adsorbatos [30], y superficies que

incluyen estructuras orgánicas, tales como moléculas orgánicas adsorbidas sobre metales [32] e interfaces orgánica-inorgánicas [34], lo que pone en evidencia su amplio rango de aplicabilidad.

En lo que respecta a su aplicación como técnica de análisis superficial, ya desde los primeros experimentos [9, 10] se evidenció que GIFAD resulta una extraordinaria herramienta para la investigación de las superficies: presenta una sensibilidad excepcional a la morfología y a la distribución electrónica de la capa más externa del material, produce escaso o nulo daño sobre la superficie y no origina efectos de cargado en los materiales aisladores [11]. Por otra parte, dado que las longitudes de onda de De Broglie típicas de GIFAD son mucho más pequeñas que las fluctuaciones térmicas medias de los átomos del cristal, se esperaba que las vibraciones de la red cristalina deterioraran la coherencia cuántica [75, 76]. Sin embargo, se obtuvieron patrones de GIFAD para distintos materiales no sólo a temperatura ambiente [25, 26, 30, 32–34, 46, 69], sino también a temperaturas tan altas como 800 K [19], lo que demuestra que la interferencia cuántica prevalece sobre los mecanismos de decoherencia. Lo que resultó aun más sorprendente es que la extrema sensibilidad de los patrones de GIFAD posibilitó la determinación de parámetros superficiales más diminutos que las amplitudes medias de vibración térmica, como las distancias involucradas en la reconstrucción superficial (*rumpling*) [43] o en la corrugación del potencial [33]. Todas estas características han permitido usar GIFAD para determinar cuantitativamente parámetros cristalográficos [42] y de reconstrucción de superficies [43] extremadamente pequeños, monitorear capa por capa el crecimiento de superficies [46] y procesos de adsorción atómica [48], e investigar contribuciones al potencial superficial dadas por términos débiles, como los términos de polarización y de Van der Waals [49, 54], entre otros.

Finalmente, debemos mencionar que aunque GIFAD es un fenómeno que ha recibido notable atención desde su descubrimiento, dando lugar a un gran número de investigaciones teóricas y experimentales, aún quedan abiertos muchos interrogantes, como la comprensión de los mecanismos de pérdida de coherencia que intervienen en el paso de las distribuciones cuánticas a las clásicas, la influencia sobre los patrones de difracción de los defectos de la muestra cristalina, y el entendimiento del papel desempeñado por las vibraciones del cristal en el proceso de decoherencia. Todas estas cuestiones serán abordadas en este trabajo de tesis, tal como se detalla a continuación.

Tanto para entender los diferentes aspectos físicos involucrados, como para utilizar GIFAD como técnica de análisis superficial, es necesario contar con un marco teórico que nos permita describir el fenómeno de una manera clara y rigurosa. A tal fin, en el Cap. 2, describimos las principales características de GIFAD y exponemos en detalle el método semicuántico *Surface-Initial Value Representation* (SIVR) [55], utilizado como base para investigar los diferentes efectos considerados en esta tesis. En cuanto al material considerado, todas las investigaciones realizadas en este trabajo se llevaron a cabo utilizando la superficie de LiF(001) como blanco. Dicha superficie es ideal para analizar el fenómeno de GIFAD, ya que es un haluro alcalino que ha sido ampliamente empleado en los experimentos [43] por ser de fácil preparación, químicamente estable, con una estructura cristalina simple y un amplio *gap* de energía, que reduce la contribución de las transiciones electrónicas del blanco.

La formación de patrones de GIFAD depende fuertemente de la coherencia cuántica del haz incidente, cuyo grado de coherencia complejo determina las dimensiones de la zona coherentemente iluminada por el haz atómico. Dicho grado de coherencia depende de la energía de incidencia, del ángulo de impacto y del esquema de colimación. Por consiguiente, la variación de cualquiera de estos parámetros modifica la longitud de coherencia transversal. En particular, cuando esta longitud es menor que el ancho del canal cristalográfico, la posición de impacto del proyectil cobra relevancia, dando origen a distintas distribuciones parciales, cada una de las cuales explora una región distinta del potencial superficial dentro del canal. Sin embargo, experimentalmente es imposible controlar el punto de impacto del proyectil a nivel microscópico, por lo que su posición varía de manera arbitraria dentro del canal, originando un efecto decoherente de focalización. Este mecanismo, que denominamos *spot-beam*, ha sido muy poco estudiado hasta el momento, por lo cual, en el Cap. 3 nos abocamos a investigarlo. Haciendo uso del método SIVR, analizamos el problema y explicamos los mecanismos decoherentes que se originan, demostrando que el efecto de *spot-beam* contribuye a la transición cuántica-clásica de las distribuciones de los proyectiles dispersados.

Continuando con los efectos experimentales que alteran los patrones de difracción, una descripción del fenómeno de GIFAD que pretenda ser realista debe tener en cuenta que aun bajo condiciones de fabricación y limpieza extremadamente buenas, los cristales presentan defectos superficiales, los cuales atentan contra el requisito de ordenamiento periódico

necesario para la difracción atómica. Pero, a pesar de ello, todos los modelos teóricos de GIFAD consideran superficies cristalinas perfectas [81], mientras que las contribuciones debidas a la presencia de defectos fueron discutidas sólo de manera cualitativa en muy contados artículos [11, 41]. Este cuadro de situación ha motivado la necesidad de desarrollar un modelo teórico que permita analizar la influencia de los defectos superficiales en el proceso de GIFAD, tarea a la que nos hemos dedicado en el Cap. 4. Dado que imágenes de microscopía de fuerza atómica han revelado la presencia de terrazas en la capa atómica superficial de los haluros alcalinos, como el LiF [39], modelamos los defectos como un único escalón, ascendente o descendente, orientado perpendicular o paralelo al canal de incidencia [96]. Los resultados obtenidos a partir de este esquema, aunque extremadamente simple, sugieren que GIFAD podría usarse para caracterizar terrazas superficiales.

Otro aspecto que debe ser tenido en cuenta para que GIFAD se constituya como una completa técnica de análisis superficial, aplicable a diferentes temperaturas, es la necesidad de contar con un modelo que incluya las vibraciones de la red cristalina. Hasta el presente, la amplia mayoría de los modelos teóricos usados para la descripción de GIFAD se restringen a considerar superficies cristalinas ideales y estáticas, en las que los átomos permanecen en reposo en sus posiciones de equilibrio [15, 19, 37, 55], y sólo unos pocos trabajos introducen modelos simples para incorporar las vibraciones de los átomos del cristal [13, 76–79]. Por lo tanto, ante la evidencia experimental que exhibe patrones de difracción a temperaturas altas, incluso muy por encima de la temperatura ambiente, resulta imprescindible disponer de un modelo teórico robusto que describa este efecto. En este sentido, la superficie de LiF(001) es un candidato ideal para abordar este problema, dado que sus características aislantes nos permiten concentrarnos en los efectos decoherentes producidos por las vibraciones cristalinas, prescindiendo de las excitaciones electrónicas. A fin de dar cuenta de cómo los desplazamientos de los átomos del cristal de sus posiciones de equilibrio influyen en el proceso de GIFAD, en el Cap. 5 desarrollamos una extensión del método SIVR, que denominamos método *Phonon-Surface Initial Value Representation* (P-SIVR, por sus siglas en inglés) [94, 95, 97]. En éste, modelamos el blanco como un cristal armónico cuántico, donde las vibraciones cristalinas son representadas a través de excitaciones de fonones, mientras que la interacción dinámica del proyectil es descrita por medio del método SIVR. Utilizando el método P-SIVR, en los Caps. 5, 6 y 7, estudiamos los efectos introducidos por las vibraciones cristalinas en el proceso

de GIFAD, considerando el término correspondiente al intercambio neto de cero fonones, es decir, describiendo el proceso como una colisión elástica, pero incluyendo las posibles transiciones intermedias de fonones. Analizamos con particular atención los efectos de-coherentes que se producen como consecuencia de las vibraciones cristalinas al variar la energía normal de incidencia (Cap. 6), como así también la influencia de la temperatura sobre los espectros de difracción (Cap. 7). De estas investigaciones se desprende que los efectos térmicos no pueden ser ignorados en una descripción exhaustiva del fenómeno de GIFAD, aunque, nuestro trabajo también evidenció que deben ser tenidas en cuenta las contribuciones inelásticas debidas a la excitación neta de fonones, no incluidas en nuestras simulaciones.

Por último, cabe mencionar que, si bien a lo largo de la tesis utilizamos el método SIVR y su extensión, P-SIVR, para describir el fenómeno de GIFAD en una variedad de situaciones, obteniendo en la mayoría de los casos un buen acuerdo con los datos experimentales disponibles, para que dicho método semicuántico pueda constituirse como una herramienta teórica completamente confiable, que permita extraer información precisa de los experimentos, consideramos que nuestras simulaciones deben ser validadas a través de la comparación con los resultados obtenidos por medio de cálculos cuánticos *exactos*. Es por ello que en el Cap. 8 comparamos los resultados SIVR con los provistos por medio de la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE), cuyas soluciones numéricas fueron obtenidas con el método de multiconfiguración dependiente del tiempo de Hartree (MCTDH, por sus siglas en inglés) por el grupo español con el que trabajamos en colaboración (C. Díaz y A. Muzas). A través de esta comparación pudimos analizar la validez de distintas versiones del método SIVR, encontrando un excelente acuerdo con los resultados *exactos*, lo que respalda el uso del método SIVR como una herramienta teórica flexible, que nos permite extraer la mayor cantidad de información posible de los experimentos de GIFAD, junto con un entendimiento de los mecanismos físicos involucrados.

En todo este trabajo utilizaremos, a menos que se indique lo contrario, unidades atómicas (a.u.).

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

En este capítulo expondremos los fundamentos teóricos en los que se basa la presente tesis. Comenzaremos con una breve descripción del fenómeno de GIFAD en la Sec. 2.1, donde discutiremos sus principales características y analizaremos los mecanismos de interferencia que gobiernan los patrones de difracción. En la Sec. 2.2 presentaremos el método teórico utilizado como punto de partida para las investigaciones sobre los diferentes aspectos de GIFAD desarrolladas en la tesis: la aproximación SIVR. Mientras que, en la Sec. 2.3, introduciremos un modelo de potencial basado en la adición de potenciales binarios, que será usado para describir la interacción proyectil-superficie en gran parte de la tesis.

2.1. Fenómeno de GIFAD

La difracción de átomos rápidos en incidencia rasante [9, 10] –GIFAD, por su siglas en inglés– se produce cuando átomos neutros inciden con altas energías E (del orden de los keVs) y pequeños ángulos de incidencia θ_i (del orden de 1°) sobre superficies cristalinas, a lo largo de una dirección con bajo índice cristalográfico (ver Fig. 2.1). En estas condiciones, es posible desacoplar la dinámica de alta energía en la dirección paralela al canal de incidencia, de aquella contenida en el plano perpendicular al canal, de muy baja energía (tres órdenes de magnitud menor). Este desacople puede ser explicado con suma sencillez dentro el marco de la mecánica clásica [57], como se indica a continuación .

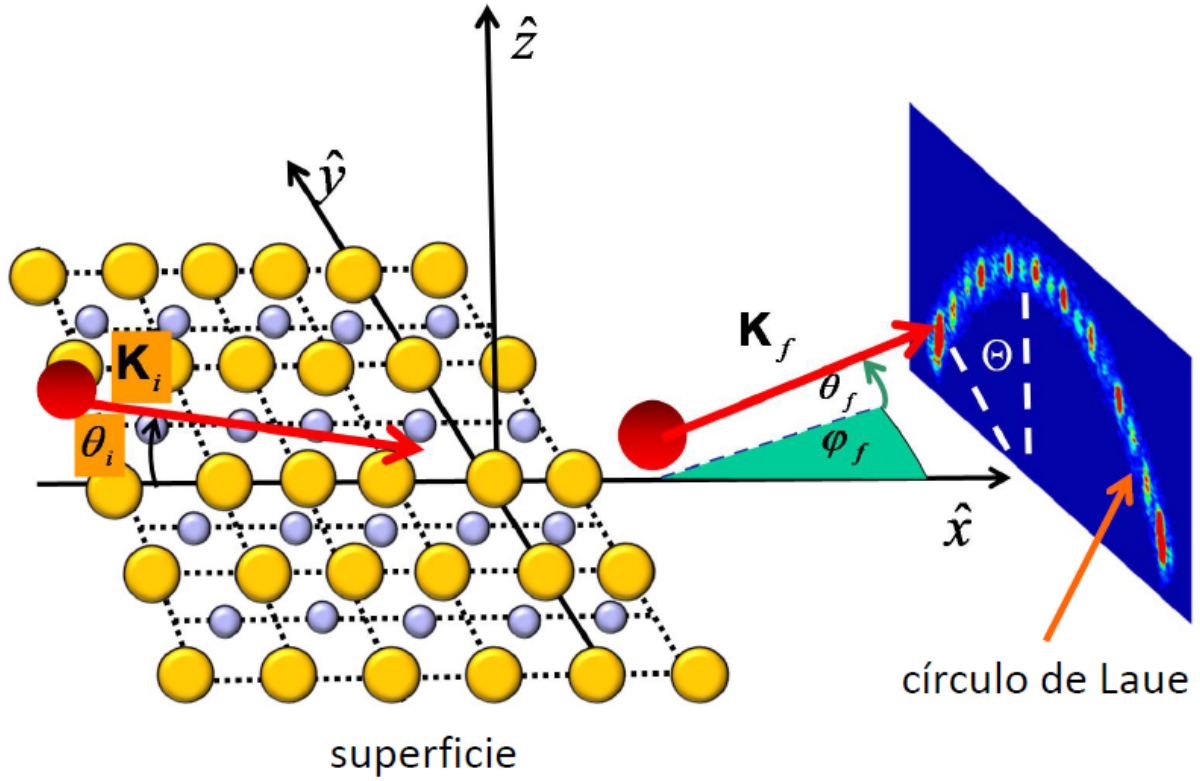


Figura 2.1: Esquema del proceso de GIFAD, junto con el sistema de referencia [65].

2.1.1. Desacople de los movimientos paralelo y perpendicular

En GIFAD, debido a la alta velocidad y a la condición de incidencia rasante, el momento inicial del proyectil es mucho mayor que el cambio de momento producido durante la colisión. Por lo tanto, podemos considerar que, a orden cero, la velocidad del proyectil paralela a la dirección de incidencia, v_x , permanece constante. Si llamamos a_x al parámetro de periodicidad del potencial proyectil-superficie $V_s(\mathbf{R})$ en la dirección de incidencia, tenemos que, a primer orden perturbativo, las variaciones de momento en las direcciones paralela y transversal al canal de incidencia a lo largo de una distancia a_x , en la cual asumimos que el proyectil se mueve paralelo al plano superficial, vienen dadas, respectivamente, por:

$$\begin{aligned}\Delta K_x &= -\frac{1}{v_x} \int_{X_0}^{X_0+a_x} dX \frac{\partial V_s(\mathbf{R})}{\partial X} \cong -\frac{1}{v_x} [V_s(X_0 + a_x, Y, Z) - V_s(X_0, Y, Z)] = 0, \\ \Delta K_y &= -\frac{1}{v_x} \int_{X_0}^{X_0+a_x} dX \frac{\partial V_s(\mathbf{R})}{\partial Y} \neq 0,\end{aligned}\tag{2.1}$$

Con $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ y $\mathbf{K} = (K_X, K_Y, K_Z)$ los vectores de posición y de momento, respectivamente, del proyectil en el sistema de referencia de la Fig. 2.1. De este resultado podemos concluir que el cambio de momento a lo largo del canal axial ($\hat{\mathbf{x}}$) es de segundo orden,

lo que significa que toda aceleración del proyectil en esta dirección se compensa con una desaceleración. Por el contrario, en la dirección perpendicular, la variación es de primer orden, por lo que el efecto de la fuerza perpendicular sobre el proyectil es acumulativo. Esto implica que la mayor transferencia de momento se produce de la componente lenta K_z a la componente K_y . En este punto debemos notar que la condición de periodicidad del potencial usada en la Ec. (2.1) sólo vale en forma estricta para trayectorias paralelas a la superficie, porque si $\theta_i > 0^\circ$ la coordenada Z , normal al plano superficial, cambia a lo largo de la distancia a_x . Sin embargo, el potencial V_s puede considerarse aun como periódico si varía muy poco en un intervalo $\delta Z = a_x \tan \theta_i$, lo que ocurre si $(\partial V_s / \partial Z) \delta Z \ll E$, con $E = \mathbf{K}_i^2 / 2m_p$ la energía de impacto, siendo $\mathbf{K}_i$ el vector momento inicial y m_p la masa del proyectil.

A partir de las consideraciones anteriores es sencillo concluir que el movimiento del proyectil es gobernado por la variación del potencial en la dirección perpendicular, esto es, por un potencial axial efectivo $V_s^{(axial)}(\hat{\mathbf{R}}_\perp)$, con $\mathbf{R}_\perp = Y\hat{\mathbf{y}} + Z\hat{\mathbf{z}}$, que se obtiene promediando el potencial de interacción en la dirección axial. Por lo tanto, la difracción está esencialmente determinada por la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento en el plano perpendicular a la dirección axial $\hat{\mathbf{x}}$:

$$\left[-\frac{1}{2m_p} \nabla_{\mathbf{R}_\perp}^2 + V_s^{(axial)}(\mathbf{R}_\perp) \right] \psi(\mathbf{R}_\perp) = E_\perp \psi(\mathbf{R}_\perp), \quad (2.2)$$

donde $E_\perp = K_{i\perp}^2 / 2m_p$ es la energía correspondiente al movimiento perpendicular, con $K_{i\perp} = |\mathbf{K}_i| \sin \theta_i$, el momento inicial en la dirección normal $\hat{\mathbf{z}}$. En este punto, cabe aclarar que la Ec. (2.2), incluyendo el potencial axial $V_s^{(axial)}$, será usada en esta tesis exclusivamente para justificar el hecho de que los patrones de difracción están esencialmente gobernados por el valor de la energía perpendicular $E_\perp = E \sin^2 \theta_i$. Sin embargo, todas las simulaciones presentadas en esta tesis han sido evaluadas a partir de un potencial proyectil-superficie $V_s(\mathbf{R})$ tridimensional, es decir, teniendo en cuenta las tres coordenadas $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$.

Continuando con el análisis del desacople paralelo-perpendicular, notemos que una magnitud relevante en cualquier fenómeno de interferencia es la longitud de onda de la radiación o de las partículas que interfieren. Si bien la longitud de De Broglie de haz incidente es

definida usualmente como:

$$\lambda = \frac{2\pi}{K_i}, \quad (2.3)$$

con $K_i = |\mathbf{K}_i|$, a partir de la Ec. (2.2) es posible definir la longitud de onda de De Broglie asociada al movimiento perpendicular, la cual viene dada por

$$\lambda_{\perp} = \frac{2\pi}{K_{i\perp}}. \quad (2.4)$$

En GIFAD se verifica que $\lambda \ll a_y$, con a_y la longitud de periodicidad del cristal en la dirección transversal $\hat{\mathbf{y}}$, lo que sugería que era imposible la detección experimental de patrones de difracción. Pero, por tratarse de colisiones rasantes con pequeño ángulo de incidencia, la longitud de onda perpendicular $\lambda_{\perp}$ es comparable a las distancias interatómicas en el cristal, posibilitando, de esta manera, la observación de efectos de interferencia

2.1.2. Mecanismos de interferencia

Para el caso de colisiones elásticas desde una superficie cristalina ideal, la conservación de la energía impone $|\mathbf{K}_i| = |\mathbf{K}_f|$, con $\mathbf{K}_f$ el momento final del proyectil. De aquí, el haz de proyectiles dispersado se distribuye sobre la pantalla del detector [10, 31] formando un círculo de radio θ_i , conocido como círculo de Laue (ver Fig. 2.1):

$$\theta_f^2 + \varphi_f^2 = \theta_i^2, \quad (2.5)$$

donde θ_f es el ángulo polar, medido con respecto al plano superficial, y φ_f es el ángulo azimutal medido con respecto a la dirección axial ($\hat{\mathbf{x}}$). El ángulo de deflexión, esquematizado en la Fig. 2.1, se expresa como $\Theta_f = \arctan(\varphi_f/\theta_f)$.

Por otra parte, en GIFAD, como en óptica [124], los patrones de difracción resultan de la combinación de dos mecanismos de interferencia diferentes, que llamamos intercanal e intracanal. El primero de los mecanismos —interferencia intercanal— es producido por el arreglo periódico de los canales axiales, y se origina por la interferencia entre trayectorias (*rayos*) equivalentes a lo largo de distintos canales paralelos, tal como se ilustra en la Fig. 2.2(a). La interferencia intercanal es la responsable de los picos de Bragg, cuyos máximos

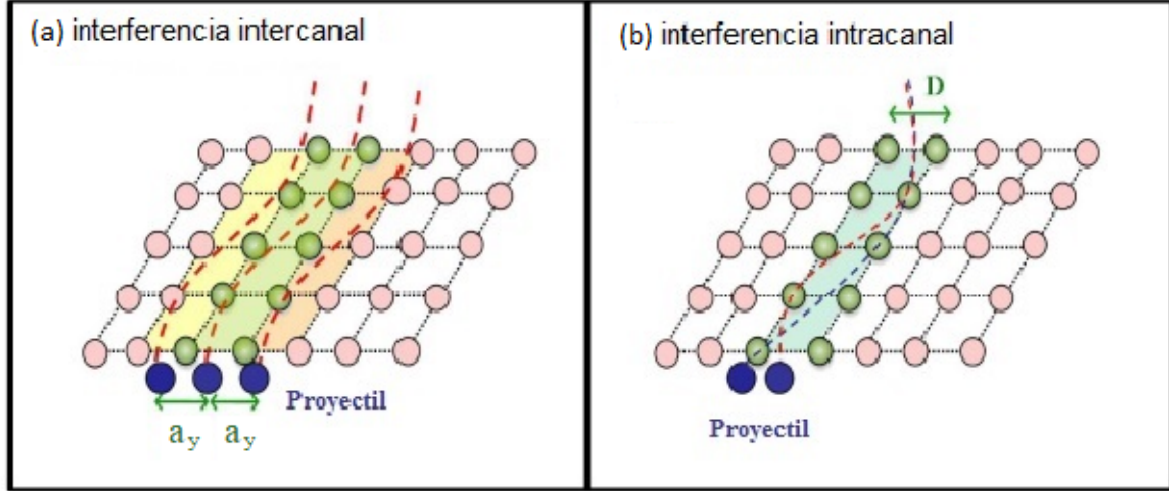


Figura 2.2: Mecanismos de interferencia intercanal e intracanal.

se ubican en ángulos azimutales $\varphi_f^{(B)}$ que satisfacen

$$\sin \varphi_f^{(B)} = m \frac{\lambda}{a_y}, \quad (2.6)$$

con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ el orden de Bragg, λ dada por la Ec. (2.3), y a_y la longitud de periodicidad del potencial $V_s(\mathbf{R})$ en la dirección transversal $\hat{\mathbf{y}}$.

La interferencia intracanal, en cambio, es debida a la interferencia entre trayectorias que se extienden dentro de un dado canal, como se muestra en la Fig. 2.2(b). Esta interferencia intracanal da origen a un factor de forma que presenta una estructura con máximos denominados *rainbow* y *rainbow* supernumerarios [11, 66] y es responsable de modular la intensidad de los picos de Bragg. De esta manera, el factor de forma incrementa o reduce la intensidad relativa de los máximos intercanal, pudiendo incluso eliminar completamente la contribución de un dado orden de Bragg (ver Fig. 2.3).

2.2. La aproximación semicuántica SIVR

Desde la inesperada detección de los patrones de GIFAD [9, 10], se propusieron diferentes modelos teóricos para su descripción. Estos métodos, que van desde aproximaciones clásicas y semiclásicas o semicuánticas hasta métodos cuánticos, han sido usados no sólo para simular las distribuciones de proyectiles dispersados experimentales, sino también para extraer información a partir de ellas. En este sentido, la descripción del fenómeno

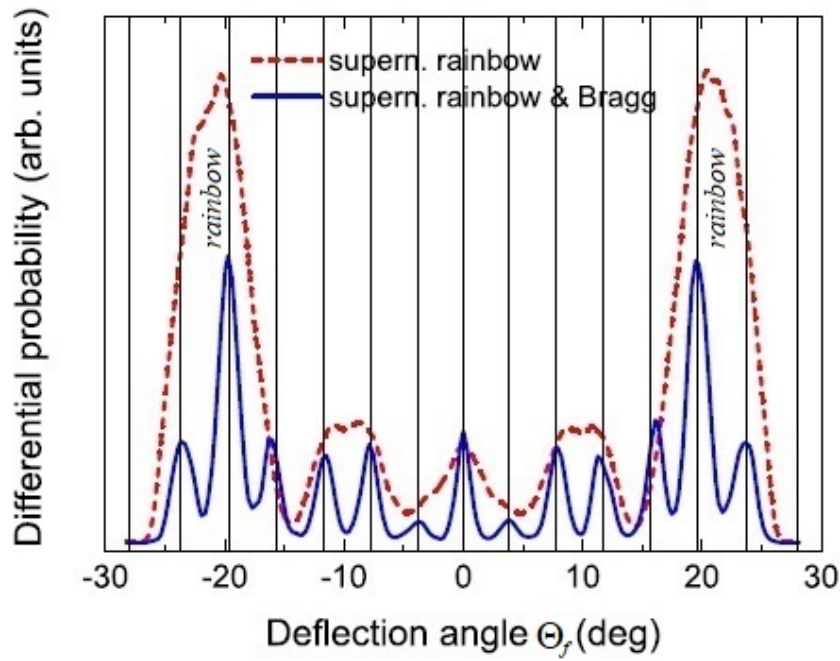


Figura 2.3: Distribución angular, en función del ángulo de deflexión $\Theta_f = \arctan(\varphi_f/\theta_f)$, para átomos de ^4He incidiendo con una energía de 7.3 keV sobre LiF(001) en la dirección $\langle 100 \rangle$, con un ángulo de incidencia $\theta_i = 0.71^\circ$. La línea roja punteada corresponde a la distribución considerando únicamente al término de interferencia intracanal, y la línea azul es el espectro completo, resultante de considerar los términos de interferencia intracanal e intercanal. Figura extraída de la Ref. [55].

GIFAD dentro de formalismos puramente cuánticos permite dar cuenta de los mecanismos de interferencia con gran precisión, pero a costa de un gran esfuerzo computacional y una interpretación física poco intuitiva [35, 53, 75]. Por el contrario, una descripción en términos de la mecánica clásica implica, no sólo una notable economía de recursos, sino también una rápida interpretación de los mecanismos físicos que intervienen. Sin embargo, la representación clásica excluye los fenómenos netamente cuánticos, como la interferencia, que es precisamente lo que buscamos describir en GIFAD. Por tal motivo es de sumo interés poder contar con un método que combine la ductilidad de la mecánica clásica con la descripción exhaustiva de la mecánica cuántica. A tal efecto surgen los llamados métodos semiclásicos, que combinan diversos aspectos de ambas descripciones. Varios de ellos han sido aplicados para describir GIFAD, siendo los más simples aquellos que incorporan secciones eficaces clásicas [31, 47, 48, 69] e incluyen una fase para dar cuenta de la interferencia cuántica. También se pueden mencionar los métodos basados en la aproximación eikonal, que han sido ampliamente usados para la investigación de GIFAD [52, 54, 74, 76, 85]. Sin embargo, nótese que aunque estos métodos representan razonablemente bien los patrones de difracción experimentales, todos ellos sobrestiman la intensidad de los máximos de Bragg cercanos al ángulo *rainbow* clásico. Esta deficiencia está relacionada a la descripción clásica de la dispersión *rainbow*, que presenta un punto de acumulación de trayectorias con máxima deflexión azimutal, dando origen a picos *rainbow* extremadamente puntiagudos. En cambio, en un tratamiento puramente cuántico, al igual que en adecuados cálculos semiclásicos, los picos *rainbow* corresponden a máximos suaves que presentan un comportamiento exponencialmente decreciente en la región externa, asociada con las transiciones clásicamente prohibidas. Para superar esta falencia de los métodos semiclásicos usados en GIFAD es que fue desarrollada la aproximación semicuántica *Surface-Initial Value Representation* (SIVR) [55], la cual incorpora una descripción aproximada de las transiciones clásicamente prohibidas.

La aproximación SIVR aplica el método *Initial Value Representation* (IVR), desarrollado por W. Miller [56] (ver Apénd. A) a procesos de colisiones con superficies, utilizando posteriormente la función de onda dada por el método IVR dentro de un formalismo de onda distorsionada [63]. Dado que el método SIVR ha servido como base para la totalidad de los desarrollos teóricos involucrados en esta tesis, a continuación brindaremos un breve resumen de su derivación.

2.2.1. Descripción cuántica de la colisión átomo-superficie

Consideraremos un proyectil atómico o molecular, sin carga neta, en incidencia rasante sobre una superficie cristalina. Como consecuencia de la colisión, el proyectil con momento inicial $\mathbf{K}_i$ es dispersado, sin penetrar en el material, hacia un estado final de momento $\mathbf{K}_f$. Dentro del marco de la mecánica cuántica, este sistema es descrito por el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V_s(\hat{\mathbf{R}}), \quad (2.7)$$

donde

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2m_p} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \quad (2.8)$$

es el hamiltoniano de la partícula libre asociado al átomo incidente, con masa m_p y posición $\mathbf{R}$, y V_s es el potencial de interacción proyectil-superficie, que depende del operador posición $\hat{\mathbf{R}}$.

Cuando el proyectil se encuentra suficientemente alejado de la superficie –tanto antes como después de la colisión– podemos considerarlo como una partícula libre, cuya función de onda en el espacio de coordenadas viene descrita por

$$\phi_j(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{R}}, \quad (2.9)$$

con $j = i, f$ los estados inicial y final, respectivamente. Los estados no perturbados dados por la Ec. (2.9) son autoestados de $\hat{H}_0$, esto es,

$$\hat{H}_0 \phi_j(\mathbf{R}) = E \phi_j(\mathbf{R}), \quad j = i, f, \quad (2.10)$$

donde E es la energía del sistema, la cual, para el caso de colisión elástica, satisface:

$$E = \frac{\mathbf{K}_i^2}{2m_p} = \frac{\mathbf{K}_f^2}{2m_p}. \quad (2.11)$$

En la teoría de dispersión cuántica, el estado del sistema a tiempo t , $|\Psi_i^+(t)\rangle$, se puede expresar en términos del operador evolución temporal $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t}$ como

$$|\Psi_i^+(t)\rangle = \hat{U}(t) |\phi_i\rangle, \quad (2.12)$$

donde el signo $+$ indica condiciones de contorno salientes, esto es:

$$\lim_{t \rightarrow 0} |\Psi_i^+(t)\rangle = |\phi_i\rangle, \quad (2.13)$$

siendo $t = 0$ el tiempo de inicio de la interacción proyectil-superficie. De aquí, la amplitud de transición *exacta* para la transición $\mathbf{K}_i \rightarrow \mathbf{K}_f$ se puede expresar como

$$A_{if} = \delta_{if} - i \int_0^{+\infty} dt \langle \Phi_f(t) | V_s(\hat{\mathbf{R}}) | \Psi_i^+(t) \rangle, \quad (2.14)$$

con $|\Phi_f(t)\rangle = e^{-iEt} |\phi_f\rangle$.

2.2.2. Probabilidad de transición SIVR

Nótese que la Ec. (2.12) es sólo una representación formal de la TDSE. En esta tesis, para obtener una solución que nos permita acceder a una interpretación más sencilla de los mecanismos físicos involucrados en GIFAD, recurrimos a una expresión aproximada del operador $\hat{U}(t)$, dada por el método IVR [56]. Dicho método esencialmente consiste en introducir la aproximación de Van Vleck [100] del operador de evolución temporal, pero sin utilizar la usual aproximación de fase estacionaria, tal como se detalla en el Apénd. A. Aplicando la Ec. (A.11) en la Ec. (2.12), el estado $|\Psi_i^+(t)\rangle$ puede ser aproximado por $|\Psi_i^{(SIVR)+}(t)\rangle$, dado por

$$|\Psi_i^{(SIVR)+}(t)\rangle = \frac{1}{(2\pi i)^{\frac{3}{2}}} \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) [J(t)]^{\frac{1}{2}} e^{iS_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0)} \langle \mathbf{R}_0 | \phi_i \rangle | \mathbf{R}_t \rangle, \quad (2.15)$$

donde $\mathbf{R}_t \equiv \mathbf{R}_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0)$ denota la posición del proyectil al tiempo t , obtenida siguiendo la evolución temporal dada por la trayectoria clásica con posición y momento iniciales $\mathbf{R}_0$ y $\mathbf{P}_0$, respectivamente, y las funciones $f_i(\mathbf{R}_0)$ y $g_i(\mathbf{P}_0)$ describen los perfiles espacial y de momento, respectivamente, del paquete de ondas incidente [64]. En la Ec. (2.15), S_t es la acción clásica a lo largo de la trayectoria $\mathbf{R}_t$, la cual es obtenida a partir de la Ec. (A.9):

$$S_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0) = \int_0^t dt' \left[\frac{P_{t'}^2}{2m_p} - V_s(\mathbf{R}_{t'}) \right], \quad (2.16)$$

con $\mathbf{P}_t = m_p \frac{d\mathbf{R}_t}{dt}$ el momento clásico del proyectil al tiempo t . La función

$$J(t) = \det \left[\frac{\partial \mathbf{R}_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0)}{\partial \mathbf{P}_0} \right] = e^{i\nu(t)\pi} |J(t)| \quad (2.17)$$

es un determinante (Jacobiano) y $\nu(t)$ es un número entero que está asociado al signo de $J(t)$ a un dado tiempo t . De esta forma, $\nu(t)$ representa un índice de Maslov dependiente del tiempo, el cual verifica que cada vez que $J(t)$ cambia de signo a lo largo de la trayectoria, el valor de $\nu(t)$ se incrementa en 1.

La aproximación semicuántica SIVR se obtiene utilizando el estado SIVR dentro de un formalismo de onda distorsionada [63]. Esto es, reemplazando en la Ec. (2.14) el estado $|\Psi_i^+(t)\rangle$ por el estado $|\Psi_i^{(SIVR)+}(t)\rangle$ dado por la Ec. (2.15), con lo cual la amplitud de transición SIVR se expresa como

$$A_{if}^{(SIVR)} = -i \int_0^{+\infty} dt \langle \Phi_f(t) | V_s(\widehat{\mathbf{R}}) | \Psi_i^{(SIVR)+}(t) \rangle. \quad (2.18)$$

Después de algunos pasos de álgebra, podemos reescribir la amplitud de transición SIVR como:

$$A_{if}^{(SIVR)} = \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) a_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0), \quad (2.19)$$

donde

$$a_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0) = -\frac{1}{(2\pi i)^{\frac{9}{2}}} \int_0^{+\infty} dt [J(t)]^{\frac{1}{2}} V_s(\mathbf{R}_t) e^{i(\varphi_t^{(SIVR)} - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_0)} \quad (2.20)$$

representa la amplitud de transición parcial asociada a una dada trayectoria clásica $\mathbf{R}_t$.

En la Ec. (2.20), el vector

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i \quad (2.21)$$

es la transferencia de momento del proyectil, y

$$\varphi_t^{(SIVR)} = \int_0^t dt' \left[\frac{1}{2m_p} (\mathbf{K}_f - \mathbf{P}_{t'})^2 - V_s(\mathbf{R}_{t'}) \right] \quad (2.22)$$

es la fase SIVR a tiempo t .

Utilizando el sistema de referencia de la Fig. 2.1, con el origen ubicado sobre un átomo de la capa atómica externa, las posiciones iniciales de las trayectorias clásicas $\mathbf{R}_t$ pueden

descomponerse como:

$$\mathbf{R}_0 \equiv \mathbf{R}_{0s} + Z_0 \hat{\mathbf{z}}, \quad (2.23)$$

donde $\mathbf{R}_{0s}$ es la proyección en el plano superficial $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ y Z_0 corresponde a la coordenada normal a la superficie. Eligiendo un valor de Z_0 lo suficientemente grande como para que la interacción entre el proyectil y la superficie sea despreciable, las trayectorias resultan independientes del valor de Z_0 considerado, y la Ec. (2.19) puede escribirse como:

$$A_{if}^{(SIVR)} = \int_S d\mathbf{R}_{0s} f_i(\mathbf{R}_{0s}) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) a_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0), \quad (2.24)$$

con S el área superficial de integración.

A partir de la Ec. (2.24), la probabilidad diferencial de dispersión con momento final $\mathbf{K}_f$ en la dirección del ángulo sólido $\Omega_f \equiv (\theta_f, \varphi_f)$ es dada por

$$\frac{dP^{(SIVR)}}{d\Omega_f} = K_f^2 |A_{if}^{(SIVR)}|^2. \quad (2.25)$$

2.2.3. Descripción SIVR de los mecanismos de interferencia

En la Ec. (2.24), la región de integración sobre la superficie, S , es determinada por el perfil espacial $f_i(\mathbf{R}_{0s})$ del paquete de ondas asociado a la partícula incidente. Si consideramos que el área cristalina S está compuesta por n celdas unidad reducidas, cada una de ellas centrada en $\mathbf{X}_{sj}$, con $j = 1, \dots, n$, podemos descomponer la integral en $\mathbf{R}_{0s}$ como una suma de n integrales sobre celdas unidad reducida. Ello nos permite expresar la amplitud $SIVR$ como

$$A_{if,n}^{(SIVR)} = A_{if,1}^{(SIVR)} S_n(\mathbf{Q}_s), \quad (2.26)$$

donde $A_{if,1}^{(SIVR)}$ se obtiene de evaluar la integral (2.24) sobre sólo una de las celdas unidad, $\mathbf{Q}_s$ es la componente del momento transferido $\mathbf{Q}$ en la dirección paralela a la superficie, y la función

$$S_n(\mathbf{Q}_s) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n e^{-i\mathbf{Q}_s \cdot \mathbf{X}_{sj}} \quad (2.27)$$

es un factor de estructura que tiene en cuenta la interferencia entre distintas celdas (ver Cap. 6 de la Ref. [67]).

La amplitud $A_{if,1}^{(SIVR)}$ está asociada a la interferencia intracanal y da origen a un espectro

que muestra dos picos intensos en los extremos angulares del patrón, correspondientes a los picos *rainbow*, y una secuencia de máximos secundarios llamados *rainbows* supernumerarios, como se observa en la Fig. 2.3. Tal como fue discutido en la Sec. 2.1.1, este perfil de intensidades está fundamentalmente determinado por el potencial axial de interacción, en particular, por su dependencia con la coordenada $\mathbf{Y}$ transversal al canal de incidencia. Notemos que mientras que los máximos *rainbow* supernumerarios son producidos por interferencia cuántica, los máximos *rainbow*, que corresponden a los picos externos de la distribución y que presentan una mayor intensidad, tienen un origen clásico, tal como lo mencionamos al comienzo de la Sec. 2.2.

El factor $S_n(\mathbf{Q}_s)$, en cambio, está asociado a la interferencia intracanal y proporciona información sobre la estructura cristalográfica exclusivamente. A causa de la alta velocidad del proyectil, la transferencia de momento a lo largo del canal axial es despreciable (Ec. (2.1)), por lo que podemos aproximar $S_n(\mathbf{Q}_s) \approx S_n(Q_y)$, donde $Q_y = K_f \cos \theta_f \sin \varphi_f$ es la componente del momento transferido transversal al canal de incidencia (eje $\hat{\mathbf{y}}$ en la Fig. 2.1). De esta manera, para incidencia sobre una superficie como LiF(001) a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$, $S_n(Q_y)$ puede expresarse como

$$S_N^{(110)}(Q_y) = \frac{\sin(N\beta)}{N \sin \beta}, \quad (2.28)$$

mientras que para el impacto a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ vale:

$$S_N^{(100)}(Q_y) = \frac{1}{(N^2 + 1)} \left[N^2 \frac{\sin(N\beta)}{N \sin \beta} + \frac{\cos(N\beta)}{\cos \beta} \right], \quad (2.29)$$

donde N es el número de canales a lo largo de la dirección transversal sobre el eje $\hat{\mathbf{y}}$ (fijado como un número impar de canales equivalentes abarcados por el área iluminada S) y $\beta = Q_y \frac{a_y}{2}$, con a_y el ancho del canal. De esta manera, para ambos canales, $S_N(Q_y)$ da lugar a los máximos de Bragg de igual intensidad, ubicados en

$$Q_y \frac{a_y}{2} = m\pi, \quad (2.30)$$

con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, siendo esta expresión equivalente a la Ec. (2.6). Notar que en ambos casos –Ec. (2.28) y (2.29)– el ancho de los picos de Bragg decrece cuando N aumenta.

De lo expuesto a lo largo de esta subsección, vemos que de la Ec. (2.26) se desprende

que $A_{if,1}^{(SIVR)}$ es el factor de forma que actúa como una envolvente de los picos de Bragg, determinando su intensidad relativa, tal como se ha discutido en la Subsec. 2.1.2.

2.3. Potenciales de interacción proyectil-superficie

Los patrones de GIFAD son extremadamente sensibles al potencial de interacción proyectil-superficie, por lo que su correcta descripción resulta un punto crucial en cualquier modelo teórico. En esta tesis hemos trabajado con dos clases de potenciales para modelar la interacción proyectil-superficie: potenciales construidos a partir de cálculos de estructura electrónica realizados con teoría de funcional densidad (DFT) y potenciales del tipo *pair-wise additive* (PA). Mientras los primeros, que serán descritos en el Cap. 8, son más precisos y aplicables a distinta clase de superficies (haluro-alcálinas, metálicas, de óxidos, etc.), pero involucran una mayor demanda computacional, los segundos, que describimos a continuación, son más simples de construir y han probado dar resultados satisfactorios para superficies aislantes, formadas por sitios iónicos positivos (aniones) y negativos (cationes), donde los electrones de valencia se mantienen mayormente ligados.

2.3.1. Potencial del tipo PA

El potencial PA utilizado para describir la interacción con la superficie aisladora de LiF se expresa como una suma de potenciales de interacción binarios entre el proyectil y los diferentes centros iónicos del cristal [71, 86]:

$$V_s(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{r}_B} v_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_B) + U_{pol}(\mathbf{R}), \quad (2.31)$$

donde $v_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{r})$ describe la interacción binaria de corto alcance entre el proyectil y el ion cristalino colocado en el sitio de la red de Bravais $\mathbf{r}_B$, en función del vector relativo $\mathbf{r}$, y $U_{pol}(\mathbf{R})$ denota el término de polarización del proyectil, que describe la interacción de largo alcance debido al reordenamiento de la densidad electrónica del proyectil atómico.

En nuestro modelo PA, los potenciales binarios $v_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{r})$ se expresan en términos de las densidades electrónicas no perturbadas del proyectil y de los sitios iónicos, incorporando no sólo las contribuciones no locales de estas densidades electrónicas, sino también la contribución de Madelung, es decir, el efecto de la red cristalina iónica sobre la densidad

electrónica alrededor de cada sitio iónico individual. Dichos potenciales binarios han sido descriptos en las referencias [71, 123] y su construcción no formó parte de este trabajo de tesis.

A su vez, el potencial $U_{pol}(\mathbf{R})$ depende del campo eléctrico de la superficie en la posición $\mathbf{R}$ del proyectil atómico:

$$U_{pol}(\mathbf{R}) = -\frac{\alpha_P}{2} \left| \sum_{\mathbf{r}_B} \mathbf{E}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_B) \right|^2, \quad (2.32)$$

donde α_P es la polarizabilidad dipolar del proyectil ($\alpha_P = 1.38$ a.u. para átomos de He y $\alpha_P = 2.67$ a.u. para átomos de Ne [71]) y $\mathbf{E}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{r})$ es el campo eléctrico producido por la carga asintótica del ion cristalino ubicado en $\mathbf{r}_B$. En las Ecs. (2.31) y (2.32), la suma sobre $\mathbf{r}_B$ cubre todos los sitios reticulares ocupados de la muestra cristalina, tomando en consideración la presencia de terrazas planas, así como la relajación de la capa atómica superior (*rumpling*) de cada terraza, mientras que el subíndice $\mathbf{r}_B$ en $v_{\mathbf{r}_B}$ y $\mathbf{E}_{\mathbf{r}_B}$ se incluyó para distinguir los dos iones diferentes (Li^+ y F^-) de la base cristalográfica. En esta tesis, el potencial PA fue construido considerando un *rumpling* d_{rump} , definido como la distancia de desplazamiento hacia afuera (adentro) de los iones F^- (Li^+) de la capa externa, con respecto a su posición en la superficie sin reconstrucción, igual a $d_{rump} = 0.046$ a.u. $= 0.024$ Å.

Capítulo 3

Efecto de *spot-beam*

La observación de patrones de GIFAD requiere, dada la naturaleza cuántica del fenómeno, de condiciones de incidencia (esquema de colimación, energía y ángulo de impacto) que garanticen un haz coherente. Modificando el grado de coherencia podemos obtener un patrón puramente intracanal o un patrón que combina las interferencias intra e intercanal, siendo este último más exigente en cuanto a la coherencia, dado que requiere una mayor longitud de coherencia transversal. Cuando la región coherentemente iluminada de la superficie tiene una extensión transversal menor que el ancho del canal, la posición de impacto de las partículas cobra importancia, dando lugar a distintas distribuciones parciales del proyectil. Cada una de estas distribuciones parciales explora una zona diferente del potencial superficial dentro del canal. De esta manera, la contribución de los distintos puntos de incidencia de las partículas sobre la superficie cristalina adquiere relevancia, originando un efecto decoherente de focalización o *spot-beam*, en inglés.

En lo que respecta a la influencia del esquema de colimación del haz atómico incidente, en las Refs. [65, 70, 73] se muestra como el tamaño de la apertura del colimador influye en la forma general de los patrones de difracción. Sin embargo, la mayor parte de los estudios sobre la influencia del grado de coherencia sobre los patrones de GIFAD [65, 73] fueron realizados para el sistema *benchmark* He-LiF(001), modificando la apertura del colimador y manteniendo la energía y el ángulo de impacto fijos ($E = 1$ keV y $\theta_i = 0.99^\circ$, respectivamente). En este capítulo realizaremos el estudio complementario, manteniendo fija la apertura del colimador y variando los parámetros E y θ_i , para los sistemas He-LiF(001) y Ne-LiF(001) e incidencia a lo largo del canal cristalográfico $\langle 110 \rangle$. En todos

los casos, excepto en la Sec. 3.4 (comparación experimental), la variación de E y θ_i será realizada de manera que la energía $E_\perp$, asociada al movimiento perpendicular al canal, se mantenga constante [83].

El método SIVR, descrito en la Sec. 2.2, resulta idóneo para el estudio propuesto, ya que ofrece una descripción clara e intuitiva de los mecanismos físicos involucrados en la interferencia, requiriendo además menos esfuerzo computacional que los métodos de resolución numérica de la ecuación de Schrödinger para considerar la corrugación tridimensional completa del potencial átomo-superficie. En esta investigación, utilizamos el potencial proyectil-superficie PA, presentado en la Sec. 2.3.1, el cual incluye términos no locales de la densidad electrónica en las energías cinética, de intercambio y de correlación, además de tener en cuenta la polarización del proyectil y la reconstrucción de la última capa superficial.

3.1. Paquete de ondas incidente

En el marco de la aproximación SIVR, la distribución espacial del paquete de ondas incidente, $f_i(\mathbf{R}_{0s})$, involucrada en el Ec. (2.24), se obtiene a través del grado de coherencia complejo [124] correspondiente a un haz atómico producido por una fuente cuasi-monocromática, incoherente y extensa, luego de pasar por un colimador.

Para nuestro análisis suponemos que el haz atómico atraviesa un colimador rectangular orientado perpendicular al momento $\mathbf{K}_i$ de las partículas incidentes y ubicado a una distancia grande de la fuente de partículas. Utilizando el sistema de referencia de la Fig. 2.1, los lados del colimador, de longitudes e_x y e_y , forman los ángulos $\theta_x = \frac{\pi}{2} - \theta_i$ y $\theta_y = 0$ con los versores $\hat{\mathbf{x}}$ y $\hat{\mathbf{y}}$, respectivamente, siendo θ_i el ángulo de incidencia medido con respecto a la superficie (ver Fig. 3.1).

Tal como hemos mencionado, la distribución espacial se determina a partir del grado de coherencia complejo, esto es:

$$|f_i(\mathbf{R}_{0s})|^2 \simeq |\mu(X_0, Y_0)|^2, \quad (3.1)$$

donde $\mathbf{R}_{0s} = X_0\hat{\mathbf{x}} + Y_0\hat{\mathbf{y}}$ denota la proyección sobre el plano superficial del punto de inicio de la trayectoria y $\mu(X_0, Y_0)$ es el grado de coherencia complejo en la posición

$\mathbf{R}_0 = (X_0, Y_0, Z_0)$ [Ec. (2.23)]. La función $\mu(X_0, Y_0)$ puede ser derivada a partir del teorema de Van Cittert-Zernike [124], como [Ecs. (A.9) y (A.10) de la Ref. [73]]:

$$|\mu(X_0, Y_0)|^2 = j_0^2 \left(\frac{\pi e_x}{\lambda_\perp L'} X_0 \right) j_0^2 \left(\frac{\pi e_y}{\lambda L'} Y_0 \right), \quad (3.2)$$

donde $j_0(r)$ es la función esférica de Bessel, λ la longitud de onda de De Broglie de las partículas incidentes [Ec. (2.3)], $\lambda_\perp$ la longitud de onda de De Broglie perpendicular [Ec. (2.4)], y $L' = L - Z_0/\sin \theta_i$, con L la distancia entre la superficie y el colimador. En la mayoría de los casos, la coordenada Z_0 , correspondiente a una región donde la interacción proyectil-superficie es despreciable, puede tomarse del orden de la constante de red superficial. Dado que $Z_0 \ll L$, podemos entonces aproximar $L' \cong L$.

A su vez, la función esférica de Bessel admite el siguiente desarrollo en serie de potencias $j_0(r) = \frac{\sin(x)}{x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-r^2)^n}{(2n+1)!}$. De aquí, es posible aproximar la parte central del paquete de ondas por un producto de funciones gaussianas:

$$G(\sigma, r) = \left(\frac{2}{\pi \sigma^2} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[- \left(\frac{r^2}{\sigma^2} \right) \right], \quad (3.3)$$

de forma tal que

$$f_i(\mathbf{R}_{0s}) = G(\sigma_x, X_0) G(\sigma_y, Y_0), \quad (3.4)$$

donde

$$\sigma_x = \frac{\lambda_\perp L}{\sqrt{2} e_x}, \quad \sigma_y = \frac{\lambda L}{\sqrt{2} e_y}. \quad (3.5)$$

representan los anchos efectivos de las distribuciones $|G(\sigma_x, X_0)|^2$ y $|G(\sigma_y, Y_0)|^2$, respectivamente, definidos como la desviación cuadrática media [64] (ver Fig. 3.2). Notar que estos anchos están asociados a las longitudes de coherencia transversal del paquete de ondas en las direcciones $\hat{\mathbf{x}}$ y $\hat{\mathbf{y}}$, respectivamente, siendo la longitud de coherencia transversal una magnitud crucial no sólo en GIFAD, sino también en cualquier problema de interferometría de onda-materia [87, 90]. Si ahora consideramos de manera explícita los distintos puntos de impacto del haz sobre la superficie, $\mathbf{b} = x_b \hat{\mathbf{x}} + y_b \hat{\mathbf{y}}$, podemos definir el perfil espacial del paquete de ondas inicial, involucrado en la Ec. (2.24), como

$$f_i(\mathbf{R}_{0s}, \mathbf{b}) = G(\sigma_x, X_0 - x_b) G(\sigma_y, Y_0 - y_b), \quad (3.6)$$

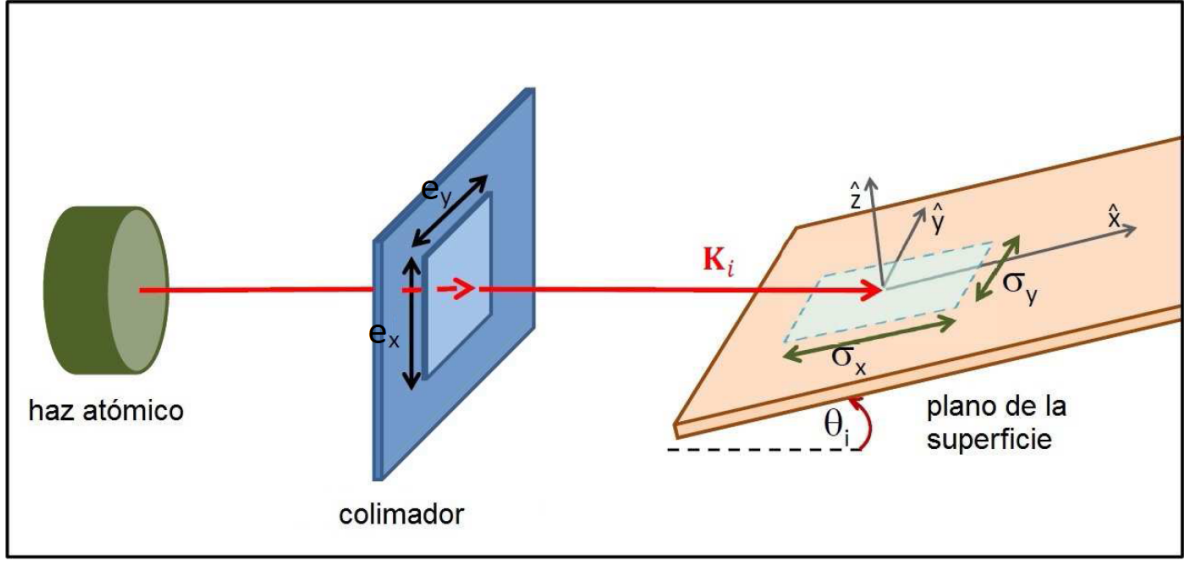


Figura 3.1: Esquema del colimador y de la región superficial coherentemente iluminada.

donde tenemos que tener en cuenta tanto la variación de $\mathbf{R}_{0s}$ como la del punto de impacto $\mathbf{b}$.

Por otra parte, a diferencia de la coherencia transversal, la coherencia longitudinal no es un parámetro relevante en GIFAD, dado que los experimentos se realizan con haces cuasi-monocromáticos [87], es decir, con $\Delta E/E \ll 1$ [70]. Por lo tanto, el momento inicial de las trayectorias satisface la conservación de la energía, siendo $|\mathbf{P}_0| = P_0 = \sqrt{2m_p E}$. La integral sobre $\mathbf{P}_0$ involucrada en la Ec. (2.24) puede entonces expresarse en términos de las variables angulares θ_0 y φ_0 , siendo $\mathbf{P}_0 = P_0(\cos\theta_0 \cos\varphi_0, \cos\theta_0 \sin\varphi_0, -\sin\theta_0)$, con θ_0 y φ_0 contenidas en una dada distribución centrada en θ_i y en $\varphi_i = 0$, respectivamente.

La distribución de momentos del paquete de ondas incidente puede también describirse en términos de funciones gaussianas:

$$g_i(\mathbf{P}_0) \simeq g_i(\Omega_0) = G(\sigma_{\theta_0}, \theta_0 - \theta_i) G(\sigma_{\varphi_0}, \varphi_0), \quad (3.7)$$

donde $\Omega_0 = (\theta_0, \varphi_0)$ es el ángulo sólido correspondiente a la dirección de $\mathbf{P}_0$ y los anchos de las distribuciones gaussianas angulares se obtienen a partir del principio de incertidumbre de Heisenberg [64] como:

$$\sigma_{\theta_0} = \frac{\lambda_{\perp}}{2\sigma_x}, \quad \sigma_{\varphi_0} = \frac{\lambda}{2\sigma_y}. \quad (3.8)$$

Reemplazando las Ecs. (3.6) y (3.7) en la Ec. (2.24) obtenemos la expresión de la amplitud

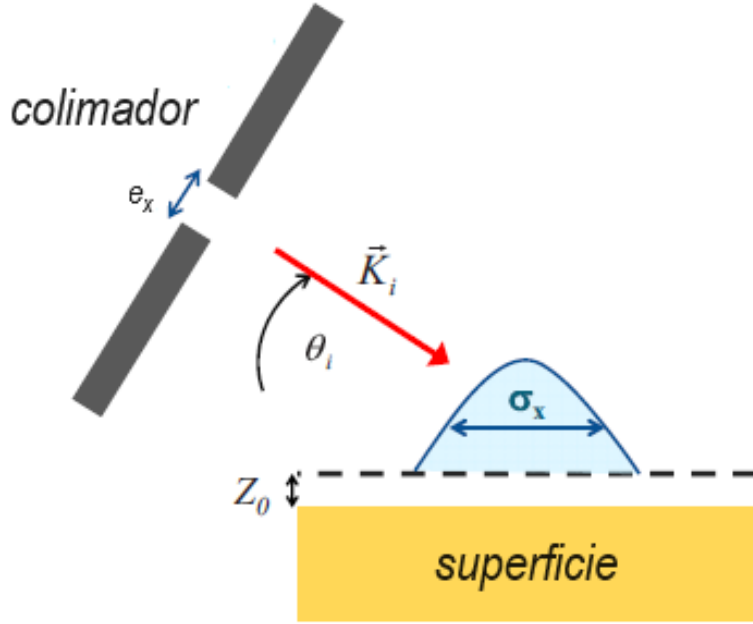


Figura 3.2: Vista lateral del proceso de dispersión y del paquete de ondas incidente [65].

de transición en función del punto $\mathbf{b}$ de incidencia sobre la superficie:

$$A_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{b}) = 2m_p K_i \int_S d\mathbf{R}_{0s} f_i(\mathbf{R}_{0s} - \mathbf{b}) \int d\Omega_0 g_i(\Omega_0) a_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0), \quad (3.9)$$

donde $a_{if}^{(SIVR)}$ está dada por la Ec. (2.20).

Teniendo en cuenta que los patrones de GIFAD son producidos por la interferencia de un solo proyectil consigo mismo, las contribuciones a la probabilidad de dispersión originadas en los diferentes puntos de incidencia deben ser sumadas incoherentemente, es decir, sumando los módulos al cuadrado de las amplitudes de transición $A_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{b})$ para todos los posibles puntos $\mathbf{b}$, sin considerar sus fases relativas. Por consiguiente, la probabilidad diferencial de dispersión para el momento final $\mathbf{K}_f$ en la dirección del ángulo sólido $\Omega_f \equiv (\theta_f, \varphi_f)$ está dada, por

$$\frac{dP^{(SIVR)}}{d\Omega_f} = K_f^2 \int d\mathbf{b} |A_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{b})|^2. \quad (3.10)$$

En cuanto a la evaluación numérica de las integrales involucradas en las Ecs. (3.9) y (3.10), sobre $\mathbf{R}_{0s} \equiv (X_0, Y_0)$, $\Omega_0 \equiv (\theta_0, \varphi_0)$ y $\mathbf{b} \equiv (x_b, y_b)$, en este trabajo recurrimos a la técnica de Monte Carlo para calcular dicha integral hexadimensional (6D), utilizando

aproximadamente 10^7 puntos. Nótese que cada uno de esos puntos involucra una integración temporal adicional a lo largo del camino clásico, incluida en $a_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0)$ [Ec. (2.20)], la cual se evaluó con un método de integración adaptativo por pasos.

3.2. Dependencia con el número de canales iluminados

Tal como hemos discutido en la Sec. 2.2.3, los espectros de GIFAD se ven afectados por el número de canales equivalentes que son coherentemente iluminados por el haz incidente. A partir del perfil espacial del haz incidente, definido por las Ecs. (3.6) y (3.5), el número N de canales coherentemente iluminados se puede estimar como *:

$$N = \frac{2\sigma_y}{a_y} = \frac{L}{a_y e_y} \frac{2\pi}{\sqrt{m_p E}}, \quad (3.11)$$

donde a_y es el ancho del canal de incidencia, que para la dirección $\langle 110 \rangle$ de LiF(001) es $a_y = 5.4$ a.u.

En esta sección, al igual que en la Sec. 3.3, consideramos la incidencia de átomos de Ne a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ de una superficie LiF(001), manteniendo una energía normal fija: $E_{\perp} = 0.3$ eV. Dichas condiciones de incidencia se completan con un colimador cuadrado, de dimensiones $e_x = e_y = 0.2$ mm, ubicado a una distancia $L = 25$ cm de la superficie.

En la Fig. 3.3 mostramos las probabilidades diferenciales SIVR en función del ángulo de deflexión $\Theta_f = \arctan(\varphi_f/\theta_f)$ (ver Fig. 2.1), para diferentes energías de impacto: $E = 0.3, 0.8$ y 1.6 keV. Para el caso ideal de colimación perfecta, correspondiente a la incidencia de un paquete de ondas planas extendido transversalmente ($N \rightarrow +\infty$), se espera que los patrones de GIFAD sean independientes de E para una misma $E_{\perp}$ [91]. Sin embargo, dado que bajo las mismas condiciones de colimación, el número de canales coherentemente iluminados depende también de la energía total [Ec. (3.11)], los espectros de GIFAD para una dada energía normal varían con E [93]. Por tal motivo, en la Fig. 3.3, la distribución de proyectiles para $E = 0.3$ eV, que corresponde a $N = 2.3$ canales iluminados, muestra picos de Bragg bien definidos, pero dichos picos se desvanecen conforme aumenta la energía

*Con esta definición podemos garantizar que aproximadamente el 95 % de la función de onda incidente cubre N canales equivalentes antes de la colisión con la superficie.

total, hasta llegar a $E = 1.6$ keV ($N = 1$), energía para la cual el espectro presenta únicamente máximos supernumerarios, asociados con interferencia intracanal pura.

En la Fig. 3.3 analizamos también la influencia del efecto de *spot-beam* comparando los espectros derivados de la Ec. (3.10) con los obtenidos a partir de la Ec. (2.25), la cual no tiene en cuenta el punto $\mathbf{b}$ de enfoque del haz. Como es esperable, para $E = 0.3$ y 0.8 keV, dado que la cantidad de canales coherentemente iluminados es mayor a uno, la contribución del efecto de *spot-beam* es despreciable. En cambio, cuando la longitud transversal de la región iluminada es comparable al ancho de un canal, como sucede para $E = 1.6$ keV, la diferencia entre los espectros considerando y sin considerar el efecto de *spot-beam* es apreciable. Este comportamiento se debe a que cuando $N \gtrsim 1$, las amplitudes de transición SIVR correspondientes a los distintos puntos de enfoque del haz, dadas por la Ec. (3.9), son similares entre sí, y por lo tanto, la Ec. (3.10) se aproxima, a menos de un factor, a:

$$\frac{dP^{(SIVR)}}{d\Omega_f} \simeq K_f^2 |A_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{b} = 0)|^2, \quad (3.12)$$

donde $\mathbf{b} = 0$ indica un punto de enfoque ubicado en el centro del canal. Nótese que la Ec. (3.12) coincide con la Ec. (2.25), derivada sin incluir el efecto de *spot-beam*. Pero, cuando la energía aumenta por encima de la energía límite para la interferencia intracanal pura, como ocurre para $E = 1.6$ keV, la región iluminada por el haz se reduce, por lo que la coordenada y_b correspondiente al punto de enfoque se vuelve relevante, dando lugar a diferentes distribuciones parciales $|A_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{b})|^2$. Cada una de estas distribuciones parciales sondea diferentes zonas del potencial superficial dentro del canal, originando que el efecto de *spot-beam*, asociado a la integral sobre $\mathbf{b}$ en la Ec. (3.10), sea importante.

En la Fig. 3.4 podemos apreciar la influencia del efecto de enfoque sobre los patrones de GIFAD cuando la longitud transversal de la región iluminada es menor al ancho del canal. Las energías $E = 2, 3$ y 8 keV, corresponden a $N = 0.9, 0.7$ y 0.4 , respectivamente. En todos los casos es apreciable la diferencia entre el espectro obtenido a partir de la Ec. (3.10), incluyendo el efecto de *spot-beam*, y la distribución correspondiente a la interferencia intracanal pura, derivada por medio de la Ec. (3.12) para $N = 1$. Además puede observarse como la contribución del efecto de *spot-beam* conserva las posiciones angulares de los máximos supernumerarios, pero introduce un fondo de decoherencia en la región central, en torno a la dirección de reflexión especular ($\Theta_f = 0$), con respecto al espectro

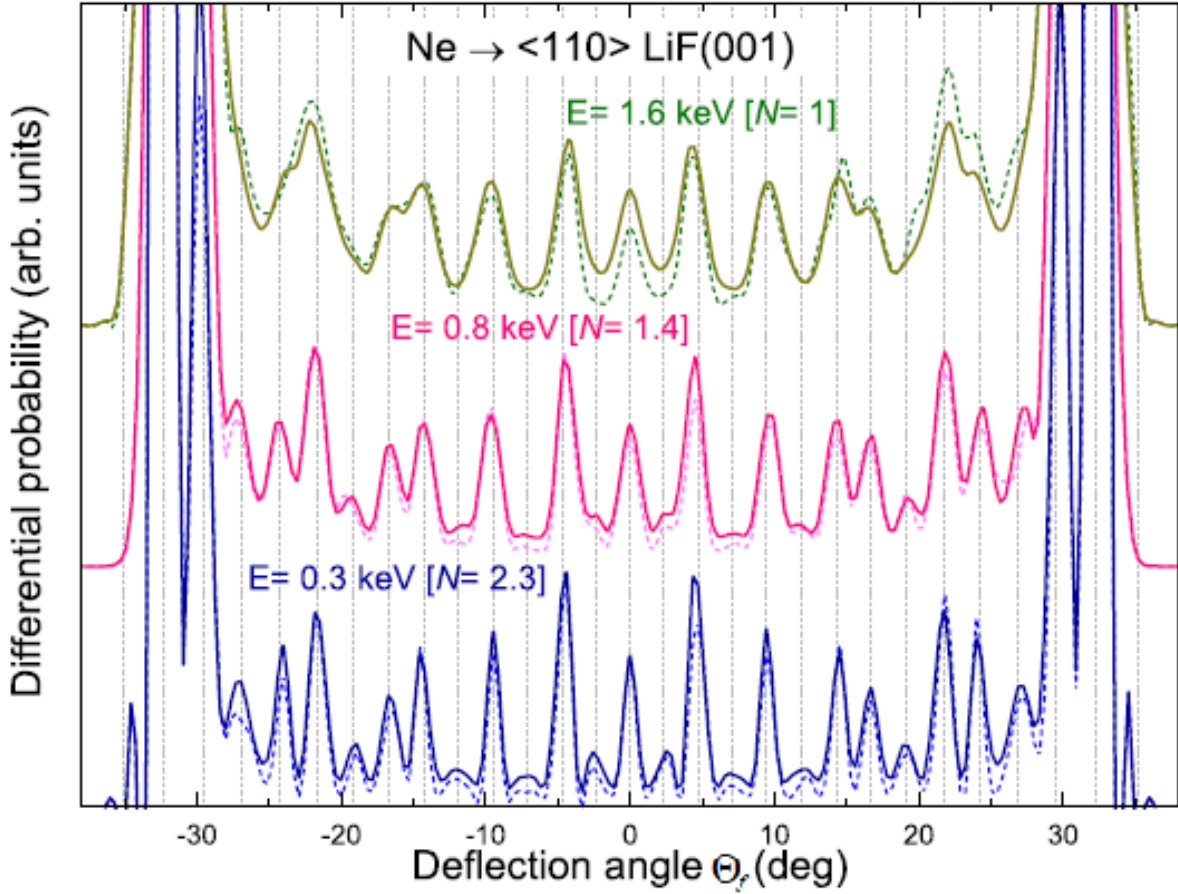


Figura 3.3: Espectros angulares, en función del ángulo de deflexión Θ_f , para átomos de Ne que inciden sobre LiF(001) en la dirección $\langle 110 \rangle$, con $E_{\perp} = 0.3$ eV y diferentes energías totales: $E = 0.3, 0.8$ y 1.6 keV. Los números entre corchetes indican el número de canales coherentemente iluminados, de acuerdo a Ec. (3.11). Las líneas continuas (discontinuas) corresponden a los resultados SIVR con (sin) efecto de *spot-beam*. Las líneas punteadas verticales corresponden a las posiciones de los picos de Bragg [Ec. (2.30)].

para $N = 1$. La extensión angular de dicho fondo depende de N , aumentando a medida que N disminuye, como se puede apreciar comparando las Figs. 3.4(a) y 3.4(b).

Por otra parte, el efecto de *spot-beam* es aún más relevante cuando la longitud transversal de la región coherentemente iluminada corresponde a $N \leq 0.5$, esto es, a la mitad del canal. En la Fig. 3.4(c) se aprecia cómo la distribución para una energía de $E = 8$ keV ($N = 0.4$) se ve fuertemente afectada por el efecto de *spot-beam* cuando se la compara con la originada por la interferencia intracanal pura, correspondiente a $N = 1$. En este caso, las diferentes posiciones $\mathbf{b}$ del punto de enfoque permiten que los proyectiles exploren, por separado, zonas de la superficie de energía potencial con pendientes positivas o negativas, lo que origina estructuras de interferencia ubicadas en ángulos de deflexión negativos o positivos, respectivamente. Solo cuando se suman estas contribuciones parciales, como se indica en la Ec. (3.10), el espectro angular incluyendo la contribución del efecto de *spot-beam* presenta picos supernumerarios definidos en todo el rango angular. Pero además, en la Fig. 3.4(c) el efecto de *spot-beam* introduce un fondo no coherente que se halla extendido angularmente, lo cual reduce la visibilidad de las estructuras de interferencia, con respecto a la observada en el espectro de interferencia intracanal pura.

3.3. Transición de distribuciones cuánticas a clásicas

En esta sección analizaremos cómo la disminución de N por debajo de la unidad reduce la visibilidad de los patrones de difracción, originando una transformación gradual de distribuciones de proyectiles conteniendo estructuras de interferencia (distribuciones cuánticas) a distribuciones clásicas, sin signos de interferencia. A fin de comprender este efecto, conviene analizar el perfil del potencial superficial en la región cercana al punto de reflexión de los proyectiles, el cual, en una primera aproximación, gobierna la interferencia intracanal. En este punto debemos remarcar que, si bien el método SIVR se obtiene a partir de un potencial superficial tridimensional (3D) y no se realiza ninguna reducción dimensional durante la dinámica, los patrones de GIFAD pueden analizarse en términos del potencial axial $V_s^{(axial)}$ (potencial promediado a lo largo del canal), tal como se discutió en la Sec. 2.1.1. Por tal motivo, los contornos equipotenciales de $V_s^{(axial)}$ pueden proporcionarnos información útil sobre el mecanismo de interferencia intracanal.

En la Fig. 3.5(a) mostramos la curva equipotencial, $Z(Y)$, correspondiente a $E_{\perp} = 0.3$

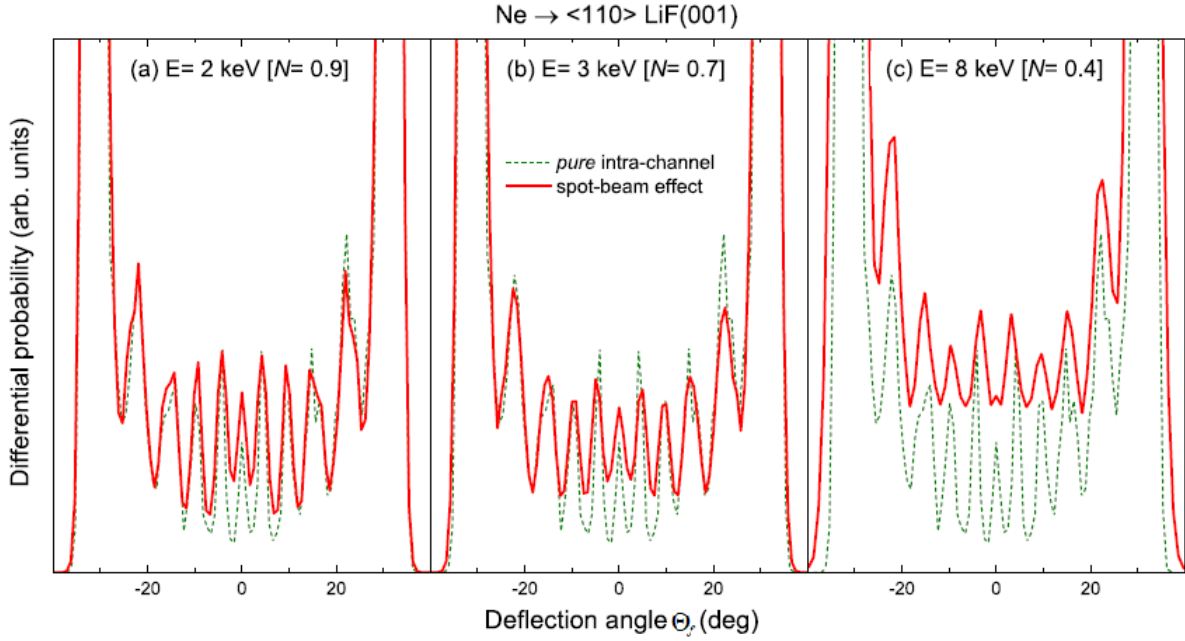


Figura 3.4: Espectros angulares, en función del ángulo de deflexión Θ_f , para átomos de Ne que inciden sobre LiF(001) en la dirección $\langle 110 \rangle$, con $E_{\perp} = 0.3$ eV y diferentes energías totales: (a) $E = 2$ keV ($N = 0.9$); (b) $E = 3$ keV ($N = 0.7$); (c) $E = 8$ keV ($N = 0.4$). La línea roja sólida corresponde a la distribución angular incluyendo el efecto de *spot-beam*, obtenida de la Ec. (3.10); la línea verde discontinua corresponde a la distribución intracanal correspondiente a $N = 1$, dada por la Ec. (3.12).

eV (promediada a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ de LiF(001)), en función de la coordenada Y normalizada con el ancho del canal. Sirviéndonos de esta imagen, la interferencia intracanal se produce por la suma coherente de las amplitudes de transición $a_{if}^{(SIVR)}$ correspondientes a trayectorias que se reflejan en puntos de retorno con diferente coordenada Y dentro del canal, pero con la misma pendiente dZ/dY de la curva equipotencial promediada, la cual determina el ángulo azimuthal final [11]. En este caso –en el que, por cierto, estamos despreciando efectos dinámicos que puedan desviar las trayectorias reflejadas en distintos puntos con igual pendiente– podemos observar en la Fig. 3.5(b) que sólo hay dos trayectorias diferentes que contribuyen al espectro de interferencia intracanal en una dada posición angular φ_f , excepto cerca de los ángulos *rainbow*, donde infinitos puntos de retorno convergen alrededor de un máximo o mínimo de dZ/dY . De esto se desprende que, si definimos l_y como la distancia transversal entre los puntos de retorno de las dos trayectorias que interfieren para un dado ángulo φ_f (o Θ_f), un requisito para observar una estructura de *rainbow* supernumerario en dicho ángulo (dentro del límite angular definido por los picos *rainbow*) viene dado por la condición de que el valor de N debe ser mayor que $l_t = l_y/a_y$. Esto puede apreciarse en la Fig. 3.6, donde vemos que el espectro para átomos

de Ne que inciden a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ con una energía $E = 16$ keV, correspondiente a $N = 0.3$, no presenta el máximo de interferencia central, aún considerando el efecto de *spot-beam*. Dicho pico central, visible en el espectro de interferencia intracanal pura, está asociado con un valor l_t más alto (esto es, $l_t = 0.5$, correspondiente a dos trayectorias que corren sobre las filas cristalográficas de Li^+ y F^- , respectivamente), verificando $l_t > N$ en el caso de la Fig. 3.6. Por consiguiente, en esta figura los picos *rainbow* supernumerarios son visibles sólo en ángulos de deflexión mayores. El mismo efecto es también observado en la Fig. 3.4(c), correspondiente a $N = 0.4$. Además, en la Fig. 3.6 la visibilidad de las estructuras de interferencia disminuye y el espectro tiende a la distribución clásica, en la que sólo se observan los máximos *rainbow*, cuando el efecto de *spot-beam* es tenido en cuenta.

La transición de distribuciones cuánticas a clásicas en GIFAD puede estudiarse cuantitativamente analizando la visibilidad $\nu(n)$ asociada a los máximos de los *rainbows* supernumerarios, indicados con $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, donde $n = 0$ corresponde al pico central en la Fig. 3.6. De manera similar a la óptica [124], definimos la visibilidad para GIFAD como:

$$\nu(n) = \frac{I_{max}^{(n)} - I_{min}^{(n)}}{I_{max}^{(n)} + I_{min}^{(n)}}, \quad (3.13)$$

donde $I_{max}^{(n)}$ es la probabilidad diferencial $dP^{(SIVR)}/d\Theta_f$, que surge de la Ec. (3.10), en la posición angular del máximo *rainbow* supernumerario de orden n , e $I_{min}^{(n)}$ es el valor promedio de la probabilidad diferencial en las posiciones angulares de los dos mínimos adyacentes. Esta visibilidad, como está definida en la Ec. (3.13), provee una medida del grado de coherencia del haz dispersado [82, 124]. En la Fig. 3.7 mostramos la visibilidad $\nu(n)$ (normalizada con la visibilidad para $N = 1$), en función de la energía de impacto para átomos de Ne que inciden a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ con $E_{\perp} = 0.3$ eV. De la figura puede apreciarse como, debido al efecto de *spot-beam*, bajo las mismas condiciones de colimación, la visibilidad tiende a disminuir cuando la energía aumenta por encima del valor correspondiente a la interferencia intracanal pura (en nuestro caso, $E = 1.6$ keV). Dicha disminución es más pronunciada para los picos centrales que para los más externos, en concordancia con la condición $N \gtrsim l_t$ requerida para la observación de los máximos supernumerarios. Para valores de E más altos, y, por consiguiente, valores de N más bajos, las estructuras de interferencia se difuminan gradualmente y todas las

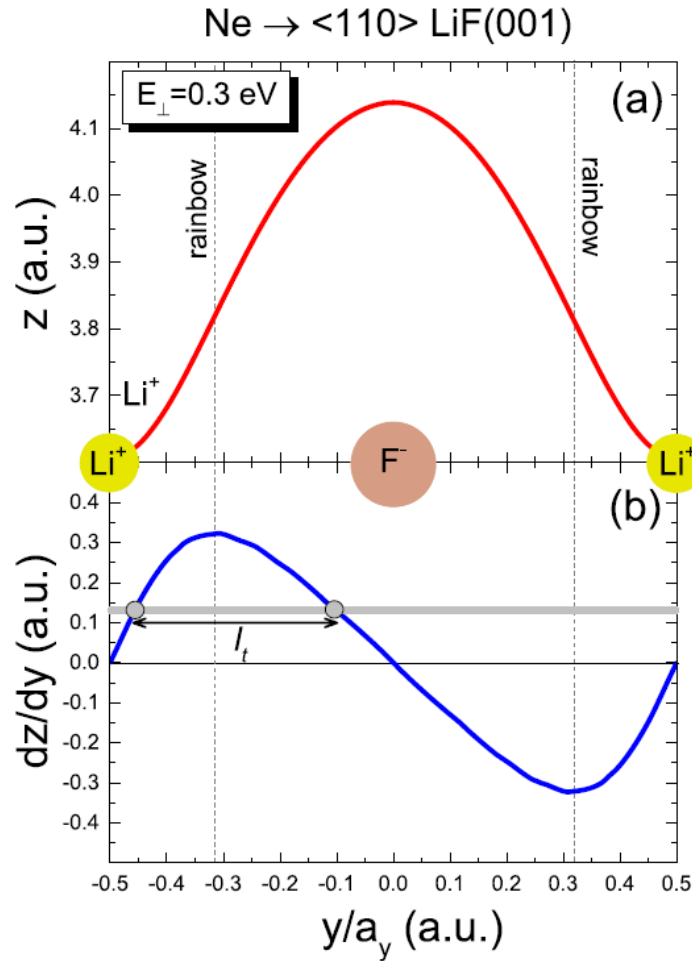


Figura 3.5: Análisis del contorno equipotencial, promediado a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$, para la interacción Ne-LiF(001). En (a) la línea roja corresponde a la curva equipotencial $Z(Y)$ para $E_{\perp} = 0.3$ eV, mientras que en (b) la curva azul corresponde a la derivada dZ/dY de la curva equipotencial de (a). Los círculos grises indican las posiciones de los puntos de retorno correspondientes a dos trayectorias diferentes que interfieren en un ángulo de deflexión dado. Las líneas verticales discontinuas señalan las posiciones de los puntos de retorno correspondientes a las trayectorias que contribuyen a los máximos *rainbow*.

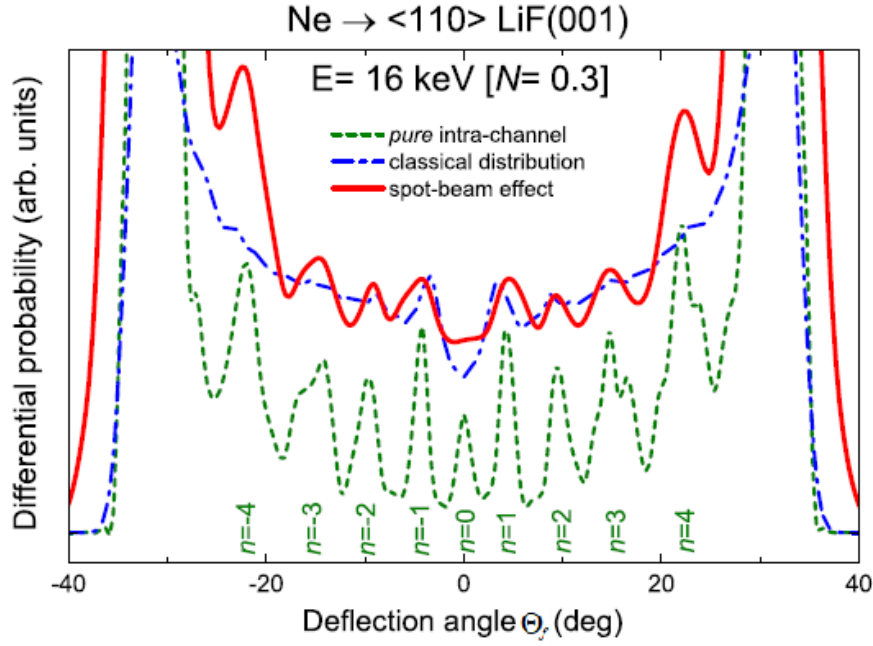


Figura 3.6: Espectro angular, en función del ángulo de deflexión Θ_f , para átomos de Ne que inciden sobre LiF(001) en la dirección $\langle 110 \rangle$, con energía normal $E_{\perp} = 0.3 \text{ eV}$ y energía total $E = 16 \text{ keV}$ ($N = 0.3$). La línea roja corresponde a la distribución SIVR incluyendo el efecto de *spot-beam*. La línea azul discontinua, a la distribución clásica para $N = 1$, y la línea verde, a la distribución SIVR para $N = 1$, correspondiente a interferencia intracanal pura. Los valores de n indican el orden de los diferentes picos *rainbow* supernumerarios.

funciones $\nu(n)$ disminuyen lentamente, provocando que las distribuciones se acerquen al límite clásico, es decir, con $\nu(n) \approx 0$, donde los efectos cuánticos de interferencia desaparecen completamente.

3.4. Comparación experimental

Finalmente, para corroborar nuestro análisis de la influencia de las condiciones de incidencia, en esta sección contrastamos los resultados de las simulaciones derivadas con el modelo SIVR incluyendo el efecto de *spot-beam* [Ec. (3.10)] con los resultados experimentales disponibles [99] para átomos de helio que inciden sobre LiF(001) a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$. En la Fig. 3.8 comparamos las distribuciones angulares 2D teóricas y experimentales, obtenidas variando la energía de impacto pero manteniendo un ángulo de incidencia fijo, es decir, $\theta_i = 1.1^\circ$ [99]. En nuestros cálculos hemos considerado una rendija de colimación rectangular, con lados $e_x = 1.5 \text{ mm}$ y $e_y = 0.3 \text{ mm}$, lo que produce una dispersión angular $\sigma_{\varphi_0} = 0.05^\circ$, comparable al valor experimental [99]. Los espectros teóricos obtenidos reproducen muy bien los experimentales, observándose claramente la

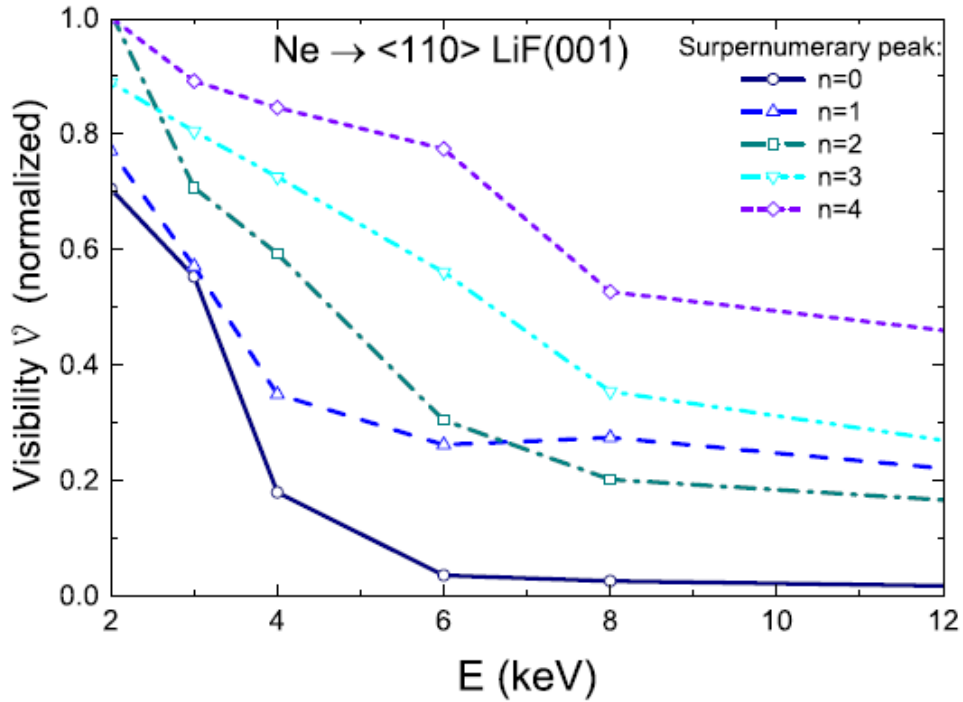


Figura 3.7: Visibilidad $\nu(n)$, normalizada a la visibilidad para $N = 1$, como función de la energía total E , para átomos de Ne que inciden sobre LiF(001) en la dirección $\langle 110 \rangle$, con $E_{\perp} = 0.3$ eV.

transición cuántico-clásica al aumentar la energía de incidencia. En los paneles superiores de la Fig. 3.8, para $E = 1.25$ keV, la distribución teórica concuerda con la experimental, mostrando picos de Bragg no completamente resueltos, asociados con $N = 1.6$. En cambio, para $E = 3.5$ keV [$N = 1.0$] (paneles centrales), los picos de Bragg desaparecen por completo del espectro, y los patrones de GIFAD simulados y experimentales muestran sólo máximos supernumerarios, correspondientes a la iluminación de un solo canal. Por último, para $E = 9$ keV [$N = 0.6$] (paneles inferiores), los máximos de interferencia son apenas visibles como picos aislados en el espectro angular SIVR debido a la contribución del efecto de *spot-beam*. En este caso, tanto la distribución teórica como la experimental tienden a la distribución clásica, mostrando un máximo amplio e intenso en $\varphi_f = 0$ y dos picos *rainbow* en los ángulos más externos.

El buen acuerdo entre la aproximación SIVR y el experimento observado en la Fig. 3.8 confirma que la dependencia con E de las características generales de las distribuciones experimentales de GIFAD se debe fundamentalmente a la variación de la longitud de coherencia transversal, tal como fue propuesto en la Ref. [70]. Sin embargo, en este punto es necesario mencionar que existen otros efectos no incluidos en el modelo SIVR, como

los procesos inelásticos y las vibraciones de la red cristalina [12], que pueden contribuir a reducir la coherencia, promoviendo la transición de distribuciones de proyectiles cuánticas a clásicas. En particular, este último efecto –vibraciones de los átomos de la red cristalina– será incluido en las simulaciones presentadas en los capítulos 5, 6 y 7.

3.5. Conclusiones

En este capítulo hemos investigado la influencia de las condiciones de incidencia sobre las características generales de los patrones GIFAD producidos por incidencia de átomos de Ne y He sobre una superficie de LiF(001). El estudio estuvo centrado en el efecto de *spot-beam*, originado por las posiciones aleatorias del punto de enfoque del haz, basando nuestro análisis en el número N de canales paralelos equivalentes que son iluminados coherentemente por el haz atómico. De esta manera, mostramos que cuando se iluminan de manera coherente varios canales paralelos, el efecto de *spot-beam* no afecta significativamente los patrones GIFAD. Sin embargo, dicho efecto se vuelve importante cuando sólo una porción de un único canal cristalográfico es iluminada de manera coherente por las partículas incidentes. En particular, para valores de N en el rango de $0.5 \lesssim N \lesssim 1$, el efecto de *spot-beam* ayuda a recuperar los picos correspondientes a los *rainbow* supernumerarios, los cuales exploran diferentes regiones del potencial átomo-superficie. Además, encontramos que para $N \leq 1$ la contribución del *spot-beam* da lugar a un fondo no coherente, que modifica fuertemente la visibilidad de las estructuras de interferencia. De esta forma, el efecto de *spot-beam* contribuye a la transición gradual de las distribuciones cuánticas a las clásicas cuando la energía de impacto aumenta, manteniendo fijas las condiciones de colimación.

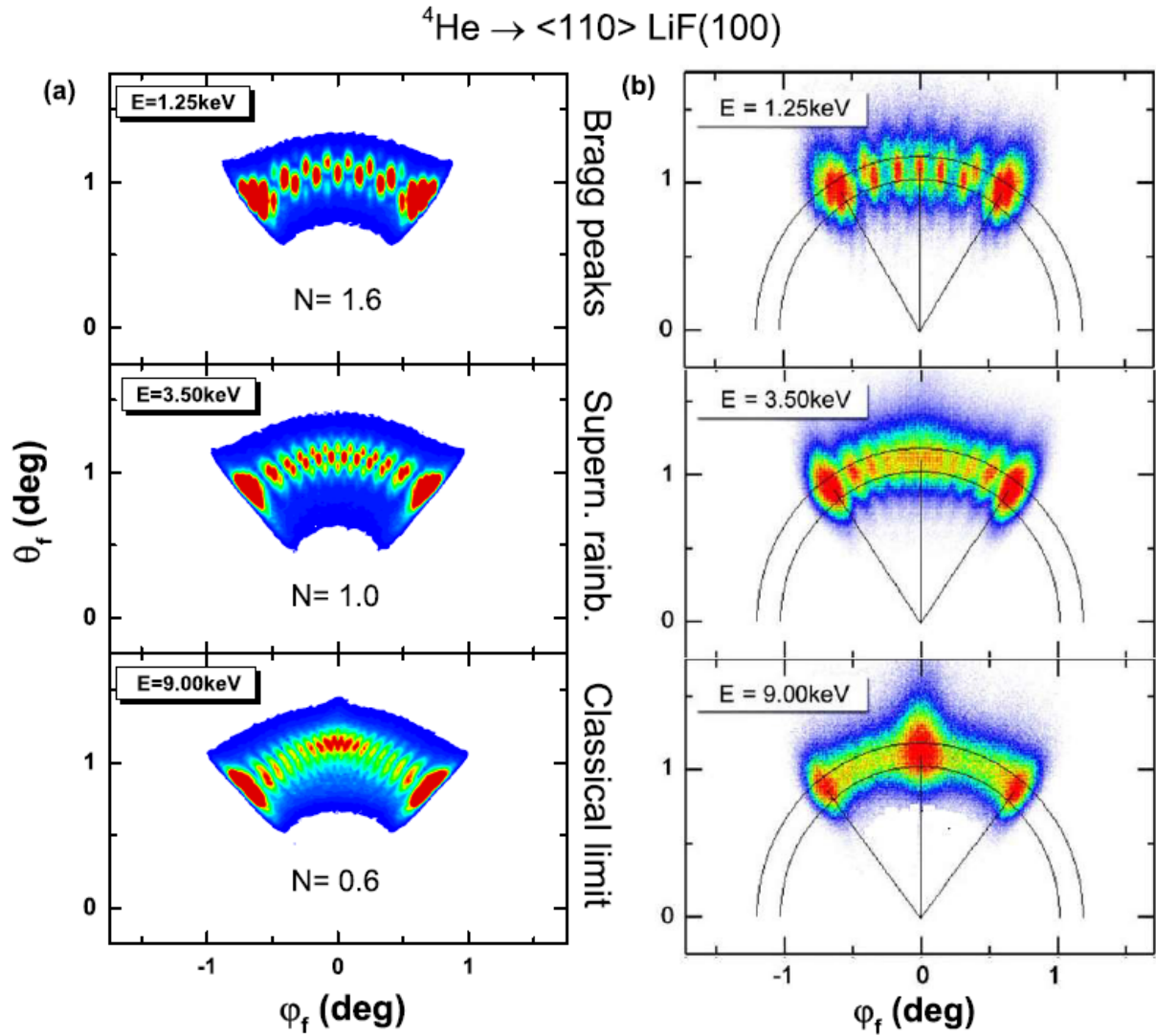


Figura 3.8: Distribución bidimensional en función de θ_f y ϕ_f para átomos de He que inciden sobre $\text{LiF}(001)$ a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ con un ángulo $\theta_i = 1.1^\circ$. (a) (Paneles de la izquierda) resultados SIVR considerando un colimador con una abertura $e_y = 0.3 \text{ mm}$. (b) (Paneles de la derecha) resultados experimentales extraídos de la Ref. [99]. En ambos paneles se muestran: $E = 1.25, 3.50$ y 9.00 keV , junto con los valores de N dado por la Ec. (3.11).

Capítulo 4

Influencia de defectos superficiales

Dado que en GIFAD los proyectiles exploran largas distancias de la superficie a lo largo del canal de incidencia (de alrededor de unos cientos de angstroms), el requisito de ordenamiento periódico de la muestra cristalina es particularmente crucial a lo largo de la dirección axial. Por lo tanto, la cuidadosa fabricación del cristal y la preparación de su superficie representan cuestiones centrales en los experimentos de GIFAD. Sin embargo, incluso en condiciones de limpieza extremadamente buenas, los cristales reales tienen defectos que podrían afectar los patrones de interferencia [17], pero que no son contemplados en los modelos teóricos de GIFAD.

En el caso de cristales de haluros alcalinos, como NaCl, KBr y LiF, las imágenes de alta resolución proporcionadas por microscopía de fuerza atómica comúnmente revelan la presencia de terrazas o escalones [39, 40], inevitables en el proceso de preparación de la muestra [16]. Teniendo en cuenta la excepcional sensibilidad de GIFAD a las características estructurales de la superficie, la presencia de escalones podría resultar en modificaciones no despreciables del patrón de intensidades, por lo que es de suma importancia analizar y caracterizar cómo la presencia de distintas terrazas afecta los patrones de GIFAD. Nótese que, si bien desde el punto de vista teórico, GIFAD es una técnica de análisis de superficies que proporciona información detallada sobre las características electrónicas y morfológicas de la última capa atómica [11, 80], todas las descripciones de este fenómeno asumen una superficie cristalina perfecta e ideal [81], mientras que las contribuciones debidas a la presencia de defectos sólo han sido discutidas cualitativamente en muy pocos trabajos [11, 41].

En este capítulo abordamos el estudio de la influencia de las terrazas superficiales en los patrones de GIFAD para una superficie de LiF(001). Para ello consideramos geometrías cristalográficas simples; esto es, un único escalón ascendente o descendente, orientado perpendicular o paralelo al canal de incidencia y ubicado en distintas posiciones en relación con el punto de enfoque del haz atómico (ver Fig 4.1). Aunque tales geometrías representan una descripción demasiado simplificada de las superficies reales de LiF, su investigación nos permitirá arrojar luz sobre la contribución esperada de defectos escalonados más complejos.

4.1. Modelo de superficie con un escalón

Con el objetivo de estudiar el efecto producido por la presencia de terrazas, obtuvimos los patrones de difracción de átomos de ^4He que inciden sobre la superficie de LiF(001) en la dirección $\langle 110 \rangle$, considerando una muestra cristalina con un escalón de altura H orientado perpendicular o paralelo al canal de incidencia. Al igual que en el capítulo previo, utilizamos el método SIVR, desarrollado en la Sec. 2.2, junto con el potencial PA, presentado en la Sec. 2.3.1. Vale notar que el uso de modelos PA para representar la interacción superficial permite modificar la estructura cristalográfica para incluir defectos, como terrazas, sin un costo computacional adicional, lo que representa una ventaja importante en comparación con cálculos *ab initio*, como los basados en DFT.

En nuestras simulaciones hemos tomado la altura H del escalón igual a la distancia entre capas atómicas, es decir, $H = \pm a/2$, donde a es el parámetro de red ($a = 4.02 \text{ \AA}$ para LiF) y el signo $\pm$ indica un escalón ascendente (+) o descendente (-), entre terrazas paralelas. En este punto debemos tener en cuenta que para superficies de haluros alcalinos, bajo las condiciones habituales de limpieza, es posible observar terrazas atómicamente planas y amplias, con extensiones que varían de 1000 a 2000 $\text{\AA}$ [40]. Pero las alturas de estas terrazas también son variables y a diferencia de lo considerado en este capítulo, pueden involucrar más de un plano atómico.

En nuestro modelo, la terraza se simuló agregando o eliminando una monocapa (dependiendo del signo de H) en el semiplano superior de la muestra cristalina, como se esquematiza en la Fig. 4.1 para el caso de un escalón transversal a la dirección de incidencia. A ambos lados del escalón, la capa atómica más externa se construyó incluyendo el

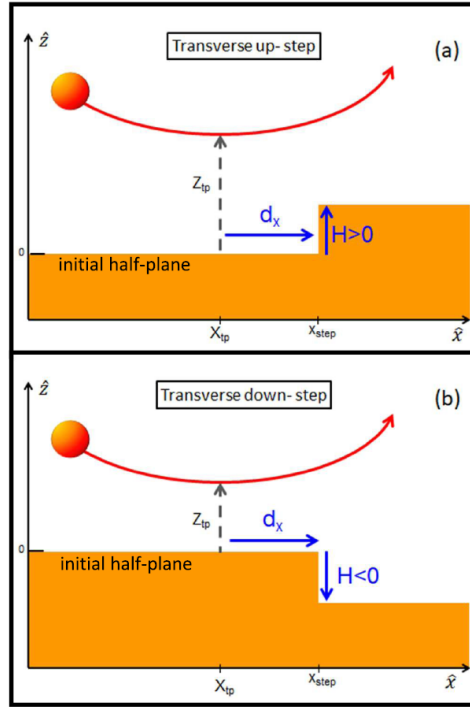


Figura 4.1: Representación de un escalón (a) saliente y (b) entrante, orientado perpendicularmente al canal axial $\hat{x}$. La posición (X_{tp}, Z_{tp}) indica el punto de retorno de una dada trayectoria clásica confinada al plano de *scattering* (*in-plane*).

rumpling, esto es, la diferente relajación de los iones F^- y Li^+ de la última capa [71]. Sin embargo, nuestra descripción simplificada del escalón ignora los efectos de reconstrucción en el borde de la terraza, representando el límite de la terraza como un escalón brusco. Aunque dicho corte ideal de la terraza cristalina representa una descripción burda de los defectos superficiales reales, puede considerarse como una aproximación de orden cero, que nos permite estudiar la influencia de las terrazas cristalinas en GIFAD. Por otra parte, imágenes topográficas recientes de otro cristal de haluro alcalino, KBr, muestran perfiles agudos de los escalones monoatómicos [36].

Los cálculos para este estudio fueron realizados considerando una energía de impacto fija, $E = 1.25$ keV, y dos diferentes energías normales $-E_{\perp} = 0.20$ eV y $E_{\perp} = 0.46$ eV— que corresponden, respectivamente, a los rangos bajo e intermedio de GIFAD para el sistema He-LiF(001) [44]. Dado que la presencia del escalón rompe las simetrías traslacionales en el plano superficial, las distribuciones angulares fueron obtenidas a partir de la Ec. (3.10), que incluye la contribución del efecto de *spot-beam*. En todos los casos se consideró un esquema de colimación formado por una rendija rectangular de dimensiones $e_x = 0.40$ mm y $e_y = 0.09$ mm (ver Fig. 3.1), colocada a 30 cm de la superficie, lo que origina una

dispersión angular del haz de 0.006° . A partir de estos parámetros de colimación, que están de acuerdo con las configuraciones experimentales reportadas recientemente [27], derivamos, para $E_\perp = 0.20$ (0.46) eV, las longitudes de coherencia transversal $\sigma_y \simeq 13$ Å, (correspondiente a $N \simeq 6.7$ canales iluminados) y $\sigma_x \simeq 240$ (160) Å, usando la Ec. (3.5). Notar que dichos anchos espaciales del paquete de ondas incidente verifican la relación $\sigma_x \gg \sigma_y$, por lo que el patrón de GIFAD contiene información de regiones extensas a lo largo del canal, pero más localizadas en la dirección transversal $\hat{y}$, lo que refuerza el hecho de que, bajo incidencia rasante, los proyectiles de He exploran distancias mucho más largas a lo largo del canal axial que en la dirección transversal. Precisamente, esto hace que la probabilidad de que los proyectiles sean afectados por la presencia de escalones transversales (orientados perpendicularmente al canal de incidencia) sea mayor que la correspondiente a escalones orientados en la dirección paralela al canal. A continuación discutiremos por separado los efectos de estas dos orientaciones del borde la terraza.

4.2. Efectos debidos a una terraza transversal

En esta sección consideramos una superficie con un escalón monocapa orientado perpendicular a la dirección axial, que ubicaremos en diferentes posiciones relativas d_x respecto de una posición de referencia sobre el canal, que llamaremos “punto focal medio del haz incidente”, X_F . El valor de X_F se define como el promedio de las posiciones axiales (en el eje $\hat{x}$) correspondientes a los puntos de retorno X_{tp} de trayectorias reflejadas *in-plane* desde una superficie ideal. Estas trayectorias son aquellas que inciden y se reflejan a lo largo de las líneas de iones (F^- o Li^+), donde el potencial es plano y, por lo tanto, no hay transferencia de momento $K_z \rightarrow K_y$. De esta manera, podemos definir

$$d_x = x_{step} - X_F, \quad (4.1)$$

donde x_{step} es la posición del escalón en el canal de incidencia (Fig. 4.1). A partir de la Ec. (4.1), los valores negativos (positivos) de d_x indican que los proyectiles cruzan el escalón en el tramo incidente (reflejado) de su trayectoria. Vale mencionar aquí que los puntos de retorno (X_{tp}, Z_{tp}) de las trayectorias en el sistema con escalón transversal pueden variar con respecto a los del sistema ideal de terraza única, sobre todo para los casos de d_x pequeño. Sin embargo, por simplicidad, mantendremos en nuestro análisis la posición de

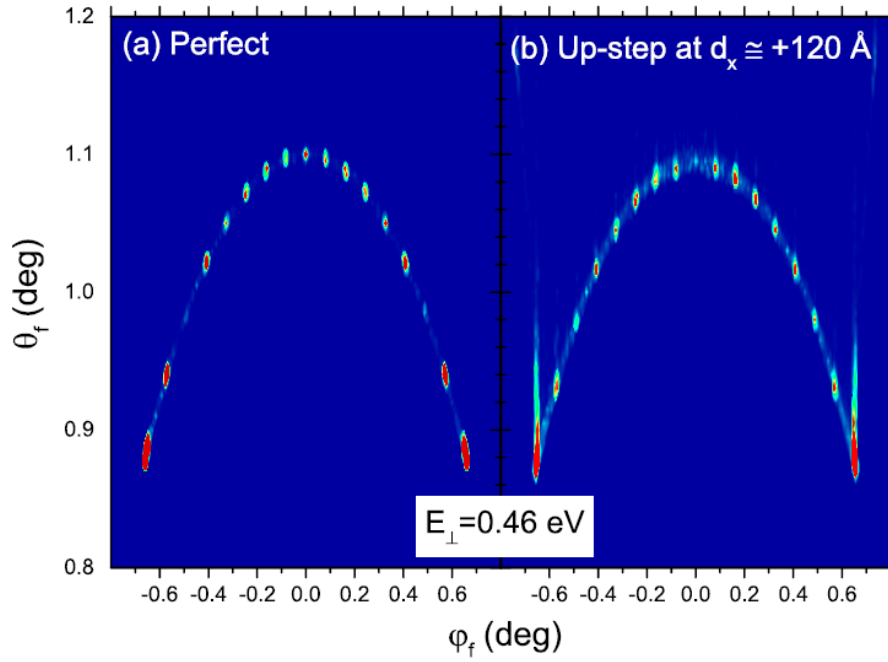


Figura 4.2: Distribuciones de los proyectiles dispersados, en función de θ_f y φ_f , para átomos de ^4He que inciden sobre $\text{LiF}(001)$ a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ con $E = 1.25$ keV y $E_\perp = 0.46$ eV. Simulaciones SIVR para (a) un cristal perfecto, y (b) una superficie con un escalón transversal ascendente ubicado en $d_x \simeq +120$ Å, con d_x como dado en Ec. (4.1).

referencia X_F definida sobre la terraza única.

4.2.1. Escalón transversal ascendente

Comenzamos analizando las distribuciones de proyectiles para la energía normal más alta, $E_\perp = 0.46$ eV, para la cual se espera que los efectos del escalón sean más importantes debido al mayor acercamiento del proyectil a la superficie. Para esta energía normal, correspondiente al ángulo de incidencia $\theta_i = 1.1^\circ$, en la Fig. 4.2 comparamos patrones de difracción SIVR derivados respectivamente para una superficie perfecta de $\text{LiF}(001)$ y para una superficie con un escalón ascendente ubicado a una distancia $d_x \simeq +120$ Å. Teniendo en cuenta que normalmente las muestras de LiF utilizadas en los experimentos de GIFAD presentan amplias terrazas [41], este valor de la distancia d_x corresponde a una posición del escalón relativamente cercana al punto de enfoque del haz.

Como consecuencia de la presencia del escalón ascendente, la distribución angular de la Fig. 4.2(b) presenta picos externos notablemente extendidos hacia ángulos θ_f mayores, junto con diferentes intensidades relativas de los picos internos, en comparación con la Fig. 4.2(a), correspondiente a una superficie ideal. Estas diferencias entre las distribuciones

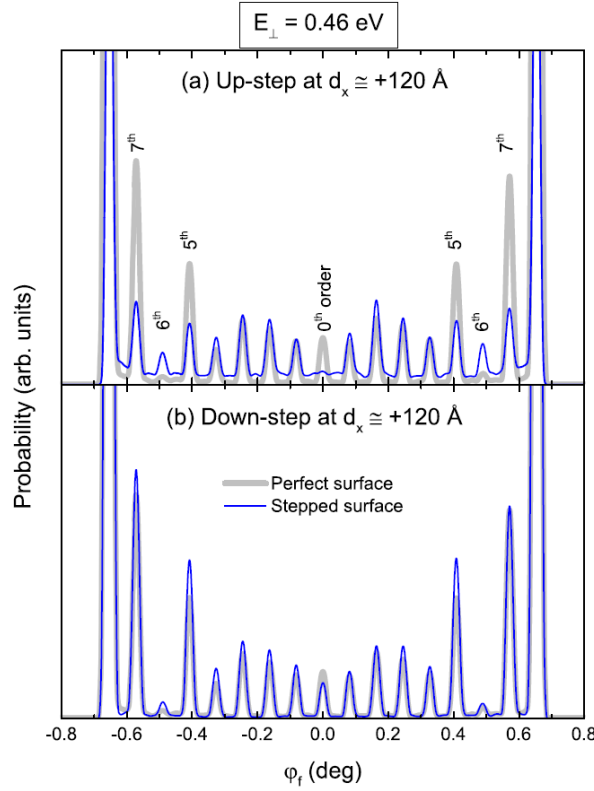


Figura 4.3: Espectro azimutal, correspondiente al círculo de Laue, para la energía normal $E_{\perp} = 0.46$ eV. La línea azul indica los resultados SIVR para un escalón transversal (a) ascendente y (b) descendente, ambos ubicados en $d_x \simeq +120$ Å. La línea gris corresponde a los resultados SIVR para una superficie cristalina perfecta.

angulares de las Figs. 4.2(a) y 4.2(b) pueden atribuirse al hecho de que las intensidades de los máximos de Bragg son moduladas por la interferencia intracanal, asociada a los contornos equipotenciales transversales a la dirección axial [31, 55], los cuales sufren un cambio local en el borde de la terraza. En cambio, las posiciones φ_f de los picos de Bragg están determinadas por la interferencia intercanal, la cual depende del espaciamiento entre canales axiales equivalentes, tal como se discutió en la Sec. 2.1.2, y este parámetro no se ve alterado por el escalón transversal.

Para analizar con mayor profundidad el efecto del escalón sobre las intensidades relativas de los máximos de Bragg, en la Fig. 4.3(a) comparamos los espectros azimutales correspondientes a las distribuciones de la Fig. 4.2, los cuales se obtienen integrando la Ec. (3.10) sobre un área angular reducida alrededor del círculo de Laue [14]. En la Fig. 4.3(a) observamos que la presencia del escalón transversal ascendente introduce un fondo casi constante en el espectro azimutal. Además, la distorsión del potencial superficial provocada por el escalón afecta fuertemente las intensidades de los picos de Bragg, reduciendo

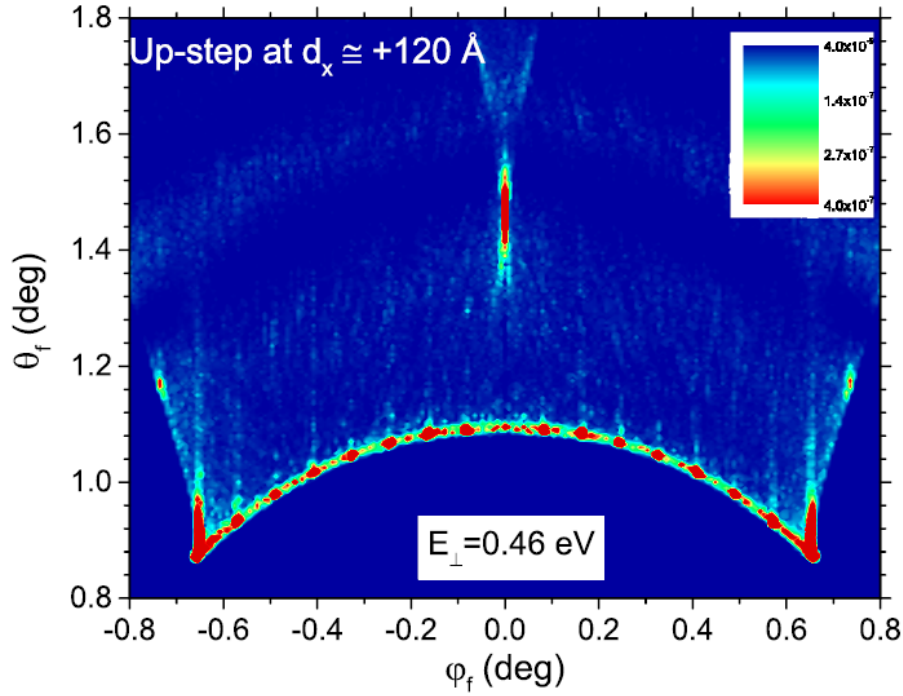


Figura 4.4: Análoga a la Fig. 4.2(b), extendiendo el rango de θ_f y aumentando la sensibilidad de la escala de intensidad, como se indica en el texto.

notablemente la intensidad relativa de los máximos de orden cinco y siete, así como la del pico central (orden cero) cuya intensidad se vuelve mucho menor que la de los máximos adyacentes, en contraste con lo que se observa para una superficie perfecta. Por otra parte, la intensidad de los máximos más externos (no mostrada en la Fig. 4.3(a)) se reduce como resultado del escalón superficial, mientras que la intensidad de los máximos de sexto orden aumenta, haciendo visibles estos últimos picos. En este punto, es importante recordar que los típicos patrones de GIFAD, para superficies cristalinas perfectas, están determinados esencialmente por el potencial superficial promediado a lo largo de la dirección axial. Pero la presencia de un escalón transversal rompe la invariancia de traslación asociada con este potencial superficial promedio, alterando la pendiente efectiva del plano de reflexión alrededor del borde de la terraza. Este hecho se evidencia en la Fig. 4.4, donde hemos ampliado el rango de θ_f de la Fig. 4.2(b), reduciendo también la escala de intensidad en un orden de magnitud para mostrar los efectos del escalón. La distribución de proyectiles de la Fig. 4.4 presenta un fondo difuso para $\theta_f \gtrsim \theta_f^{(L)}$, donde $\theta_f^{(L)} = \sqrt{\theta_i^2 - \varphi_f^2}$ es el ángulo polar sobre el círculo de Laue (definido a partir de la Ec. (2.5)), junto con picos adicionales en los ángulos azimutales central y externos. En este caso, una gran proporción de los proyectiles dispersados ($\sim 54\%$) se desvía por encima del círculo de Laue debido al

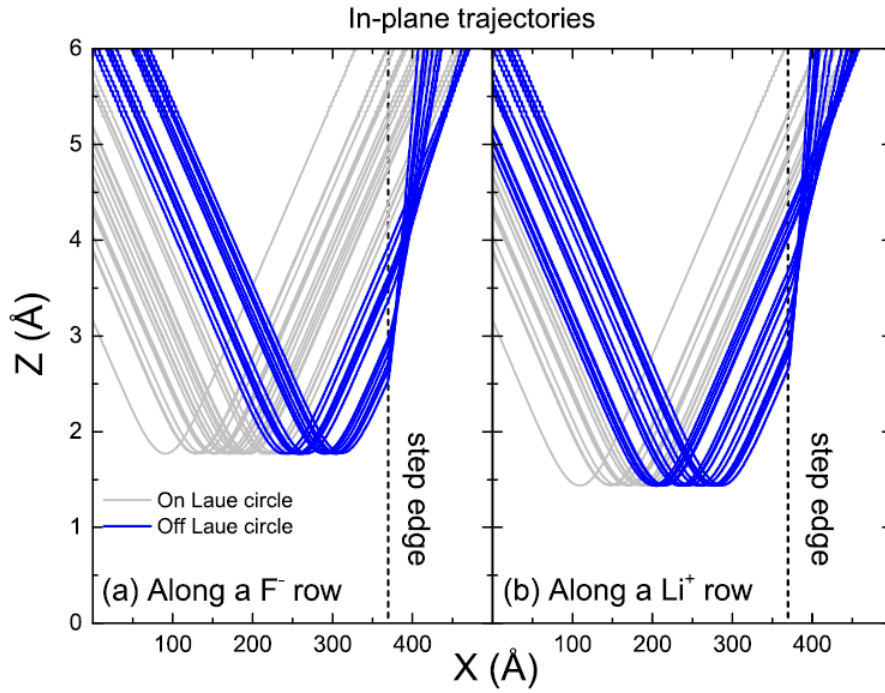


Figura 4.5: Trayectorias de proyectil en el plano de *scattering* que contribuyen a la región central de la Fig. 4.4, después de recorrer las filas (a) F^- y (b) Li^+ del semiplano inicial (Fig. 4.1). Ambos paneles muestran la posición normal Z en función de la coordenada X a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$. Las líneas grises y azules indican las trayectorias que terminan sobre y afuera, respectivamente, del círculo de Laue.

pronunciado aumento del potencial superficial en la posición del escalón, mientras que alrededor del 15 % de los proyectiles incidentes penetran en el volumen de la terraza.

Dado que la característica más notable de la distribución de proyectiles de la Fig. 4.4 es el pico central por encima del círculo de Laue, ubicado en $\theta_f \simeq 1.47^\circ$, en la Fig. 4.5 mostramos un conjunto de trayectorias que contribuyen a la región central de esta distribución angular. Dichas trayectorias están confinadas al plano de dispersión, e inicialmente (es decir, en el semiplano inicial) corren a lo largo de las filas F^- y Li^+ de la capa atómica externa (tener en cuenta que las filas F^- y Li^+ se intercambian en la terraza), como se muestra respectivamente en las Figs. 4.5(a) y 4.5(b). En ambos paneles, la amplia distribución en X de los puntos de retorno clásicos está asociada con el gran valor de σ_x , observándose que las trayectorias con puntos de retorno alejados del escalón contribuyen al patrón de difracción sin verse afectadas por la presencia de la terraza ascendente. En cambio, aquellas trayectorias con puntos de retorno ubicados a distancias $|x_{step} - X_{tp}| \lesssim 130$ (170) Å en la Fig. 4.5(a) (Fig. 4.5(b)) se desvían con un ángulo polar final $\theta_f > \theta_f^{(L)}$ debido al cambio en el potencial superficial, que abruptamente se vuelve repulsivo en el escalón.

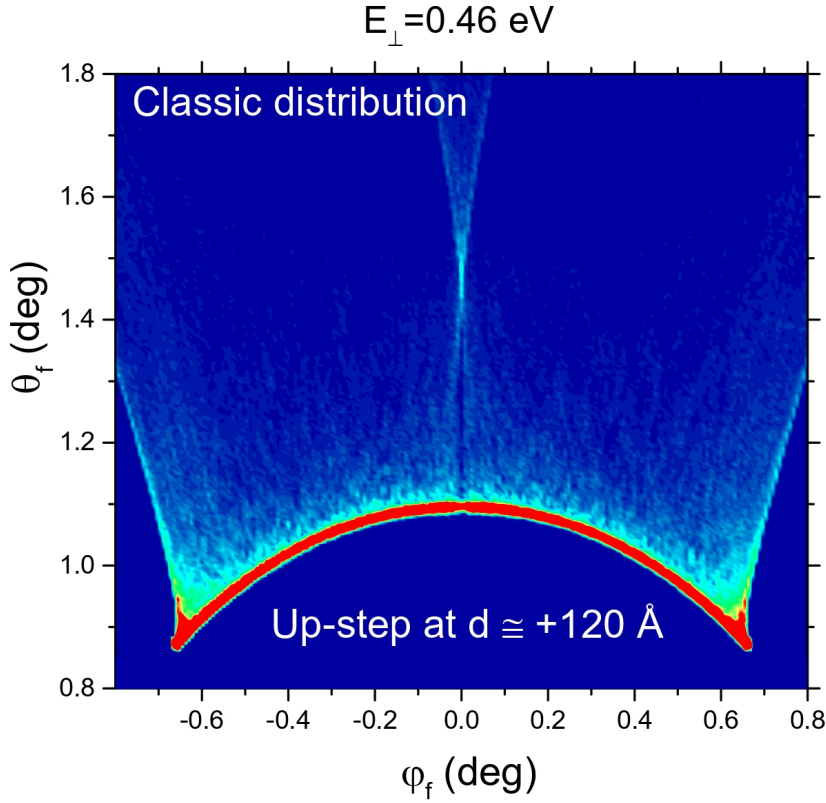


Figura 4.6: Análoga a la Fig. 4.2(b) para la distribución clásica de proyectiles.

Destacamos que en la Fig. 4.4, los máximos de interferencia sobre el círculo de Laue, así como los intensos picos externos por arriba del mismo, son producidos por interferencia entre amplitudes de transición parciales correspondientes a diferentes trayectorias, es decir, no pueden explicarse como puntos de acumulación de trayectorias. Sin embargo, el máximo central ubicado por arriba del círculo de Laue tiene un origen clásico, tal como puede observarse en la Fig. 4.6, correspondiente a la distribución clásica de proyectiles.

Si consideramos ahora un escalón más cercano a X_F , con $d_x \simeq +67 \text{ \AA}$, vemos en la Fig. 4.7(a) que los picos de Bragg comienzan a desvanecerse, mientras que el pico central por encima del círculo de Laue es claramente visible aún sin aumentar la sensibilidad de la escala de intensidad. Los mismos efectos se observan también en la distribución de la Fig. 4.7(b) correspondiente a un escalón ascendente colocado por delante de el punto de enfoque, en $d_x \simeq -67 \text{ \AA}$. Sin embargo, la intensidad tanto del fondo como de los picos ubicados fuera del círculo de Laue disminuye notablemente cuando las trayectorias se encuentran con el borde de la terraza en sus caminos entrantes, con respecto a lo que ocurre cuando el cruce del escalón sucede en los caminos salientes (Fig.4.7(a)). Ello está

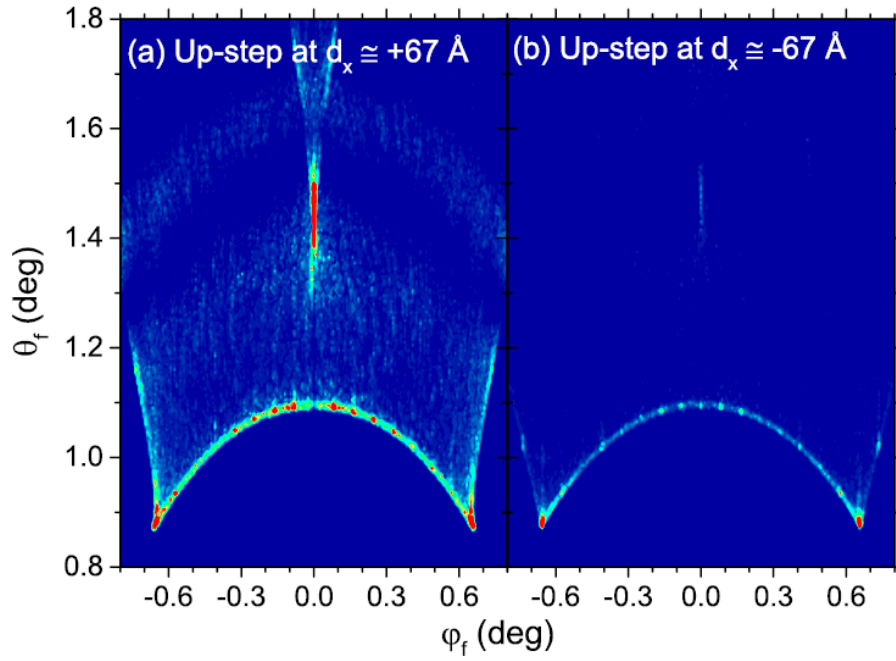


Figura 4.7: Análoga a la Fig. 4.4 para un escalón transversal saliente, ubicado en (a) $d_x \simeq +67 \text{ \AA}$ y (b) $d_x \simeq -67 \text{ \AA}$.

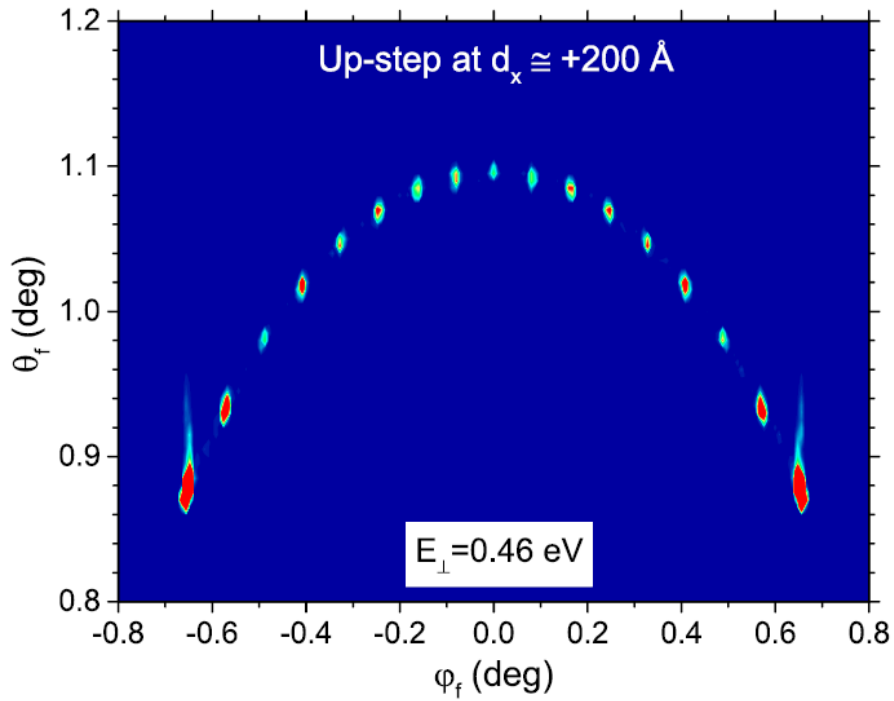


Figura 4.8: Análoga a la Fig. 4.2(b) para un escalón transversal saliente, ubicado en $d_x \simeq +200 \text{ \AA}$.

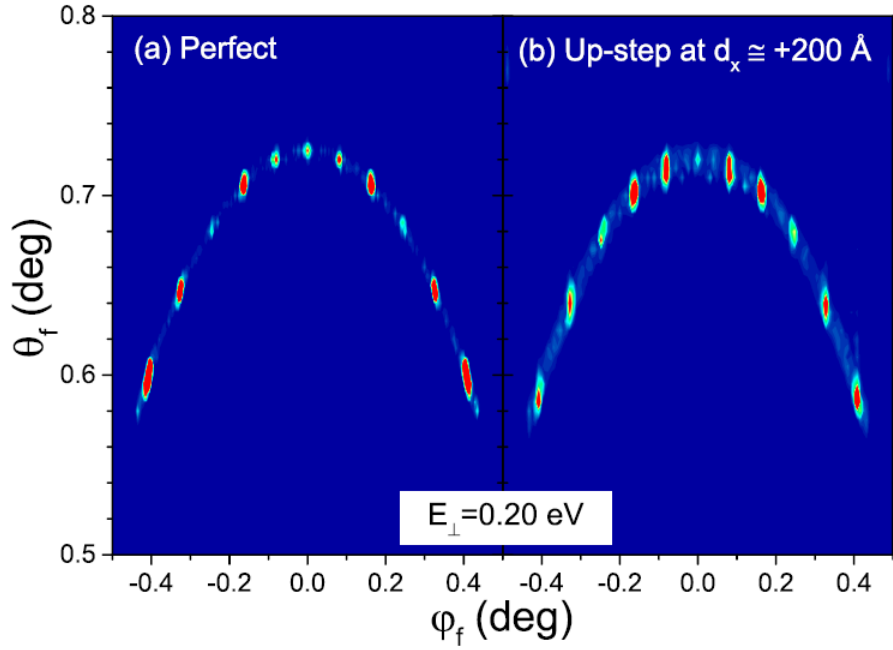


Figura 4.9: Análoga a la Fig. 4.2 para una energía normal $E_{\perp} = 0.20$ eV y un escalón transversal saliente ubicado en $d_x \simeq +200$ Å.

asociado al hecho de que en el primer caso, el proyectil se halla a una mayor distancia normal del escalón en el momento del cruce, lo que disminuye el efecto del cambio abrupto del potencial superficial en ese punto.

Por otra parte, como era de esperar, los efectos del escalón desaparecen gradualmente a medida que aumenta la distancia d_x entre el punto de enfoque y el borde de la terraza. La distribución de proyectiles para un escalón ascendente ubicado en $d_x \simeq +200$ Å, mostrada en la Fig. 4.8, es similar a la que se obtiene para una superficie cristalina perfecta (Fig. 4.2(a)), sin ningún signo de los efectos del escalón, excepto por el alargamiento polar de los picos más externos, con respecto a los derivados para la superficie ideal. Bajo estas condiciones de incidencia, la mayoría de los proyectiles de He ($\sim 70\%$) impactan en el plano del detector con $\theta_f \simeq \theta_f^{(L)}$, mientras que sólo una fracción muy pequeña ($\sim 2\%$) penetra en el volumen del escalón, lo que indica que la distribución de proyectiles tiende a la correspondiente a una superficie perfecta. Notemos que para esta energía normal, la distribución experimental de GIFAD reportada en la Ref. [99], ha sido ya descrita adecuadamente con el método SIVR sin tener en cuenta la presencia de defectos cristalinos [83], lo que sugiere que los experimentos típicos de GIFAD involucran grandes terrazas planas del cristal, y por consiguiente, no se ven afectados por la presencia de defectos [38].

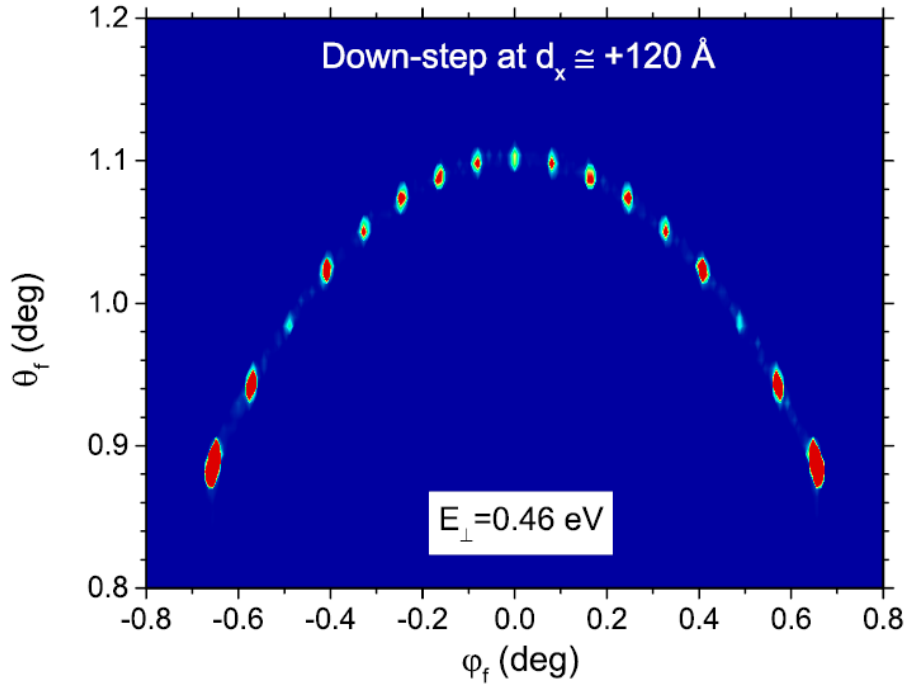


Figura 4.10: Análoga a la Fig. 4.2(b) para un escalón transversal descendente, ubicado en $d_x \simeq +120 \text{ Å}$.

Por último, debe notarse que la distancia d_x para la cual se obtienen patrones de GIFAD no perturbados por la presencia del escalón depende de la energía normal de impacto. Cuando θ_i disminuye, también lo hace $E_\perp$, haciendo que los proyectiles rasantes exploren distancias más largas a lo largo de la dirección axial, siendo afectados por escalones transversales ascendentes colocados a mayores distancias d_x . Este hecho se puede observar en la Fig. 4.9(b), donde la distribución de proyectiles para $E_\perp = 0.20 \text{ eV}$ ($\theta_i = 0.7^\circ$), producida por una configuración cristalográfica similar a la de la Fig. 4.8, muestra cambios notables en las intensidades relativas de los máximos de interferencia, con respecto a las obtenidas al considerar una superficie cristalina perfecta, mostradas en la Fig. 4.9(a).

4.2.2. Escalón transversal descendente

En esta sección analizamos el efecto de los escalones descendentes, como el que se esquematiza en la Fig. 4.1(b), sobre los patrones de GIFAD. En la Fig. 4.10, mostramos la distribución angular para $E_\perp = 0.46 \text{ eV}$ considerando un escalón descendente ubicado en $d_x \simeq 120 \text{ Å}$. En contraste con el caso del escalón ascendente (Fig. 4.2(b)), la presencia de un escalón descendente no afecta la distribución correspondiente al círculo de Laue, la cual es similar a la obtenida para una superficie perfecta, mostrada en la Fig. 4.2(a). Esta

característica puede confirmarse cuantitativamente comparando los espectros azimutales (proyección sobre el círculo de Laue) que se obtienen con y sin escalón, los cuales son bastante similares, como se observa en la Fig. 4.3(b). Sin embargo, en el caso de la Fig. 4.10, aunque aproximadamente el 80 % de las trayectorias son dispersadas desde la superficie de LiF con $\theta_f \simeq \theta_f^{(L)}$, hay trayectorias cuyos caminos de salida se distorsionan por la disminución del potencial en el borde de la terraza, desviándose por debajo del círculo de Laue. Esto da lugar a un fondo difuso debajo del círculo de Laue, cuya intensidad es varios órdenes de magnitud menor que la de los picos de Bragg.

4.3. Efectos debidos a una terraza paralela

Finalmente, consideraremos escalones orientados paralelos a la dirección axial. De manera análoga al caso de las terrazas transversales, determinamos la posición relativa del escalón paralelo mediante la distancia d_y entre el borde de la terraza y el punto focal medio, es decir,

$$d_y = y_{step} - Y_F, \quad (4.2)$$

donde y_{step} es la posición a lo largo del eje $\hat{y}$ del escalón paralelo al canal de incidencia e Y_F denota la posición media del punto de enfoque del haz incidente a lo largo de $\hat{y}$. Como consecuencia de la simetría del problema, en esta sección sólo se considerarán escalones ascendentes ubicados a distancias d_y positivas.

Teniendo en cuenta que los proyectiles sondan un área superficial cuya longitud transversal es mucho menor que la longitud axial, en la Fig. 4.11 mostramos distribuciones angulares para escalones a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ considerando distancias d_y cercanas al punto de enfoque del haz, esto es, $d_y \simeq +7.1 \text{ \AA}$ en la Fig. 4.11(a) y $d_y \simeq +8.5 \text{ \AA}$ en la Fig. 4.11(b). Notar que estos escalones se ubican respectivamente por encima de las filas de Li^+ y F^- de la superficie ideal. A diferencia de lo que ocurría en el caso de los escalones transversales (Sec. 4.2), en la Fig. 4.11 observamos que las distribuciones angulares para escalones paralelos están completamente confinadas al círculo de Laue, es decir, todos los proyectiles dispersados abandonan la superficie con $\theta_f \simeq \theta_f^{(L)}$, mientras que la fracción de trayectorias que penetran en la terraza es inferior al 1 %. No obstante, la presencia de un escalón paralelo dentro del área iluminada coherentemente por el haz atómico introduce una asimetría azimutal en los patrones de GIFAD de las Figs. 4.11(a) y 4.11(b), los cuales

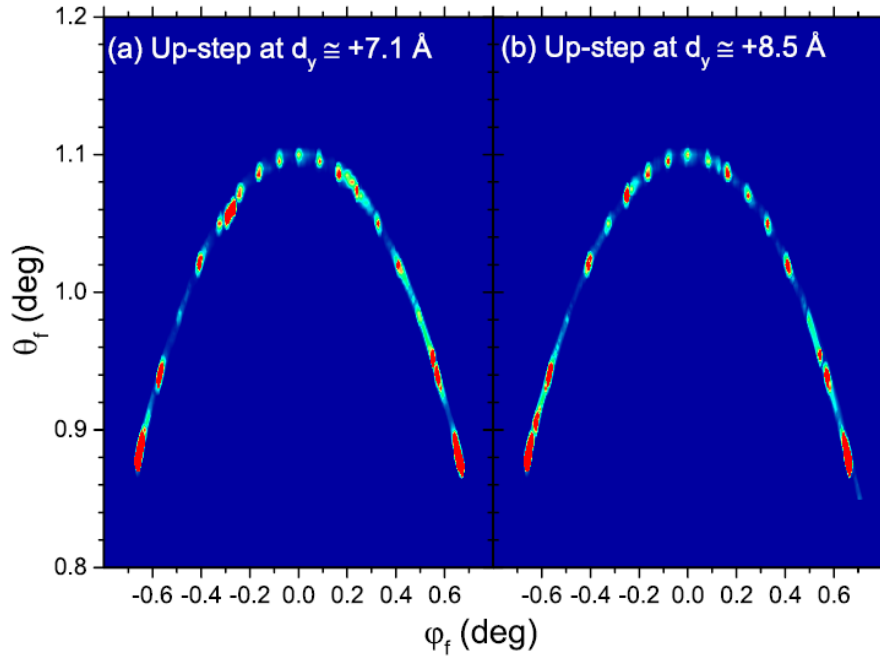


Figura 4.11: Análoga a la Fig. 4.2(b) para un escalón ascendente paralelo al canal axial, ubicado a lo largo de una fila de (a) Li^+ (en $d_y = +7.1 \text{ \AA}$) y (b) F^- (en $d_y = +8.5 \text{ \AA}$) de la superficie cristalina perfecta.

muestran algunos máximos de interferencia con estructuras alargadas a lo largo del círculo de Laue. Este último efecto depende de la posición exacta del escalón, que determina la forma de las curvas equipotenciales en la zona del borde de la terraza. En la Fig. 4.12 graficamos las curvas equipotenciales, correspondientes al potencial superficial promediado a lo largo de la dirección axial, para los dos casos de la Fig. 4.11. Alrededor de la región del escalón, los contornos equipotenciales varían si el borde de la terraza está a lo largo de la fila de Li^+ o de F^- de la superficie perfecta. Notar que también se observan diferencias similares en las curvas equipotenciales para las terrazas transversales, pero la influencia de tales efectos de borde en los patrones de GIFAD parece ser más fuerte en los escalones paralelos que en los transversales. Esta diferencia estaría relacionada con el hecho de que en el caso de escalones paralelos, los proyectiles recorren distancias mucho más largas en las cercanías del borde de la terraza.

Para investigar con más detalle la asimetría introducida por los escalones, en la Fig. 4.13 mostramos los espectros azimutales correspondientes a las distribuciones de la Fig. 4.11, contrastándolos con los derivados para una superficie cristalina perfecta. En ambos paneles de la Fig. 4.13, las intensidades de los picos de Bragg de orden -3 y $+6$ aumentan como consecuencia de la presencia del escalón paralelo, mientras que la región central

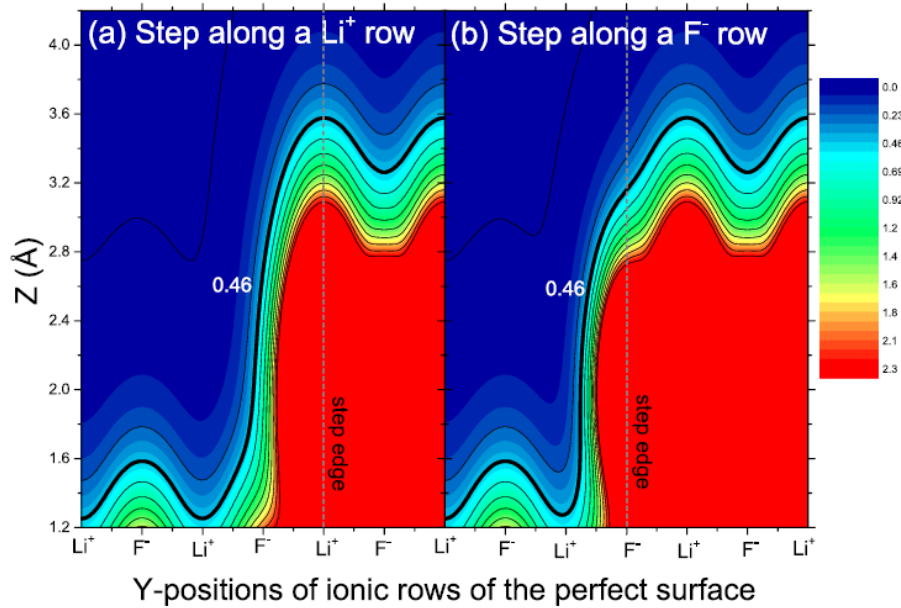


Figura 4.12: Curvas equipotenciales del potencial axial (promediado a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$) para una superficie de LiF(001) con un escalón ascendente paralelo ubicado a lo largo de una fila de (a) Li^+ y (b) F^- de la superficie cristalina perfecta. Escala de energía en eV.

del espectro no se ve afectada por el defecto de la superficie. Además, en la Fig. 4.13(a) el fuerte incremento de los máximos de tercer orden borronea el pico de cuarto orden, formando ambos un pico amplio e intenso en el lado izquierdo de la distribución de proyectiles, mientras que en la Fig. 4.13(b) el pico de orden -4 no se ve alterado por el escalón.

4.4. Conclusiones

En este capítulo investigamos la influencia de los defectos superficiales en los patrones de GIFAD para el sistema He-LiF(001). Para ello consideramos la presencia de una terraza monocapa en la región cristalina iluminada coherentemente por el haz atómico. Nuestra descripción teórica se basó en el uso del método SIVR para representar el proceso de dispersión rasante, combinado con un potencial átomo-superficie del tipo PA. Dicho modelo de potencial nos permitió incorporar fácilmente terrazas monocapa entrantes o salientes, agregando o eliminando, respectivamente, una capa atómica en una porción de la muestra cristalina.

Para simplificar el análisis, sólo se consideraron dos orientaciones del borde de la terraza:

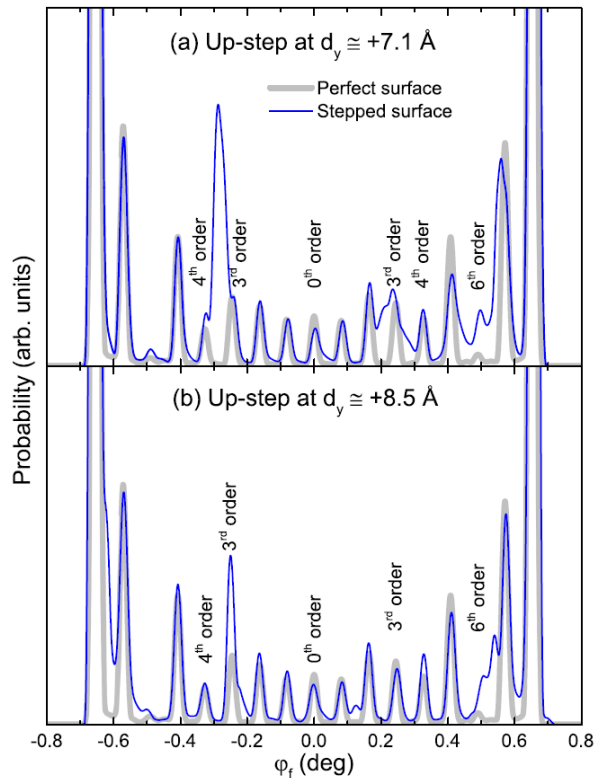


Figura 4.13: Espectros azimutales, correspondientes al círculo de Laue, para los casos de la Fig. 4.11. Líneas análogas a las de la Fig. 4.3

transversal y paralela al canal de incidencia. Para escalones transversales ascendentes ubicados cerca del punto de enfoque del haz incidente, a distancias menores que unos pocos cientos de ángstroms, las distribuciones de proyectiles SIVR muestran los característicos picos de Bragg en el círculo de Laue, junto con un fondo difuso ubicado por encima de este círculo, el cual presenta estructuras de interferencia adicionales. También encontramos que la presencia de un escalón transversal ascendente afecta las intensidades relativas de los máximos de difracción, las cuales son relevantes para el uso de GIFAD como técnica de análisis superficial. En cambio, para los escalones transversales descendentes, la distribución SIVR se aproxima a la derivada para una superficie cristalina perfecta, mientras que el borde de la terraza introduce sólo un fondo muy débil por debajo del círculo de Laue, cuya intensidad es varios órdenes de magnitud menor que la de los máximos de difracción. Como era de esperar, estos efectos dependen de las condiciones de incidencia, desapareciendo gradualmente a medida que aumenta la distancia d_x entre el escalón y el punto de enfoque. En cuanto a la comparación experimental, debemos mencionar que los resultados presentados en este capítulo muestran cierta concordancia con algunas investi-

gaciones experimentales preliminares *, en las que se observa la presencia de fondos difusos por encima y por debajo del círculo de Laue, dependiendo si el escalón es ascendente o descendente, respectivamente. Sin embargo, en los experimentos no se observa el máximo central ubicado por encima del círculo de Laue.

Por otro lado, como consecuencia de la menor longitud de coherencia transversal del haz en la dirección perpendicular al canal axial, la presencia de un escalón paralelo afecta a la distribución de proyectiles sólo si el escalón se sitúa a una distancia d_y inferior a unas pocas decenas de angstroms. En este caso, el escalón paralelo introduce una asimetría azimutal en el espectro angular, el cual está completamente localizado en el círculo de Laue.

En resumen, encontramos que los efectos de las terrazas monocapa sobre los patrones de GIFAD dependen en gran medida de la orientación del borde de la terraza, así como de la posición del escalón y si es entrante o saliente. Aunque las superficies reales pueden presentar defectos más complejos, como múltiples escalones, que requerirían una mayor investigación, estos hallazgos sugieren que GIFAD puede ser una herramienta útil para estudiar las terrazas en superficies de haluros alcalinos. Por lo tanto, esperamos que este estudio sea útil para incentivar estudios experimentales sobre este tema.

*Comunicación privada de H. Khemliche, Université de Paris-Sud, Francia.

Capítulo 5

Influencia de las vibraciones de la red cristalina

Dado que la prevalencia de la coherencia es un tema central en los fenómenos de difracción, los primeros reportes experimentales de GIFAD [9, 10] resultaron totalmente inesperados, ya que se suponía que las vibraciones térmicas de la red cristalina deteriorarían la coherencia cuántica hasta el punto de impedir la observación de estructuras de interferencia [75, 76]. Esta presunción se basaba en el hecho de que en los experimentos de GIFAD, las longitudes de onda de De Broglie de los proyectiles incidentes son mucho más pequeñas que las fluctuaciones térmicas medias de los átomos del cristal, lo que sugeriría una fuerte pérdida de coherencia. Sin embargo, durante la última década se obtuvieron patrones de GIFAD para una amplia variedad de materiales a temperatura ambiente [25, 26, 30, 32–34, 46, 69], lo que indica que la interferencia cuántica prevalece sobre los mecanismos de decoherencia. Además, la extrema sensibilidad de los patrones de GIFAD posibilitó la determinación de parámetros superficiales más pequeños que las amplitudes medias de las vibraciones térmicas, como las distancias involucradas en la reconstrucción superficial (*rumpling*) [43] o en la corrugación del potencial [21], lo que hacía aún más imprescindible el entendimiento del papel jugado por las vibraciones cristalinas, es decir, por los fonones.

A pesar de las posibles implicancias de las vibraciones cristalinas, desde un punto de vista teórico, la mayoría de los modelos de GIFAD [15, 19, 37, 55] consideran una superficie cristalina ideal y estática, con átomos o iones en reposo en sus posiciones de equilibrio, y sólo muy pocos trabajos teóricos estudian la decoherencia introducida en GIFAD por

las vibraciones de la red [12, 43, 76, 77]. Por lo tanto, para abordar este fenómeno es que propusimos el método *Phonon-Surface Initial Value Representation* (P-SIVR) [94, 95, 97] como una extensión de la aproximación SIVR para incluir las contribuciones de los fonones en el proceso de colisión. Nótese que las vibraciones cristalinas se deben tanto a efectos térmicos como colisionales. En este aspecto, el método P-SIVR incluye las probabilidades de transición desde un dado estado cristalino inicial a todos los posibles estados cristalinos finales, teniendo en cuenta la excitación o desexcitación de fonones que se producen como consecuencia de la colisión atómica. Esta probabilidad es luego ponderada a través de la distribución de equilibrio de los estados cristalinos iniciales, correspondiente a la temperatura del cristal, lo que permite incorporar en el modelo las vibraciones térmicas de los átomos del blanco.

El formalismo semicuántico P-SIVR desarrollado en este capítulo está restringido a superficies aislantes, como LiF. Este tipo de superficies es un buen candidato para investigar la decoherencia parcial introducida por los fonones, debido a que la presencia de un amplio *gap* de energía suprime fuertemente las excitaciones electrónicas del blanco, provocando que la principal fuente de decoherencia provenga de los movimientos vibratorios de los átomos cristalinos [23, 24]. En este punto debemos mencionar que la contribución de fonones en GIFAD representa un problema que aún no se comprende totalmente, y que por consiguiente, está atrayendo un renovado interés en la actualidad [77–79, 121].

5.1. La aproximación P-SIVR

Con el fin de describir la colisión con un cristal realista, que tenga en cuenta las transiciones de fonones, incorporamos una representación cuántica de la superficie, dada por el modelo de cristal armónico [67], dentro del método SIVR descrito en la Sec. 2.2. Para ello consideramos que el sistema proyectil-cristal está gobernado por el hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V_s + \hat{H}_c, \quad (5.1)$$

donde $\hat{H}_0$ es el hamiltoniano asociado a la energía cinética del proyectil, V_s es el potencial de interacción proyectil-superficie, ambos definidos en la Sec. 2.2.1, y $\hat{H}_c$ es el hamiltoniano

cristalino [67]:

$$\hat{H}_c = \sum_{\mathbf{r}_B} \frac{\hat{\mathbf{p}}^2(\mathbf{r}_B)}{2m(\mathbf{r}_B)} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}_B} \sum_{\mathbf{r}'_B \neq \mathbf{r}_B} v_c(\mathbf{r}(\mathbf{r}_B) - \mathbf{r}(\mathbf{r}'_B)), \quad (5.2)$$

donde $\mathbf{r}_B$, $\mathbf{r}'_B$ son los vectores de la red de Bravais correspondientes a los sitios ocupados del cristal, $m(\mathbf{r}_B)$ es la masa del átomo ubicado en el sitio $\mathbf{r}_B$, con $m(\mathbf{r}_B) = m_1$ o m_2 para incluir dos iones diferentes en la base cristalográfica, y $\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_B)$ es el operador momento del átomo que oscila alrededor de la posición de equilibrio $\mathbf{r}_B$. En la Ec. (5.2), $v_c(\mathbf{r})$ es el potencial de interacción entre un par de átomos cristalinos separados una distancia $\mathbf{r}$, y $\mathbf{r}(\mathbf{r}_B) = \mathbf{r}_B + \mathbf{u}(\mathbf{r}_B)$ es el vector posición del átomo correspondiente al sitio $\mathbf{r}_B$, con $\mathbf{u}(\mathbf{r}_B)$ el vector de desplazamiento con respecto a su posición de equilibrio.

A distancias $\mathbf{R}$ grandes en las que el potencial $V_s(\mathbf{R})$ es despreciable, podemos considerar al proyectil como una partícula libre. De esta manera, podemos escribir al estado no perturbado del sistema como:

$$|\chi_j\rangle = |\phi_j\rangle \otimes |\varphi_j\rangle \quad (5.3)$$

con $j = i$ (f) el estados inicial (final), siendo $|\phi_j\rangle$ y $|\varphi_j\rangle$ los estados no perturbados del proyectil y del cristal, respectivamente. Utilizando la Ec. (2.9), los estados no perturbados al tiempo t , para $j = i, f$, pueden expresarse como:

$$\chi_j(t) = \frac{e^{i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \varphi_j(\tilde{\mathbf{u}}) \exp(-iE_j t), \quad (5.4)$$

donde $\mathbf{K}_j$ es el momento inicial ($j = i$) o final ($j = f$) del proyectil y

$$E_j = \frac{\mathbf{K}_j^2}{2m_p} + \varepsilon_j, \quad (5.5)$$

es la energía total del sistema, la cual satisface la conservación de la energía, esto es, $E_i = E_f$. En la Ec. (5.4), $\varphi_j(\tilde{\mathbf{u}})$, para $j = i$ (f), es el autoestado inicial (final) de $\hat{H}_c$ con energía ε_j , siendo $\tilde{\mathbf{u}}$ un vector de dimensión $3N_{at}$, el cual contiene los desplazamientos de los N_{at} átomos de la muestra cristalina, es decir, está determinado por las desviaciones espaciales $\mathbf{u}(\mathbf{r}_B)$ de los átomos cristalinos con respecto a sus posiciones de equilibrio $\mathbf{r}_B$, para todos los sitios ocupados de la red.

Dentro del modelo de cristal armónico, el hamiltoniano $\hat{H}_c$ se expresa como una suma de hamiltonianos de oscilador armónico independientes, cada uno correspondiente a un

diferente modo normal de la red cristalina, con vector de onda $\mathbf{k}$ y frecuencia $\omega_l(\mathbf{k})$, donde l denota la rama de fonones considerada [67]. De aquí, el estado cristalino $\varphi_j(\tilde{\mathbf{u}})$, para $j = i, f$, es determinado por los números de excitación $n_{\mathbf{k},l}^{(j)}$ de los modos normales, y la correspondiente energía cristalina ε_j se expresa como:

$$\varepsilon_j = \sum_{\mathbf{k},l} (n_{\mathbf{k},l}^{(j)} + \frac{1}{2}) \omega_l(\mathbf{k}), \quad (5.6)$$

donde la suma comprende todos los modos normales $\mathbf{k}, l$ del cristal.

5.1.1. Amplitud de transición P-SIVR

A partir del estado no perturbado inicial dado por la Ec. (5.4) y utilizando un desarrollo análogo al empleado para obtener el estado $|\Psi_i^{(SIVR)+}(t)\rangle$ [Ec. (2.15)], el estado de *scattering* P-SIVR, $|\Psi_i^{+(P-SIVR)}(t)\rangle$, puede expresarse como:

$$\begin{aligned} |\Psi_i^{+(P-SIVR)}(t)\rangle = & \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) \int d\tilde{\mathbf{u}}_0 \int d\tilde{\mathbf{p}}_0 \left[\frac{J^{(tot)}(t)}{(2\pi i)^{3(N_{at}+1)}} \right]^{\frac{1}{2}} \\ & \times e^{iS_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0, \tilde{\mathbf{u}}_0, \tilde{\mathbf{p}}_0)} \langle \tilde{\mathbf{u}}_0 | \varphi_i \rangle \langle \mathbf{R}_0 | \phi_i \rangle | \mathbf{R}_t \rangle \otimes | \tilde{\mathbf{u}}_t \rangle, \end{aligned} \quad (5.7)$$

donde $|\mathbf{R}_t\rangle$ es el ket asociado con la posición $\mathbf{R}_t$ del proyectil al tiempo t , la cual es dada por la trayectoria clásica con posición y momentos iniciales $\mathbf{R}_0$ y $\mathbf{P}_0$, respectivamente. En forma similar, el ket $|\tilde{\mathbf{u}}_t\rangle$ es determinado a partir de las desviaciones clásicas $\mathbf{u}_t(\mathbf{r}_B)$ de todos los átomos contenidos en la muestra cristalina, con desviaciones y momentos iniciales (esto es, a $t = 0$) $\mathbf{u}_0(\mathbf{r}_B)$ y $\mathbf{p}_0(\mathbf{r}_B)$, respectivamente. Al igual que en la Ec. (2.15), las funciones $f_i(\mathbf{R}_0)$ y $g_i(\mathbf{P}_0)$ describen los perfiles espacial y de momento, respectivamente, del paquete de ondas incidente, mientras que $\tilde{\mathbf{u}}_0$ y $\tilde{\mathbf{p}}_0$ denotan los vectores de dimensión $3N_{at}$ determinados por las desviaciones, en el primer caso, y los momentos, en el segundo, a $t = 0$, de los N_{at} átomos del cristal.

En la Ec. (5.7), el jacobiano, $J^{(tot)}(t)$ tiene la forma de un determinante:

$$J^{(tot)}(t) = \det \left[\frac{\partial (\mathbf{R}_t, \tilde{\mathbf{u}}_t)}{\partial (\mathbf{P}_0, \tilde{\mathbf{p}}_0)} \right], \quad (5.8)$$

que involucra las derivadas parciales de las posiciones, a tiempo t , del proyectil y de todos los iones cristalinos, con respecto a los correspondientes momentos iniciales. Mientras que

la acción clásica, $S_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0, \tilde{\mathbf{u}}_0, \tilde{\mathbf{p}}_0)$, toma la forma:

$$S_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0, \tilde{\mathbf{u}}_0, \tilde{\mathbf{p}}_0) = \int_0^t dt' \left\{ \mathbf{P}_{t'} \cdot \frac{d\mathbf{R}_{t'}}{dt'} + \sum_{\mathbf{r}_B} \mathbf{p}_{t'}(\mathbf{r}_B) \cdot \frac{d\mathbf{u}_{t'}}{dt'}(\mathbf{r}_B) - H(\mathbf{R}_{t'}, \mathbf{P}_{t'}, \tilde{\mathbf{u}}_{t'}, \tilde{\mathbf{p}}_{t'}) \right\}, \quad (5.9)$$

donde $H(\mathbf{R}_{t'}, \mathbf{P}_{t'}, \tilde{\mathbf{u}}_{t'}, \tilde{\mathbf{p}}_{t'})$ es el hamiltoniano clásico del sistema y $\tilde{\mathbf{p}}_{t'}$ es el vector de dimensión $3N_{at}$ correspondiente al momento clásico de todos los átomos cristalinos, siendo $\mathbf{p}_t(\mathbf{r}_B) = d\mathbf{u}_t(\mathbf{r}_B)/dt$. Notar que estamos tratando un problema de muchas partículas, en el cual los movimientos clásicos del proyectil y de todos los iones cristalinos del blanco están acoplados, por lo que una evaluación rigurosa de las trayectorias clásicas de todos los cuerpos del sistema es sumamente complicada.

Finalmente, utilizando el formalismo de onda distorsionada [Ec. (2.18)] para el estado P-SIVR, la amplitud de transición se escribe como:

$$A_{if}^{(P-SIVR)} = -i \int_0^{+\infty} dt \langle \chi_f(t) | V_s | \Psi_i^{+(P-SIVR)}(t) \rangle. \quad (5.10)$$

Debido a la complejidad involucrada en el cálculo de la Ec. (5.10), una simplificación significativa en su evaluación puede ser obtenida comparando las escalas temporales involucradas en la colisión y en las vibraciones de la red. Dado que el tiempo característico de vibración de los átomos en el cristal es mucho mayor que el tiempo de la colisión, para la determinación de las trayectorias clásicas del proyectil podemos considerar que los átomos del cristal permanecen en sus posiciones iniciales durante la colisión, esto es, $\tilde{\mathbf{u}}_t \approx \tilde{\mathbf{u}}_0$. De esta manera, podemos aproximar al jacobiano de la Ec. (5.8) como

$$J^{(tot)}(t) \simeq \det \left[\frac{\partial \mathbf{R}_t}{\partial \mathbf{P}_0} \right] \equiv J(t), \quad (5.11)$$

donde $J(t)$ es el jacobiano dado por al Ec. (2.17). Bajo esta suposición e introduciendo la relación de clausura para la base de posición de los átomos cristalinos (esto es, $\hat{\mathbf{1}} = \int d\tilde{\mathbf{u}}' |\tilde{\mathbf{u}}'\rangle \langle \tilde{\mathbf{u}}'|$), obtenemos, a menos de un factor multiplicativo:

$$A_{if}^{(P-SIVR)} \equiv A[a_{if}] = \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) \int d\tilde{\mathbf{u}}_0 a_{if}, \quad (5.12)$$

donde

$$a_{if} = \int_0^{+\infty} dt [J(t)]^{1/2} F_{if}^{(c)}(\mathbf{R}_t, t) \exp \left[i \left(\varphi_t^{(P-SIVR)} - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_0 \right) \right] \quad (5.13)$$

es la amplitud parcial P-SIVR asociada a la trayectoria clásica $\mathbf{R}_t = \mathbf{R}_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0, \tilde{\mathbf{u}}_0)$, la cual fue derivada asumiendo que las desviaciones iniciales $\tilde{\mathbf{u}}_0$ están desacopladas del estado cristalino $\varphi_i(\tilde{\mathbf{u}})$. En la Ec. (5.13), la función $F_{if}^{(c)}$ corresponde a un factor de forma cristalino, definido como.

$$F_{if}^{(c)}(\mathbf{R}_t, t) = \langle \varphi_f(t) | V_s(\mathbf{R}_t, \tilde{\mathbf{u}}) | \varphi_i(t) \rangle, \quad (5.14)$$

con $\varphi_j(t) = \varphi_j(\tilde{\mathbf{u}}) \exp(-i\varepsilon_j t)$, para $j = i, f$, $\mathbf{Q}$ el momento transferido al proyectil, definido en la Ec. (2.21), y $\varphi_t^{(P-SIVR)}$ la fase P-SIVR:

$$\varphi_t^{(P-SIVR)} \equiv \int_0^t dt' \left\{ \frac{1}{2m_p} (\mathbf{K}_f - \mathbf{P}_{t'})^2 - V_s(\mathbf{R}_{t'}, \tilde{\mathbf{u}}_0) \right\}. \quad (5.15)$$

Comparando la Ec. (5.13) con la Ec. (2.20) correspondiente a la amplitud parcial SIVR para un cristal estático, observamos que además de la dependencia con $\tilde{\mathbf{u}}_0$, la principal diferencia entre ambas expresiones surge de reemplazar el potencial $V_s(\mathbf{R}_t)$ en la Ec. (2.20) por el factor $F_{if}^{(c)}$, el cual está relacionado con la amplitud de Born de primer orden para la transición entre estados cristalinos $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle$.

Al igual que en los capítulos anteriores, aquí describimos el potencial proyectil-superficie usando el modelo PA dado en la Sec. 2.3.1. Considerando, por simplicidad, sólo el primer término de la Ec. (2.31), el potencial V_s puede expresarse en términos de su transformada de Fourier como

$$\begin{aligned} V_s(\mathbf{R}, \tilde{\mathbf{u}}) &\cong \sum_{\mathbf{r}_B} v_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_B - \mathbf{u}(\mathbf{r}_B)) = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{\mathbf{r}_B} \int d\mathbf{q} \tilde{v}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r}_B)} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}_B)}, \end{aligned} \quad (5.16)$$

donde $\tilde{v}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q})$ denota la transformada de Fourier de la interacción binaria entre el proyectil y el átomo cristalino situado en $\mathbf{r}_B$ (con $v_{\mathbf{r}_B} = v_1$ o v_2 para considerar los dos iones de la base cristalográfica). Reemplazando la Ec. (5.16) en la Ec. (5.14), el factor de forma cristalino puede expresarse como:

$$F_{if}^{(c)}(\mathbf{R}_t, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_t} \sum_{\mathbf{r}_B} \tilde{v}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_B} \langle \varphi_f | e^{-i\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}_B, t)} | \varphi_i \rangle, \quad (5.17)$$

donde $\hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}_B, t) = e^{i\hat{H}_c t} \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_B) e^{-i\hat{H}_c t}$ es el operador desplazamiento en la representación de Heisenberg.

5.1.2. Probabilidad de transición P-SIVR

La probabilidad diferencial de transición para dispersión con momento final $\mathbf{K}_f$ desde un cristal en el estado inicial $|\varphi_i\rangle$ se obtiene sumando la probabilidad sobre los diferentes estados cristalinos finales como:

$$\frac{dP_i^{(P-SIVR)}}{d\mathbf{K}_f} = \sum_f \left| A_{if}^{(P-SIVR)} \right|^2, \quad (5.18)$$

donde $A_{if}^{(P-SIVR)}$ es la amplitud de transición dada por la Ec. (5.12) y la suma sobre f involucra a todos los estados cristalinos $|\varphi_f\rangle$ que satisfacen la conservación de la energía total. Finalmente, utilizando la aproximación de Maxwell-Boltzmann para promediar la contribución de los estados cristalinos iniciales, tal como se explica en el Apénd. B, derivamos una expresión que puede expandirse en función del número n_{ph} de fonones intercambiados. De esta forma, obtenemos un modelo que incorpora las vibraciones térmicas de la red cristalina a través de la distribución de Maxwell-Boltzmann de los estados cristalinos iniciales, y la excitación de fonones a través de los estados finales $|\varphi_f\rangle$, dado que se consideran todos los estados finales posibles de excitación de fonones.

Resumiendo los resultados del Apénd. B, de la Ec. (B.10) obtenemos la siguiente expresión para el término de orden cero (P0-SIVR) correspondiente a la colisión elástica, esto es, cuando el intercambio neto de fonones es cero:

$$\frac{dP^{(P0-SIVR)}}{d\mathbf{K}_f} = |A_{n_{ph}=0}|^2. \quad (5.19)$$

Mientras que para la dispersión incluyendo el intercambio neto de un fonón recurrimos a la Ec. (B.11), correspondiente al término de primer orden (P1-SIVR), que se puede expresar como:

$$\frac{dP^{(P1-SIVR)}}{d\mathbf{K}_f} = \sum_{\mathbf{k}, l} \frac{n_l^{(T)}(\mathbf{k})}{\omega_l(\mathbf{k})} \left| A_{n_{ph}=-1}^{(\mathbf{k}, l)} \right|^2 + \sum_{\mathbf{k}, l} \frac{(n_l^{(T)}(\mathbf{k}) + 1)}{\omega_l(\mathbf{k})} \left| A_{n_{ph}=+1}^{(\mathbf{k}, l)} \right|^2, \quad (5.20)$$

donde la suma abarca todos los modos normales del cristal, con $\mathbf{k}$ el vector de onda, l

la rama de fonones, $\omega_l(\mathbf{k})$ es la frecuencia del fonón intercambiado, y $n_l^{(T)}(\mathbf{k})$ la función de ocupación de Bose-Einstein, dada por la Ec. (B.12), dependiente de la temperatura T de la muestra. En las Ecs. (5.19) y (5.20), la amplitud de transición efectiva se expresa como:

$$A_{n_{ph}}^{(\mathbf{k},l)} = \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) \int d\tilde{\mathbf{u}}_0 a_{n_{ph}}^{(\mathbf{k},l)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0, \tilde{\mathbf{u}}_0), \quad (5.21)$$

con $n_{ph} = 0$ para la dispersión elástica y $n_{ph} = \pm 1$ para la dispersión involucrando un fonón emitido ($n_{ph} = -1$) o absorbido ($n_{ph} = 1$) por el cristal. Notar que en la amplitud de transición de la Ec. (5.19) no hemos incluido los supraíndices $(\mathbf{k}, l)$ ya que no hay intercambio neto de fonones.

Por otra parte, en la Ec. (5.21), la función

$$a_{n_{ph}}^{(\mathbf{k},l)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0, \tilde{\mathbf{u}}_0) = \int_0^\infty dt [J(t)]^{\frac{1}{2}} V_{|n_{ph}|}^{(\mathbf{k},l)}(\mathbf{R}_t) \times \exp \left[i \left(\varphi_t^{(P-SIVR)} - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_0 + n_{ph} \omega_l(\mathbf{k})t \right) \right], \quad (5.22)$$

corresponde a la amplitud de transición parcial asociada a la trayectoria $\mathbf{R}_t$, donde la función $V_{|n_{ph}|}^{(\mathbf{k},l)}$ depende del número $|n_{ph}|$ de fonones intercambiados. Para cero fonones intercambiados ($n_{ph} = 0$), $V_0^{(\mathbf{k},l)}$ es independiente de $(\mathbf{k}, l)$, y se expresa como:

$$V_0(\mathbf{R}_t) = \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_t} \sum_{\mathbf{r}_B} \tilde{v}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_B} e^{-W_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q})}, \quad (5.23)$$

donde $W_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q})$ es el factor de Debye-Waller, dado por la Ec. (B.5). En tanto, para un fonón intercambiado ($n_{ph} = \pm 1$), tenemos:

$$V_1^{(\mathbf{k},l)}(\mathbf{R}_t) = \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_t} \sum_{\mathbf{r}_B} \tilde{v}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}_B} e^{-W_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q})} \left(\sqrt{\frac{m(\mathbf{r}_B)}{\omega_l(\mathbf{k})}} \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{r}_B}^{(l)}(\mathbf{k}) \right), \quad (5.24)$$

donde $\boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{r}_B}^{(l)}(\mathbf{k})$ es el vector de polarización correspondiente al fonón $(\mathbf{k}, l)$. De la Ec. (5.23) se puede notar que, en ausencia del factor Debye-Waller, $V_0(\mathbf{R}_t)$ coincide, a menos de un factor, con el potencial proyectil-superficie para un cristal ideal, dado por la Ec. (5.16) con $\tilde{\mathbf{u}}$ nulo. Por lo tanto, dentro de la aproximación P0-SIVR, la contribución de las vibraciones de la red puede verse como un apantallamiento efectivo de la interacción proyectil-superficie, dada por el factor Debye-Waller, además del efecto térmico sobre las trayectorias de los proyectiles que se produce por las diferentes configuraciones cristalinas

$\tilde{\mathbf{u}}_0$.

5.2. Resultados

En este capítulo investigamos la influencia de las vibraciones de la red cristalina sobre los patrones de GIFAD producidos por la colisión rasante de átomos de Ne sobre una superficie de LiF(001) a temperatura ambiente. Todos los casos bajo estudio corresponden a incidencia a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$, para la cual se cuenta con resultados experimentales [74]. En este primer testeo de la aproximación P-SIVR elegimos un proyectil pesado, dado que es esperable que su masa relativamente grande contribuya a las excitaciones de fonones [13, 23]. Sin embargo, en nuestro estudio nos limitamos a la aproximación P0-SIVR, que, si bien permite excitaciones intermedias de fonones (involucradas en la suma de todos los estados cristalinos finales posibles), describe el proceso de GIFAD correspondiente a la colisión elástica, esto es, con un número neto de cero fonones intercambiados.

La amplitud de transición $A_{n_{ph}=0}$ se calculó a partir de la Ec. (5.21), donde, al igual que en la Sec. 2.2.2, la integración en $\mathbf{R}_0$ se redujo al plano paralelo a la superficie, $\mathbf{R}_{0s}$, y la integral sobre $\mathbf{P}_0$ se transformó en una integral en el ángulo sólido $\Omega_0 = (\theta_0, \varphi_0)$, como se indica en la Ec. (3.7). Adicionalmente, en este trabajo hemos utilizado anchos angulares fijos, $\Delta\theta_0 = \Delta\varphi_0 = 0.03^\circ$, valores que están en el rango de las condiciones experimentales usuales [102], con el objetivo de controlar su influencia sobre los patrones de difracción.

Como ya hemos mencionado, la interacción proyectil-superficie se describió por medio del potencial PA descrito en la Sec. 2.3.1. Además, la integral sobre $\tilde{\mathbf{u}}_0$ involucrada en la Ec. (5.21) se evaluó considerando que cada ion cristalino se desplaza aleatoriamente de su posición de equilibrio, de acuerdo a una distribución gaussiana independiente, con una amplitud vibratoria cuadrática media $\langle [\mathbf{u}(\mathbf{r}_B)]^2 \rangle$. Para el blanco de LiF(001) a temperatura ambiente ($T = 300$ K), los valores de $\langle [\mathbf{u}(\mathbf{r}_B)]^2 \rangle$ se extrajeron de la Ref. [66] teniendo en cuenta las diferencias entre los iones de Li y de F, y entre los sitios en volumen y los que se encuentran en la superficie. En este punto, debemos mencionar que en la Ref. [66], los efectos térmicos se incluyeron como una corrugación negativa adicional del potencial superficial, derivada a partir del potencial de interacción promediado sobre posiciones desplazadas aleatoriamente de los iones del cristal. Sin embargo, en la aproximación P-SIVR,

dichos desplazamientos iónicos participan en la dinámica del proyectil, como así también en el apantallamiento efectivo del potencial a lo largo de la trayectoria del proyectil, tal como lo indica el factor de Debye-Waller en la Ec. (5.23).

Para el cálculo de $V_0(\mathbf{R}_t)$, la función de Debye-Waller se aproximó como $W_{\mathbf{r}_b}(\mathbf{q}) \simeq q^2 \langle [\mathbf{u}(\mathbf{r}_B)]^2 \rangle / 2$ [12, 67], donde la dependencia en $\mathbf{r}_B$ indica que su valor cambia para las diferentes especies de la base cristalográfica, como así también para posiciones en el volumen o en la superficie del cristal. Esto nos permite transformar la integral en $\mathbf{q}$ de la Ec. (5.23) en una integral espacial, que se resuelve junto con las integrales en $\mathbf{R}_{0s}$, Ω_0 y $\tilde{\mathbf{u}}_0$ de la Ec. (5.21) empleando la técnica de Monte Carlo, con más de 6×10^6 puntos para cada condición de incidencia. Además, para cada uno de estos puntos de integración, la integral temporal se resolvió numéricamente utilizando un método de paso adaptativo, con un error inferior al 1 %. En este sentido, la incorporación de $\tilde{\mathbf{u}}_0$ en la evaluación de las trayectorias de los proyectiles implica un gran incremento del esfuerzo numérico necesario para alcanzar la convergencia de la integración de Monte Carlo, en relación con el requerido dentro de la aproximación SIVR [55].

5.2.1. Efectos de fonones en los patrones de GIFAD

En la Fig. 5.1 mostramos las distribuciones angulares de los proyectiles dispersados obtenidas con las aproximaciones (a) SIVR y (b) P0-SIVR, ambas en función de los ángulos finales θ_f y φ_f , para átomos de Ne que inciden con una energía cinética $E = 3$ keV y un ángulo de incidencia $\theta_i = 0.47^\circ$ ($E_\perp = 0.20$ eV). Los resultados de la distribución P0-SIVR incluyen la contribución de fonones, mientras que la distribución SIVR se obtuvo considerando un cristal de LiF estático, con sus iones en reposo en sus posiciones de equilibrio [55]. Por otra parte, dentro de ambas aproximaciones, el ancho del perfil espacial $f_i(\mathbf{R}_{0s})$ se eligió de forma tal de iluminar dos canales [Ec. (3.11)], lo que da lugar a picos de Bragg.

En las Figs. 5.1 (a) y 5.1 (b), vemos como los picos de Bragg de ambas distribuciones –SIVR y P0-SIVR– presentan una forma verticalmente elongada, formando un anillo alrededor del círculo de Laue. Sin embargo, aunque los patrones de interferencia son cualitativamente similares, con casi la misma extensión φ_f del espectro, las intensidades relativas de los máximos de interferencia, así como las dispersiones angulares θ_f predichas por las

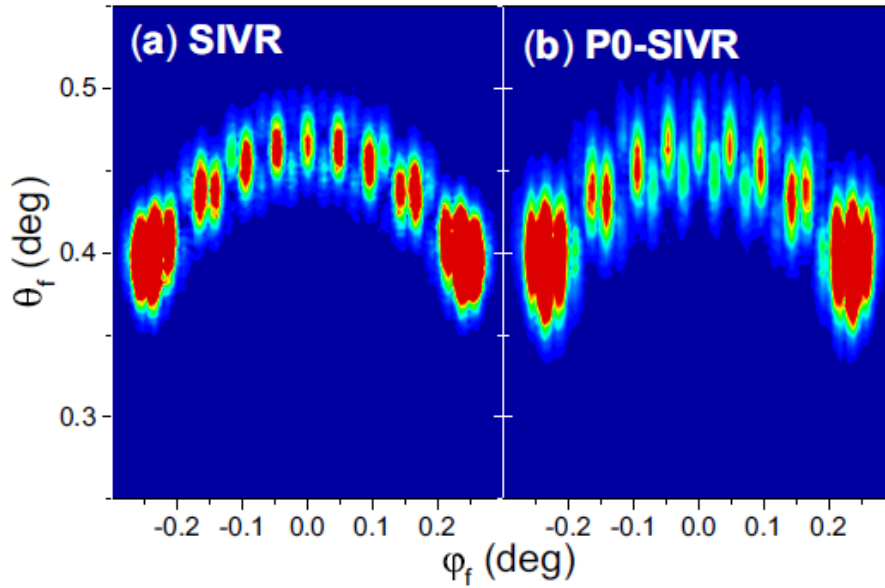


Figura 5.1: Distribución bidimensional de los proyectiles dispersados, como función de θ_f y φ_f , para átomos de Ne que inciden sobre LiF(001) a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$, con $E = 3$ keV y $\theta_i = 0.47^\circ$ ($E_\perp = 0.20$ eV). Se muestran los resultados obtenidos con (a) la aproximación SIVR para un cristal estático y (b) la aproximación P0-SIVR, que incluye las vibraciones cristalinas.

dos aproximaciones difieren entre sí, siendo estas discrepancias indicativas del efecto de las vibraciones de la red cristalina. Para observar con más detalle las distribuciones de la Fig. 5.1, en la Fig. 5.2 mostramos las probabilidades diferenciales $dP^{(P0-SIVR)}/d\Theta_f$ correspondientes, en función del ángulo de deflexión Θ_f . Las mismas se obtuvieron integrando la Ec. (5.19) sobre un anillo reducido de radio medio θ_i y espesor central de 0.03° , acorde con el procedimiento usado habitualmente para el procesamiento de los datos experimentales [11, 14]. En la Fig. 5.2 observamos que las posiciones angulares de los picos de Bragg (indicadas con líneas verticales en el recuadro) no se ven afectadas por las vibraciones del cristal. En cambio, las intensidades relativas de los picos de Bragg se modifican fuertemente por la contribución de las fluctuaciones cristalinas. Estos resultados sugieren que las vibraciones de la red podrían desempeñar un papel importante en la técnica de GIFAD.

Dado que las intensidades de los picos de Bragg están determinadas por el factor intracanal, como se discutió en la Sec. 2.2.3, a fin de analizar la influencia de las vibraciones cristalinas en las intensidades de Bragg bajo diferentes condiciones de incidencia, restringiremos nuestro estudio a espectros intracanal puros.

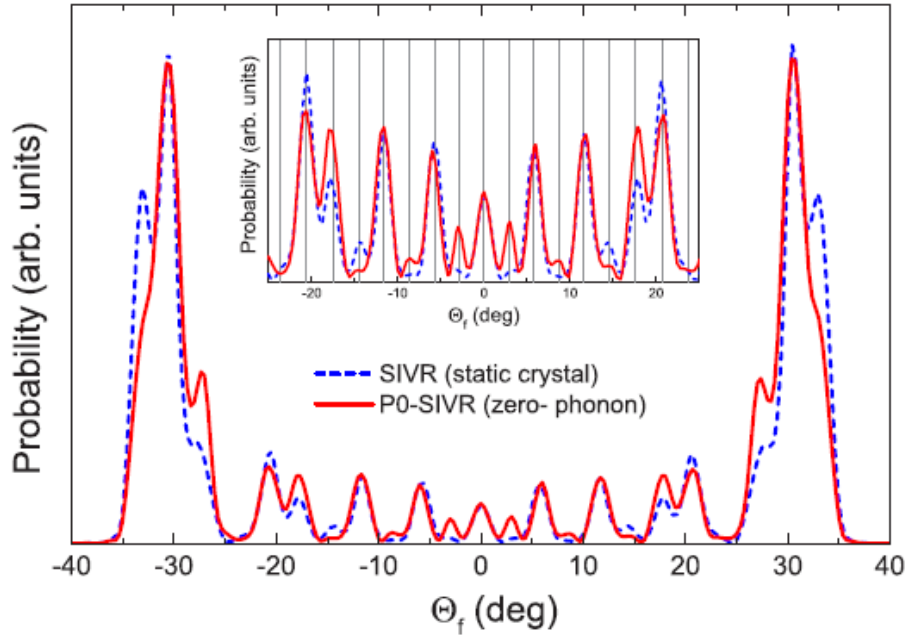


Figura 5.2: Probabilidad diferencial en función del ángulo de deflexión Θ_f para el caso de la Fig. 5.1. La línea roja corresponde a la probabilidad P0-SIVR, para cero fonones intercambiados, y la línea discontinua azul corresponde a la probabilidad SIVR, para un cristal estático. En el recuadro se muestra una vista ampliada de la región central. Las líneas verticales discontinuas corresponden a la posición de los picos de Bragg.

5.2.2. Efectos de fonones en la interferencia intracanal

De acuerdo a lo discutido en la Sec. 2.1.1, las distribuciones de GIFAD son esencialmente gobernadas por la energía normal $E_{\perp}$. En la Fig. 5.3 se muestran los espectros intracanal P0-SIVR y SIVR para $E = 1.3$ keV y $E_{\perp} = 0.30$ eV, en función del ángulo azimutal φ_f . Notar que en este caso, la energía normal es apenas inferior al límite superior de $E_{\perp}$ reportado en los experimentos de GIFAD disponibles para Ne-LiF(001) [74]. Un primer vistazo de la Fig. 5.3 sugiere que la decoherencia introducida por la contribución de fonones afecta fundamentalmente a los picos *rainbow* supernumerarios, producidos por interferencia cuántica, mientras que los picos *rainbow* se ven menos afectados debido a su origen clásico.

Nótese que el espectro P0-SIVR de la Fig. 5.3 presenta un pequeño desplazamiento angular en las posiciones de los supernumerarios centrales, respecto a los correspondientes a la curva SIVR. Pero además, se observa que las vibraciones cristalinas incluidas en el método P0-SIVR afectan la forma e intensidad relativa de los picos supernumerarios, especialmente en la región central del espectro, donde se aprecia claramente una estructura de doble pico en cada máximo supernumerario (ver el recuadro de la Fig. 5.3). Sorpren-

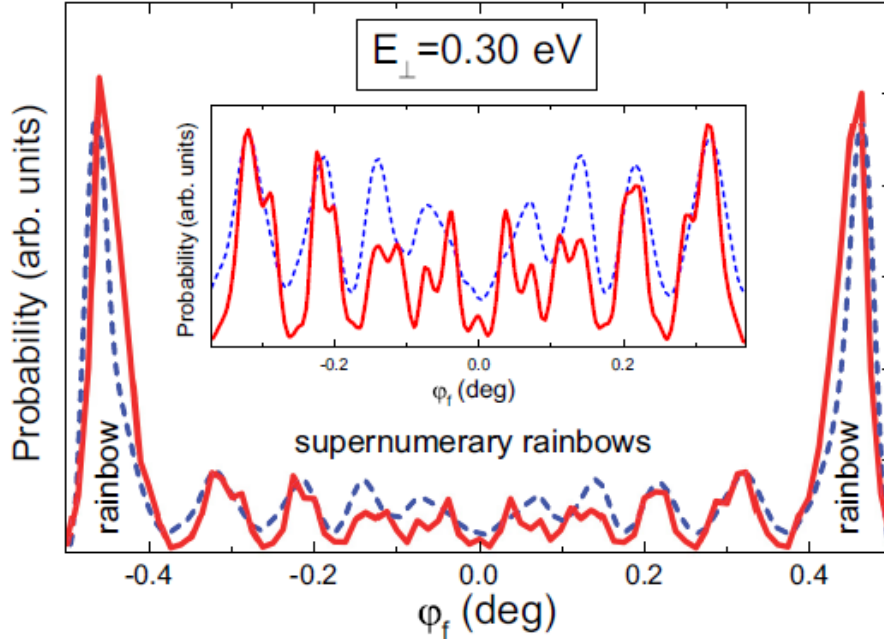


Figura 5.3: Distribución intracanal, en función del ángulo azimutal final φ_f , para átomos de Ne incidiendo a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ de LiF(001) con $E = 1.3$ keV y $E_{\perp} = 0.30$ eV. Las líneas son análogas a la Fig. 5.2. En el recuadro se muestra una vista ampliada de la región de los *rainbows* supernumerarios.

dentamente, este subpatrón de interferencia que aparece como una estructura superpuesta a los supernumerarios de la distribución P0-SIVR, se produce principalmente por el efecto de las desviaciones térmicas $\tilde{\mathbf{u}}_0$ sobre las trayectorias de los proyectiles. Cuando se deja de lado la dependencia de $\mathbf{R}_t$ con $\tilde{\mathbf{u}}_0$, los resultados derivados de la Ec. (5.19) considerando un cristal ideal y estático, pero manteniendo el factor $\exp[-W_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q})]$ en la Ec. (5.23), concuerda totalmente con los valores de SIVR, lo que indica que el factor de Debye-Waller juega un papel menor en la dispersión elástica a temperatura ambiente.

Para comprender el origen de los subpatrones de interferencia observados en la Fig. 5.3, en la Fig. 5.4 se muestran las correspondientes distribuciones angulares 2D, en función de θ_f y φ_f . En la Fig. 5.4(a), la distribución SIVR para un cristal estático muestra máximos de interferencia amplios, que se encuentran ubicados en un anillo cuyo espesor está esencialmente determinado por la dispersión polar $\Delta\theta_0$ del haz atómico [65, 73]. En cambio, en la Fig. 5.4(b), observamos que en la distribución P0-SIVR, las vibraciones del cristal introducen un alargamiento adicional de los picos en la dirección polar, transformando los máximos de interferencia SIVR en franjas verticales. La aparición de un ensanchamiento polar de los patrones de GIFAD como consecuencia de vibraciones térmicas ya había sido

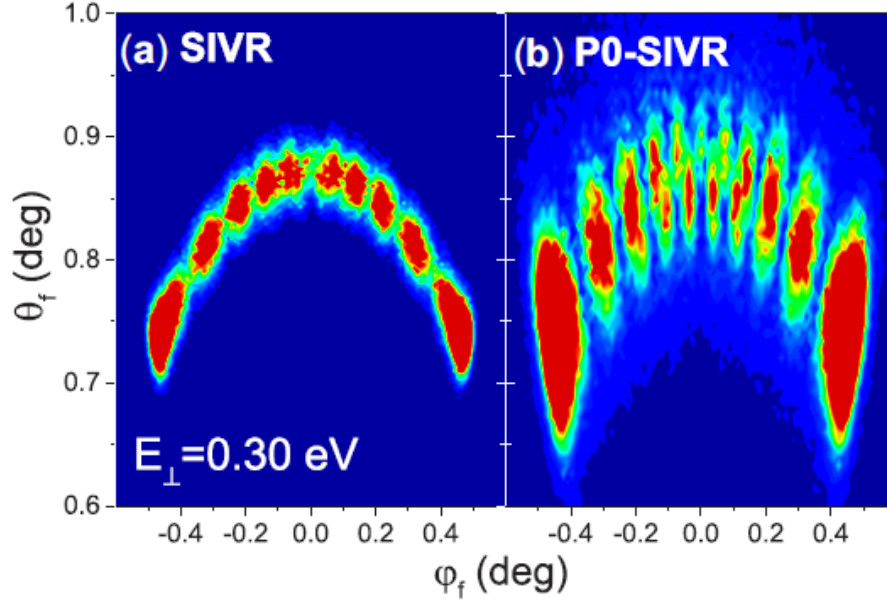


Figura 5.4: Distribución bidimensional de los proyectiles, como función de θ_f y ϕ_f , para el caso de la Fig. 5.3 ($E = 1.3$ keV y $E_{\perp} = 0.30$ eV). Se muestran los resultados de (a) la aproximación SIVR para un cristal estático y (b) la aproximación P0-SIVR que incluye las vibraciones cristalinas.

propuesta en la Ref. [76]. Notemos que aparte de este ensanchamiento polar, en este caso las vibraciones cristalinas dan lugar a una estructura de interferencia en la distribución P0-SIVR a lo largo de θ_f , la cual es más evidente alrededor de $\phi_f \approx 0$. Por consiguiente, la forma de doble pico de los máximos internos del espectro P0-SIVR de la Fig. 5.3 corresponde a la imagen proyectada en ϕ_f de dicho patrón vertical [76], que se produce por la interferencia entre proyectiles que corren prácticamente por encima de las filas Li^+ y F^- desplazadas térmicamente [66].

5.2.3. Comparación con los experimentos

Finalmente, para poner a prueba nuestro modelo, en la Fig. 5.5 comparamos las probabilidades diferenciales P0-SIVR y SIVR, en función del ángulo de deflexión Θ_f , con el espectro experimental disponible [74] para las condiciones de incidencia $E = 1.3$ keV y $\theta_i = 0.55^\circ$ (que corresponden a la energía normal $E_{\perp} = 0.12$ eV). Al igual que en la Sec. 5.2.2, en este caso las distribución experimental muestra sólo picos supernumerarios asociados con la interferencia intracanal, sin ningún rastro de interferencia intercanal.

En la Fig. 5.5, el espectro P0-SIVR es muy similar al de un cristal estático, obtenido mediante la aproximación SIVR, y ambos muestran una muy buena concordancia con los

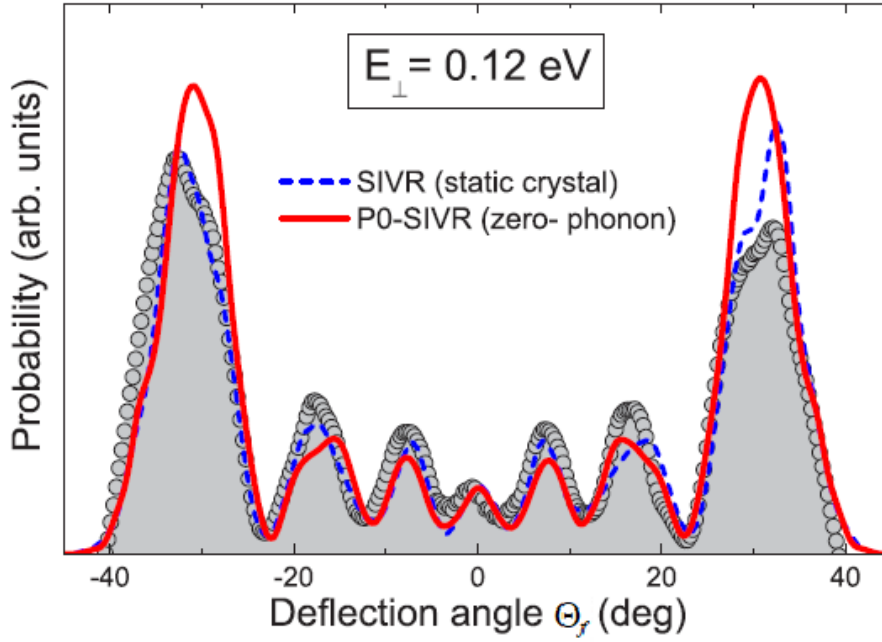


Figura 5.5: Distribución intracanal en función del ángulo de deflexión Θ_f , para átomos de Ne incidiendo a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ de LiF(001) con $E = 1.3$ keV y $\theta_i = 0.55^\circ$ ($E_\perp = 0.12$ eV). Las líneas son análogas a la Fig. 5.2. Los círculos grises sólidos son los datos experimentales de la Ref. [74].

datos experimentales. Este comportamiento, junto con la ausencia de subestructuras de interferencia en los supernumerarios obtenidos por medio de la aproximación P0-SIVR, podría indicar que la contribución de fonones en los patrones GIFAD decrece a medida que $E_\perp$ disminuye, ya que los proyectiles atómicos se alejan del plano superficial. Notar que al igual que en las Figs 5.2 y 5.3, estos espectros también se obtuvieron integrando las correspondientes distribuciones angulares, que se muestran en la Fig. 5.6, dentro de un anillo de espesor central de 0.03° [14, 74]. Sin embargo, cuando las distribuciones bidimensionales –en θ_f y φ_f – de las Figs. 5.6(a) y 5.6(b) se comparan, se encuentra que, aunque para esta energía perpendicular baja no hay rastros visibles de subestructuras de interferencia, el movimiento vibratorio de los iones cristalinos sigue introduciendo una amplia dispersión polar en la distribución P0-SIVR. En la Fig. 5.6 se observa que la aproximación P0-SIVR produce un patrón de difracción formado por franjas verticales, en lugar de las manchas casi circulares de la distribución SIVR, una característica que también está presente en los datos experimentales, tal como se aprecia en la Fig. 5.7. Al contrastar cuantitativamente esta distribución experimental con la que se muestra en la Fig. 5.6 (b), determinamos que los efectos de fonones incluidos en la aproximación P0-SIVR pueden explicar aproximadamente el 60 % de la dispersión polar experimental.

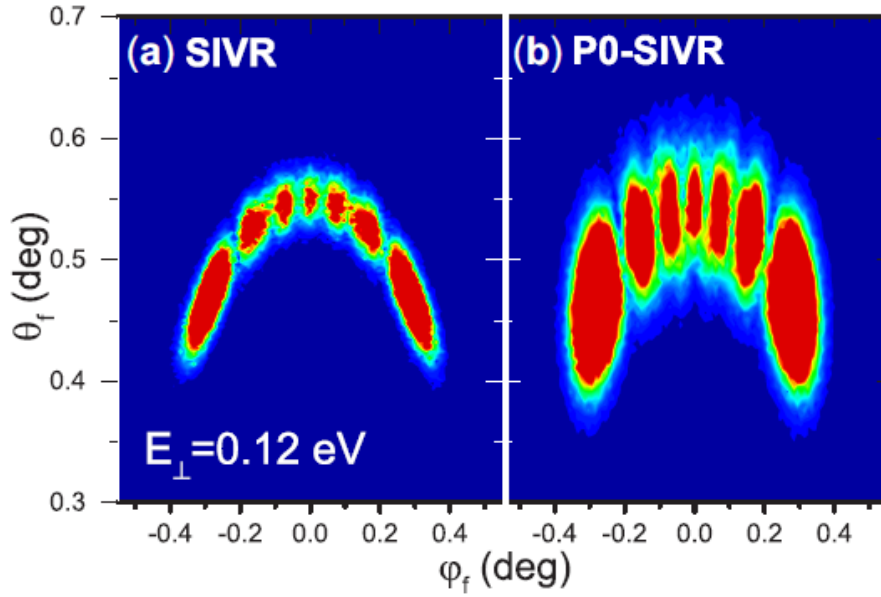


Figura 5.6: Distribución bidimensional de los proyectiles, como función de θ_f y φ_f , para el caso de la Fig. 5.5 ($E = 1.3$ keV y $E_{\perp} = 0.12$ eV). Se muestran los resultados para (a) la aproximación SIVR para un cristal estático y (b) la aproximación P0-SIVR que incluye las vibraciones cristalinas.

Esto sugiere que podría haber otros mecanismos que contribuyan a la dispersión en θ_f de los patrones de GIFAD, como procesos inelásticos que involucren transiciones netas de fonones. Además, recordemos que las condiciones de colimación del haz atómico, no reportadas en el experimento, afectan la distribución polar, cuya extensión depende de la longitud de la rendija de colimación, tal como se explicó en la Sec. 3.1.

5.2.4. Vibraciones térmicas incoherentes

Por último vamos a comparar los efectos de vibraciones térmicas coherentes e incoherentes sobre el patrón GIFAD. Utilizaremos el modelo P0-SIVR para las primeras, mientras que para las segundas promediamos la probabilidad SIVR dada por la Ec. (2.25), para diferentes configuraciones $\tilde{\mathbf{u}}_0$ del cristal, donde los iones cristalinos fueron desplazados aleatoriamente de sus posiciones de equilibrio siguiendo distribuciones gaussianas, análogo a lo considerado dentro del modelo P0-SIVR. En la Fig. 5.8 mostramos la distribución SIVR incluyendo en forma incoherente la contribución de las vibraciones térmicas, en función de θ_f y φ_f , para el caso de la Fig. 5.4 correspondiente a la energía normal $E_{\perp} = 0.30$ eV. Al contrastar las Figs. 5.4 (b) y 5.8 encontramos que la adición incoherente de efectos térmicos destruye el subpatrón de interferencia observado en la región central de la distribución P0-SIVR de la Fig. 5.4 (b). Además, esta contribución térmica incoherente introduce un

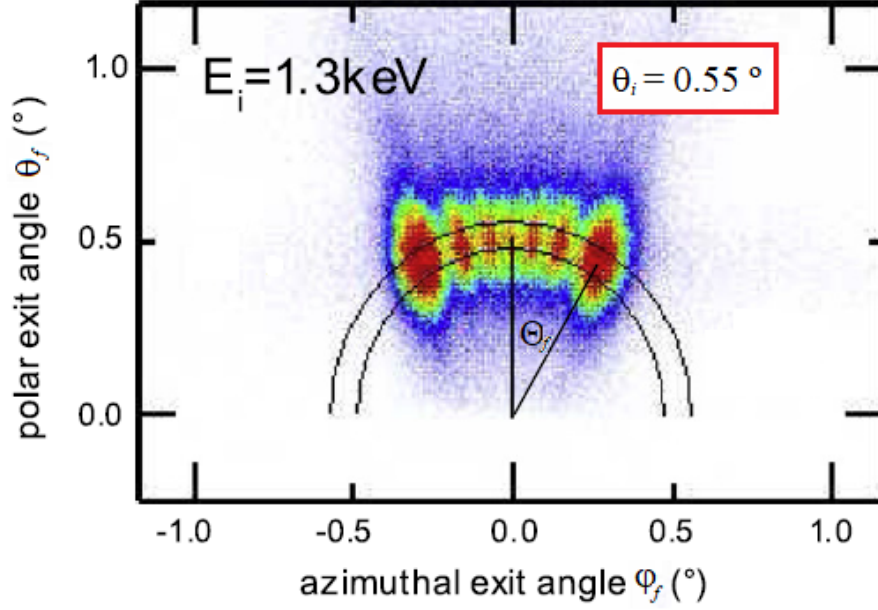


Figura 5.7: Distribución experimental para el caso de la Fig. 5.6 ($E_{\perp} = 0.12$ eV), extraída de la Ref. [74].

ensanchamiento azimutal significativo de los máximos supernumerarios, mientras que la dispersión polar es similar a la que muestra la distribución P0-SIVR. Un cálculo análogo para el caso de la Fig. 5.6 muestra que este notable ensanchamiento en φ_f de los picos de interferencia, asociado con la contribución térmica incoherente, no concuerda con los experimentos reportados [74]. Por lo tanto, la aproximación SIVR térmicamente incoherente [71] parecería no ser adecuada para reproducir efectos de fonones en los patrones de GIFAD a temperatura ambiente.

5.3. Conclusiones

En este capítulo hemos desarrollado la aproximación P-SIVR, un método semicuántico que incorpora la contribución de los modos vibracionales del blanco cristalino a los patrones de GIFAD. La probabilidad P-SIVR se expresó como una suma de probabilidades de dispersión parcial, Pn-SIVR, cada una de las cuales implica el intercambio energético neto correspondiente a un número n de fonones. El formalismo desarrollado utilizando un potencial PA nos permitió obtener expresiones matemáticas para las probabilidades correspondientes a la dispersión involucrando el intercambio neto de cero y un fonón. En este capítulo, utilizamos la aproximación P0-SIVR –en la que no hay intercambio neto

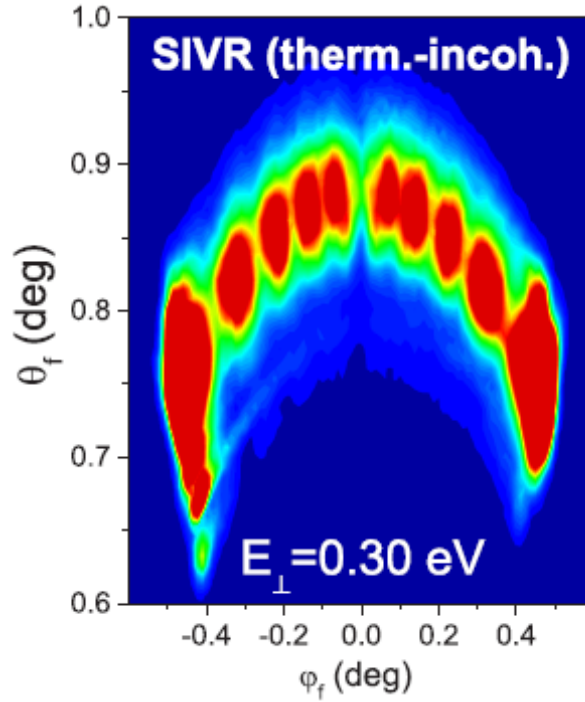


Figura 5.8: Distribución bidimensional de los proyectiles, como función de θ_f y φ_f , evaluada con el modelo SIVR térmicamente incoherente, para el caso de la Fig. 5.4 ($E = 1.3$ keV y $E_{\perp} = 0.30$ eV).

de fonones— para investigar el efecto de las vibraciones de la red cristalina en las distribuciones de GIFAD para el sistema Ne-LiF(001). A temperatura ambiente encontramos que, dependiendo de las condiciones de incidencia, las intensidades relativas de los picos de Bragg pueden verse afectadas por las vibraciones del cristal de LiF(001).

El modelo P0-SIVR, además, introduce una dispersión del ángulo polar en las distribuciones angulares, lo cual puede considerarse como el efecto más significativo producido por las vibraciones cristalinas. De esta manera, los picos de interferencia se transforman en estructuras alargadas, en coincidencia con las observaciones experimentales [74]. Para energías normales altas, dicha dispersión del ángulo polar también puede alterar la forma de los máximos supernumerarios, dando lugar a la aparición de subpatrones de interferencia en la región central de los espectros de GIFAD. Por lo tanto, los resultados de la aproximación P0-SIVR demuestran que las vibraciones cristalinas afectan el aspecto de los patrones de GIFAD producidos por superficies aislantes, un hallazgo que es especialmente relevante para el uso de GIFAD como técnica de análisis de superficies, y cuyo estudio será profundizado en los Caps. 6 y 7.

Capítulo 6

Efectos decoherentes de fonones

En el Cap. 5 extendimos el método SIVR, utilizado en los Caps. 3 y 4, para incorporar la contribución de fonones a la descripción de GIFAD, mediante la aproximación P-SIVR. Además, aplicando el formalismo P0-SIVR (correspondiente al intercambio neto de cero fonones) al sistema Ne-LiF(001) a temperatura ambiente, constatamos como los espectros son influenciados por las vibraciones de los átomos de la red cristalina. Dichas vibraciones introducen un marcado incremento en la dispersión polar de los patrones de GIFAD, pudiendo en algunos casos afectar las intensidades relativas de los máximos de interferencia.

En este contexto, se espera que el efecto de las vibraciones del cristal sea más relevante a medida que aumenta la energía perpendicular, dado que los proyectiles se acercan más a la superficie. Por tal motivo, en este capítulo nos concentraremos en estudiar cómo varían los patrones de difracción con $E_{\perp}$, poniendo énfasis en el efecto decoherente de las vibraciones cristalinas.

6.1. Consideraciones generales de las simulaciones

Dado que un reciente estudio experimental de GIFAD para el sistema de He-LiF(001) a temperatura ambiente [38] muestra un marcado efecto decoherente a medida que aumenta la energía normal, en este capítulo elegimos las condiciones de incidencia en concordancia con las de dicho experimento. Esto es, átomos de ^4He incidiendo a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$, con energía $E = 5 \text{ keV}$ y energía normal $E_{\perp}$ en el rango $0.1 - 3 \text{ eV}$.

Para determinar la influencia de los fonones, en todos los casos las distribuciones de los

proyectiles dispersados obtenidas a partir del método P0-SIVR (que incluye las vibraciones térmicas junto con transiciones intermedias de fonones), serán comparadas con las derivadas a partir de la aproximación SIVR, que supone una superficie cristalina rígida e ideal. Ambos cálculos –P0-SIVR y SIVR– se llevaron a cabo utilizando el mismo potencial de interacción, dado por el modelo PA [71] descrito en la Sec. 2.3.1. En lo que respecta al esquema de colimación, en concordancia con los experimentos de la Ref. [38], se consideró un colimador formado por una rendija cuadrada de lado $e_x = e_y = 0.09$ mm colocado a una distancia $L = 36$ cm de la superficie, con una dispersión angular del haz incidente de 0.006° . Tal como se hizo en el Cáp. 5, estos parámetros de colimación se utilizaron para obtener los perfiles espaciales y de momento del paquete de ondas incidente, de acuerdo a las Ecs. (3.4) y (3.7), lo que, de acuerdo a la Ec. (3.11), resulta en la iluminación coherente de $N = 4$ canales axiales equivalentes.

6.2. Dependencia del efecto de fonones con $E_\perp$

Con el objetivo de analizar el efecto de los fonones sobre los proyectiles que se mueven a grandes distancias de la superficie, donde se supone que son menos afectados por las vibraciones cristalinas, iniciamos nuestro análisis considerando una energía normal baja, $E_\perp = 0.175$ eV [44], para la cual los átomos de He se mantienen a distancias $Z \geq 1.9$ Å de la superficie. Tal como esperábamos, en la Fig. 6.1 observamos que las distribuciones bidimensionales SIVR y P0-SIVR para $E_\perp = 0.175$ eV son muy parecidas, excepto por las diferentes dispersiones polares, lo que sugiere que la contribución de fonones juega un papel menor en este caso. Ambas distribuciones angulares presentan estructuras de interferencia similares, con picos de Bragg de orden $m = 0, \pm 1$ menos intensos y ausencia de los picos de orden $m = \pm 3$. Además, al igual que en la Sec. 5.2.1, comprobamos que las posiciones azimutales de los máximos de Bragg [Ec. (2.6)] no se ven afectadas por las fluctuaciones térmicas de los átomos del cristal. Este último comportamiento es independiente del valor de $E_\perp$, y está relacionado con el promedio de las desviaciones espaciales de la gran cantidad de átomos cristalinos involucrados en el proceso de dispersión. Sin embargo, a pesar de la baja energía normal considerada en la Fig. 6.1, observamos que las vibraciones cristalinas introducen una amplia dispersión polar de los máximos de difracción, transformando las estructuras de interferencia confinadas en el círculo de Laue, que se observan en la Fig.

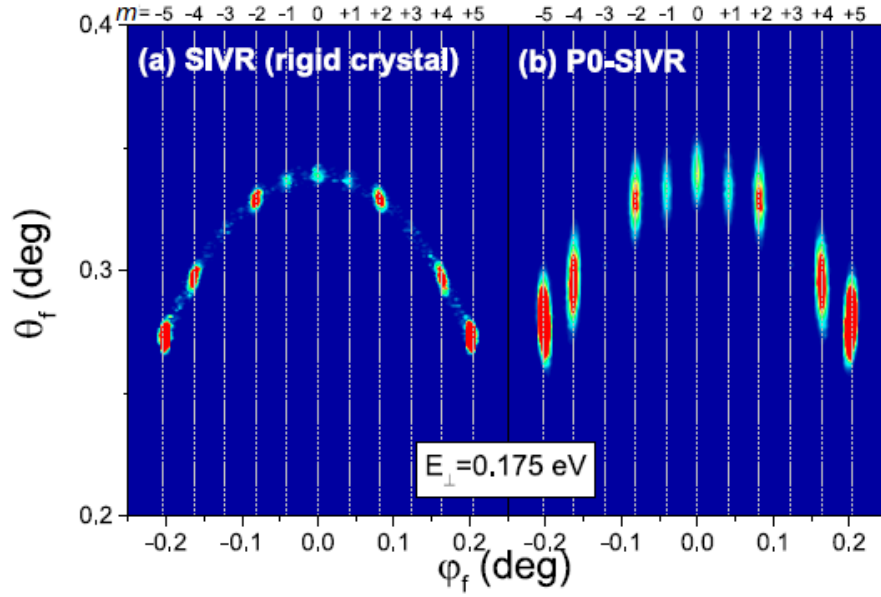


Figura 6.1: Distribución de los proyectiles dispersados, como función de θ_f y φ_f , para átomos de ^4He que inciden sobre $\text{LiF}(001)$ a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$, con $E = 5 \text{ keV}$ y $E_{\perp} = 0.175 \text{ eV}$. La temperatura de la superficie es $T = 300 \text{ K}$ (temperatura ambiente). En el panel (a) se muestran los resultados obtenidos dentro de la aproximación SIVR para un cristal rígido, y en el panel (b), los resultados obtenidos con la aproximación P0-SIVR, incluyendo las vibraciones de la red cristalina. Las líneas discontinuas verticales indican la posición de los picos de Bragg (dados por la Ec. (2.6)), con órdenes $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (eje superior).

6.1 (a), en las estructuras elongadas verticalmente presentes en la Fig. 6.1 (b). Nótese que estas diferencias son visibles incluso considerando escalas horizontales y verticales idénticas, donde los máximos SIVR lucirían como puntos casi circulares, siendo este el efecto más remarcable de los fonones.

Para investigar la dependencia del efecto de fonones con $E_{\perp}$, en la Fig. 6.2 comparamos las distribuciones SIVR y P0-SIVR para energías normales más altas: $E_{\perp} = 0.635, 0.870$ y 1.320 eV . Dado que el rango azimutal de los patrones de GIFAD se amplía con la energía normal como consecuencia del incremento del ángulo *rainbow* [86, 99], observamos que la cantidad de picos de Bragg se incrementa al aumentar $E_{\perp}$. Pero nuevamente, el efecto más notable introducido por las vibraciones cristalinas es la dispersión polar de los patrones de difracción para los diferentes valores de $E_{\perp}$. Las distribuciones P0-SIVR (columna derecha de la Fig. 6.2) muestran una amplia dispersión polar, que da lugar a un anillo grueso con radio medio θ_i , el cual contrasta con el delgado círculo de Laue, de radio θ_i , observado para las distribuciones SIVR, derivadas asumiendo un cristal rígido (columna izquierda). Además, tanto las vibraciones térmicas como las transiciones intermedias (excitación y

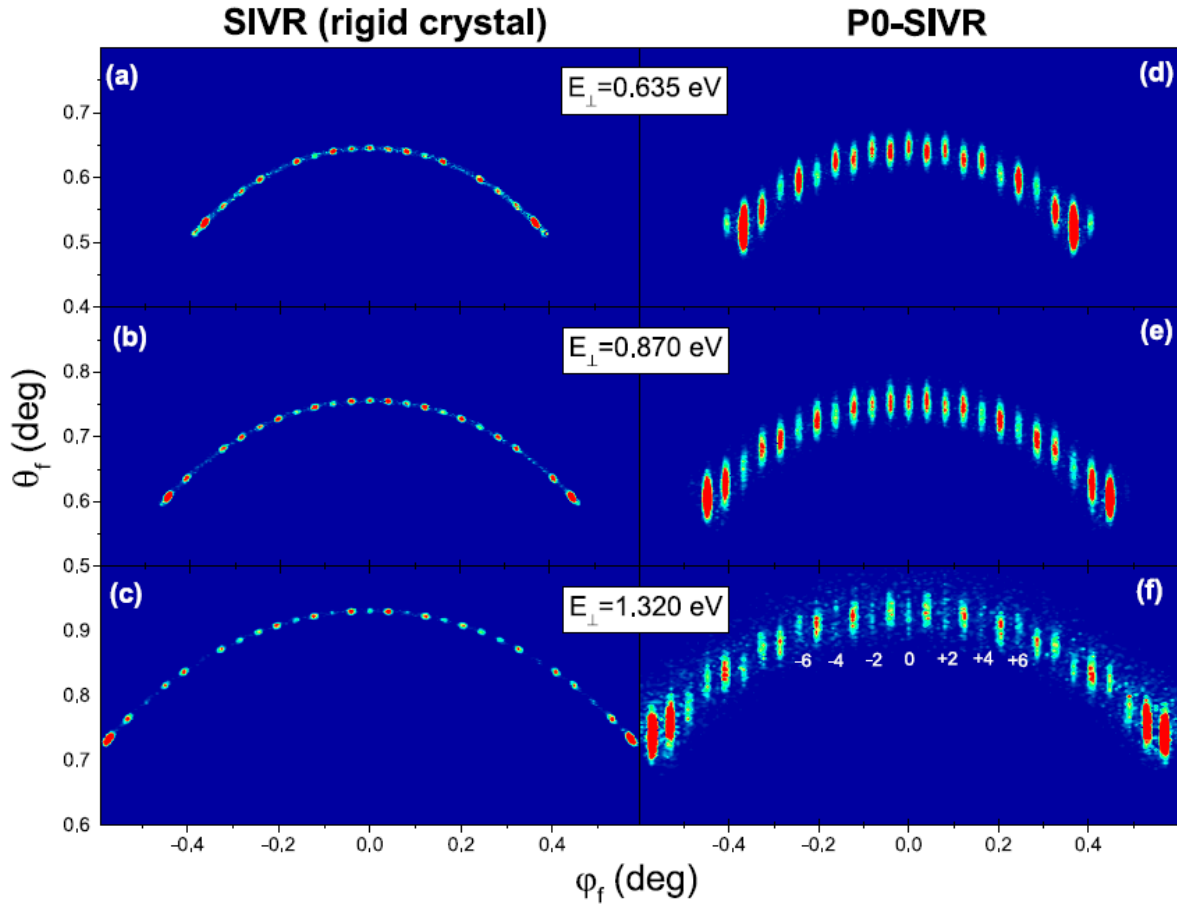


Figura 6.2: Análoga a la Fig. 6.1 para las siguientes energías normales: (a) y (d), $E_{\perp} = 0.635$ eV; (b) y (e), $E_{\perp} = 0.870$ eV; (c) y (f), $E_{\perp} = 1.320$ eV. Los paneles (a), (b), y (c) corresponden a las distribuciones para un cristal rígido dentro de la aproximación SIVR, y los paneles (d), (e), y (f) corresponden a distribuciones angulares incluyendo las vibraciones de la red cristalina, dentro de la aproximación P0-SIVR. Los números en el panel (f) indica los órdenes m de interferencia de Bragg [Ec. (2.6)].

decaimiento) de fonones durante el proceso de dispersión generan decoherencia, por lo que los patrones de GIFAD obtenidos con la aproximación P-SIVR comienzan a desdibujarse para $E_{\perp} > 1$ eV. Para $E_{\perp} = 1.320$ eV, la distribución P0-SIVR de la Fig. 6.2(f) presenta un patrón de GIFAD más difuso que para los valores de $E_{\perp}$ más bajos, que se muestran en las Figs. 6.2(d) y 6.2(e). En cambio, las distribuciones SIVR exhiben máximos nítidos y bien definidos en todos los paneles izquierdos de la Fig. 6.2, sin difuminarse para energías normales altas.

6.3. Efectos decoherentes de fonones: límite clásico

Para estudiar con mayor detalle los efectos que las vibraciones de la red cristalina introducen en los patrones de GIFAD a medida que varía la energía normal, en la Fig. 6.3 mostramos las intensidades proyectadas, en función del ángulo de deflexión $\Theta_f = \arctan(\varphi_f/\theta_f)$, para los casos de la Fig. 6.2. En la Fig. 6.3, las probabilidades diferenciales P0-SIVR para $E_\perp = 0.635, 0.870$ y 1.320 eV (obtenidas de la Ec. (5.19) integrando sobre un área anular reducida, de espesor central de 0.005° [14]) se muestran junto con los valores SIVR correspondientes, normalizando los espectros con sus respectivas probabilidades totales. Para las tres energías normales, encontramos que las vibraciones cristalinas alteran las intensidades relativas de los máximos de interferencia. Este efecto de fonones sobre $dP^{(P0-SIVR)}/d\Theta_f$ está parcialmente relacionado con la dispersión polar de los máximos P0-SIVR, porque algunos de ellos se desplazan por encima o por debajo del círculo de Laue (como se ha observado también en las Figs. 5.1(b) y 5.4(b), al igual que en muchos experimentos de GIFAD [77]), afectando el resultado de la integral sobre θ_f involucrada en el método de proyección [14]. Notar que tales desplazamientos polares de los máximos de difracción con respecto al círculo de Laue también están presentes en las distribuciones experimentales de la Fig. 6.4 (extraída de la Ref. [38]), con las que contrastaremos nuestras simulaciones. Además, tal como fue discutido en la Sec. 6.2, para $E_\perp = 1.320$ eV, los procesos mediados por fonones incluidos en el método P0-SIVR dan lugar a una contribución decoherente, que desdibuja los máximos de interferencia de órdenes $m = 0, \pm 4$ y ± 6 en la Fig. 6.2(f), haciendo que las proyecciones correspondientes, en la distribución en Θ_f de la Fig. 6.3(c), desaparezcan.

Finalmente, en la Fig. 6.5 comparamos las distribuciones angulares obtenidas por medio de las aproximaciones SIVR y P0-SIVR para $E_\perp = 3$ eV. Para esta elevada energía normal, a la que los átomos de He alcanzan distancias de máximo acercamiento a la superficie de alrededor de $Z \simeq 0.85$ Å, la distribución SIVR para un cristal rígido aún exhibe máximos de Bragg bien definidos y ubicados sobre un anillo delgado (Fig. 6.5 (a)). Este patrón de GIFAD se desvanece, sin embargo, al incorporar los efectos de fonones contenidos en la aproximación P0-SIVR, como podemos ver en la Fig. 6.5 (b). Nótese que un efecto decoherente similar puede observarse en la distribución experimental para $E_\perp = 3$ eV en la Fig. 6.4. Dicha distribución presenta un máximo central particularmente

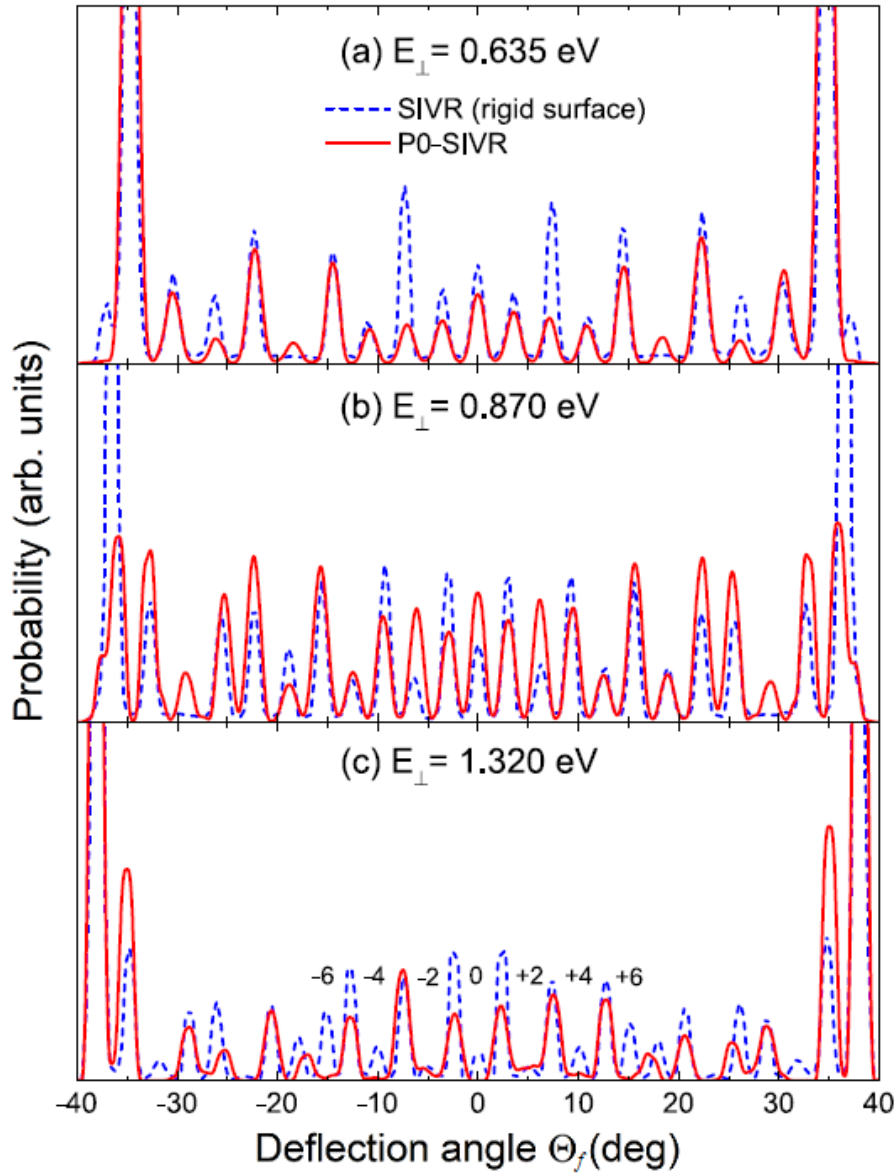


Figura 6.3: Probabilidad diferencial en función del ángulo de deflexión $\Theta_f = \arctan(\varphi_f/\theta_f)$, para los casos de la Fig. 6.2: (a) $E_\perp = 0.635$ eV, (b) $E_\perp = 0.870$ eV y (c) $E_\perp = 1.320$ eV. En todos los paneles, la línea roja sólida es la probabilidad P0-SIVR incluyendo las vibraciones cristalinas; la línea azul discontinua es la probabilidad SIVR para un cristal rígido. En (c) los números indican los órdenes m de interferencia de Bragg.

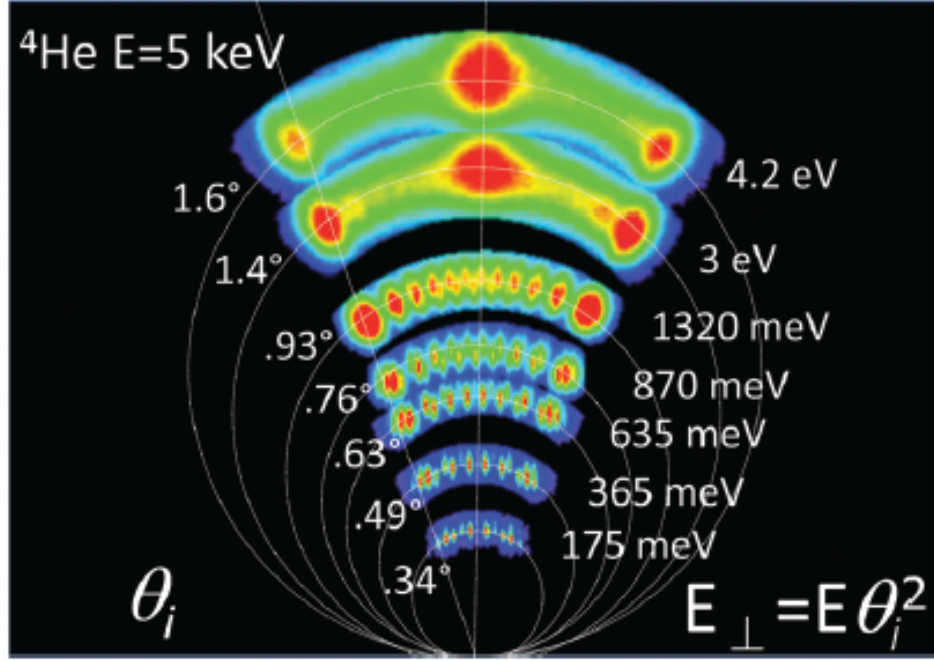


Figura 6.4: Distribución bidimensional obtenida experimentalmente, en función de θ_f y φ_f , para átomos de ^4He que inciden sobre $\text{LiF}(001)$ a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$, con $E = 5$ keV y distintas energías de incidencia. La temperatura de la muestra es $T = 300$ K. Reproducción de la Fig. 16 de la Ref. [38].

amplio y dos máximos externos asociados a la dispersión *rainbow*, junto con una estructura difusa cercana a estos últimos picos. Aunque en la Fig. 6.5 (b) no se observa el pico central, correspondiente a la dispersión especular, nuestras simulaciones sugieren que la decoherencia introducida por las vibraciones cristalinas cuando los proyectiles se acercan al plano superficial puede destruir la interferencia cuántica, haciendo que las distribuciones de los proyectiles dispersados tiendan al límite clásico.

En relación con la comparación con los datos experimentales disponibles, las distribuciones P0-SIVR mostradas en las Figs. 6.1, 6.2 y 6.5 reproducen relativamente bien las características generales de los resultados experimentales que se muestran en la Fig. 6.4 [38]. Sin embargo, encontramos diferencias visibles en las intensidades relativas de los máximos de difracción para varias de las energías normales consideradas en dicha figura. Teniendo en cuenta que los patrones de GIFAD son extraordinariamente sensibles al potencial superficial, estas discrepancias podrían atribuirse a deficiencias del modelo de potencial PA [71], como así también a la base de estados intermedios usada en la aproximación SIVR (ver Cap. 8), entre otras causas posibles. En particular, para la energía normal $E_{\perp} = 3$ eV, la ausencia de cualquier rastro de un pico central en la distribución

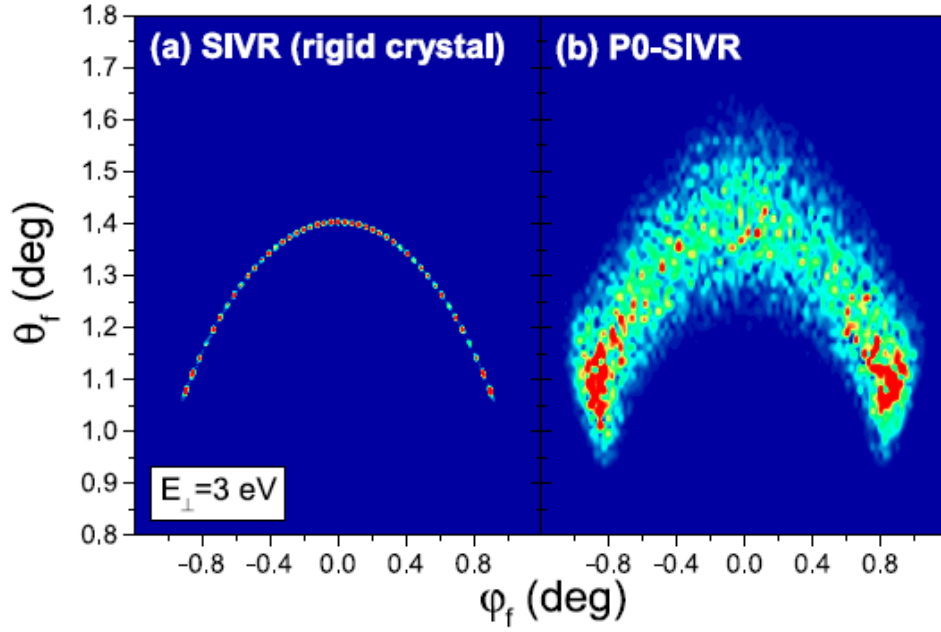


Figura 6.5: Distribución bidimensional de los proyectiles dispersados, como función de θ_f y ϕ_f , para átomos de ^4He que inciden sobre $\text{LiF}(001)$ a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$, con $E = 5$ keV y $E_{\perp} = 3$ eV, a una temperatura $T = 300$ K. En el panel (a) se muestran los resultados obtenidos dentro de la aproximación SIVR para un cristal rígido, y en el panel (b), los resultados obtenidos con la aproximación P0-SIVR, incluyendo las vibraciones de la red cristalina.

P0-SIVR de la Fig. 6.5 (b), en oposición al experimento, sugeriría una falla del modelo potencial o la contribución de mecanismos de intercambio neto de fonones, que podrían cobrar mayor importancia a medida que aumenta la energía normal. Además, a pesar de la gran cantidad de trayectorias (más de 10^7) utilizadas en los cálculos de P0-SIVR que se muestran en la Fig. 6.5 (b), los máximos externos son más difusos que los observados en la distribución angular experimental, la cual muestra manchas ovaladas localizadas en los extremos del espectro angular.

6.4. Efectos de fonones en los perfiles polar y azimutal

Dado que la dispersión polar es el principal efecto producido por los fonones sobre los patrones GIFAD, en esta sección analizamos detalladamente la dependencia de los perfiles polares correspondientes a diferentes máximos de difracción con la energía normal. En la Fig. 6.6 mostramos la distribución polar del máximo central, obtenida a partir de la

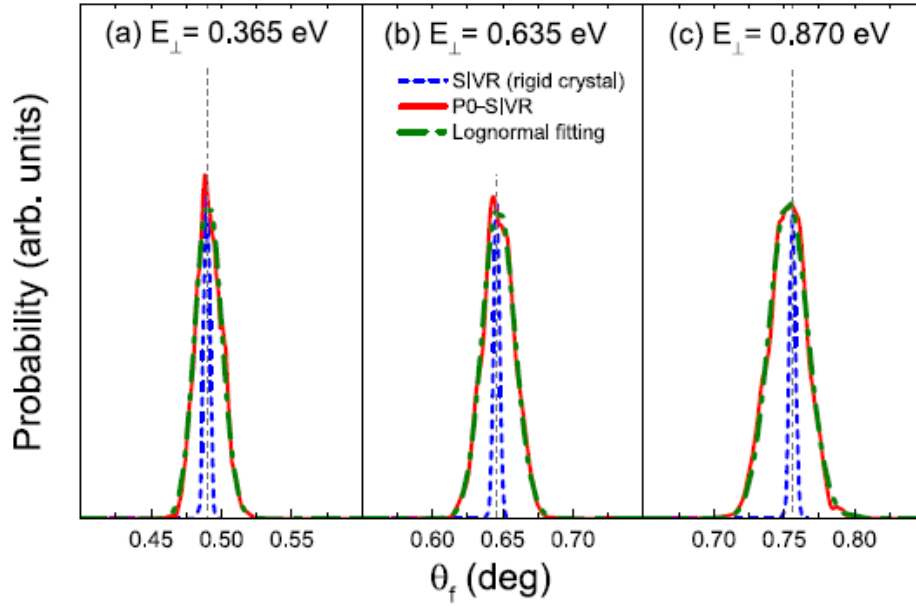


Figura 6.6: Perfil de intensidad del pico central (en $\varphi_f = 0$), en función del ángulo polar θ_f , para diferentes energías normales: (a) $E_\perp = 0.365$ eV, (b) $E_\perp = 0.635$ eV y (c) $E_\perp = 0.870$ eV. En todos los casos, la línea roja corresponde a la probabilidad diferencial obtenida a través de la aproximación P0-SIVR; la línea azul discontinua, la probabilidad SIVR para un cristal rígido; la línea verde de rayas y puntos, el ajuste lognormal de los resultados P0-SIVR, como dado por la Ec. (6.1).

aproximación P0-SIVR, para diferentes energías normales: $E_\perp = 0.365, 0.635$ y 0.870 eV. Notar que las distribuciones P0-SIVR a lo largo del ángulo polar θ_f también se ven afectadas por la interferencia cuántica, lo que puede dar lugar a la aparición de subpatrones de interferencia, como se vio en la Sec. 5.2.2. Sin embargo, para las tres energías normales consideradas en la Fig. 6.6, el perfil polar en el plano de dispersión (es decir, en $\varphi_f = 0$) presenta un único máximo bien definido. En cada panel, la probabilidad diferencial $dP^{(P0-SIVR)}/d\theta_f$ en $\varphi_f = 0$ es comparada con el perfil polar SIVR, obtenido usando un modelo de cristal rígido, el cual presenta un pico agudo centrado en el ángulo de reflexión especular (esto es, $\theta_f = \theta_i$). Por el contrario, las distribuciones polares resultantes de la aproximación P0-SIVR muestran un pico asimétrico amplio, con su máximo ubicado sobre el círculo de Laue, el cual es originado por la contribución de los procesos mediados por fonones. En la Fig. 6.6, observamos que la asimetría en θ_f , con respecto al círculo de Laue, depende de la energía normal, con una distribución polar más extendida debajo del círculo de Laue para $E_\perp = 0.870$ eV (Fig. 6.6(c)), y el comportamiento inverso para $E_\perp = 0.365$ y 0.635 eV (ver Figs. 6.6(a) y 6.6(b)).

La investigación de los perfiles polares en GIFAD ha sido el foco de recientes trabajos ex-

perimentales abocados a entender cómo éstos son afectados por las vibraciones cristalinas. En particular, en la Ref. [12] se analizaron los datos experimentales tomando como base un artículo de J. Manson y colaboradores [76] que propone que las vibraciones térmicas originan una distribución lognormal para el perfil polar de los máximos de GIFAD. En la Fig. 6.6 mostramos que, al igual que en los espectros experimentales, los perfiles polares P0-SIVR pueden ajustarse bien mediante la función lognormal:

$$P(\theta_f) = \frac{A}{\omega_\theta \theta_f} \exp \left[\frac{-2(\ln(\theta_f/\theta_c))^2}{\omega_\theta^2} \right], \quad (6.1)$$

donde A , θ_c y ω_θ son parámetros de ajuste, como los utilizados para procesar los datos experimentales [12, 38, 77]. En este punto debemos mencionar que el ancho polar lognormal ω_θ difiere del ancho polar del haz atómico dispersado, definido como la desviación estándar, el cual aumenta con la energía normal [70].

Empleando el ajuste dado por la Ec. (6.1), determinamos el ancho polar lognormal (ω_θ) del pico central P0-SIVR para diferentes energías normales. Los resultados están graficados con símbolos cuadrados en la Fig. 6.7. En ésta observamos que, notablemente, los valores de ω_θ derivados con la aproximación P0-SIVR no sufren cambios significativos a medida que varía la energía normal. Nótese que un comportamiento polar similar fue reportado en un estudio experimental reciente [77] para un rango de $E_\perp$ más bajo. Como se observa en la Fig. 6.7, los anchos polares lognormales derivados experimentalmente (extraídos de la Fig. 7 de la Ref. [77]), tienden asintóticamente a una constante a medida que $E_\perp$ aumenta. Sin embargo, si extrapolamos dicho límite experimental a mayores energías normales, encontramos que el ancho lognormal del pico central P0-SIVR subestima este límite extrapolado por un factor 3. Este hecho indicaría la importancia de incluir la contribución debida al intercambio neto de fonones [12, 77].

En relación a la comparación de nuestros anchos polares con los experimentales, hay que tener en cuenta que los datos derivados experimentalmente en la Ref. [77] consideran la adición de los perfiles polares correspondientes a los diferentes órdenes de Bragg. Por lo tanto, en la Fig. 6.7 también graficamos con símbolos triangulares el ancho polar lognormal de los picos P0-SIVR más externos, como función de $E_\perp$. En este caso, encontramos que los valores de ω_θ correspondientes a los picos externos corren también a lo largo de una línea horizontal, pero esta línea está ubicada un factor 2 por debajo del límite asintótico

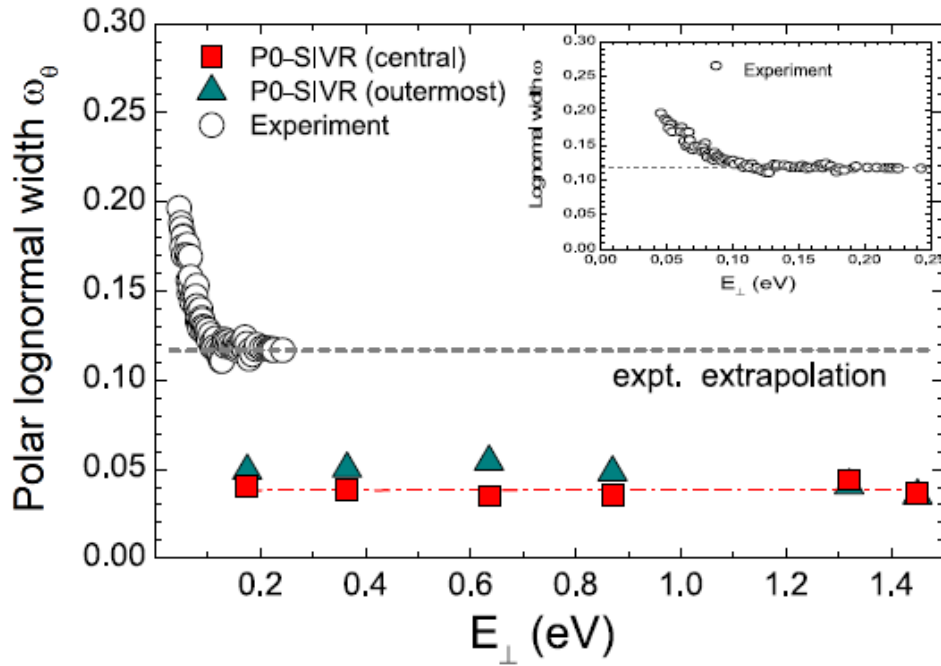


Figura 6.7: Ancho polar lognormal ω_θ de la distribución dada por la Ec. (6.1), en función de la energía normal. Cuadrados y triángulos sólidos: valores teóricos obtenidos ajustando los resultados de P0-SIVR para los picos central y externo, respectivamente. La línea roja de guiones y puntos corresponde al ajuste lineal del ancho lognormal P0-SIVR del pico central. Círculos vacíos: datos experimentales extraídos de la Fig. 7 de la Ref. [77]. La línea negra discontinua indica el límite asintótico experimental. Recuadro: detalles de los datos derivados experimentalmente.

Los valores extraídos de la Fig. 7 de la Ref. [77] fueron multiplicados por 2 para adecuarlos a la expresión de la distribución lognormal dada por la Ec. (6.1).

experimental, lo que reduce la brecha entre las simulaciones y el experimento.

Por último, en cuanto a la distribución azimutal de GIFAD, en un reciente artículo experimental [79] se sugiere que el perfil azimutal de los picos de Bragg puede representarse como la convolución de una exponencial con varianza σ_φ^2 con una gaussiana de varianza σ_b^2 :

$$P(\varphi_f) = \exp \left[-\sqrt{2} \frac{|\varphi_f - \varphi_f^{(B)}|}{\sigma_\varphi} \right] \exp \left[-\frac{(\varphi_f - \varphi_f^{(B)})^2}{2\sigma_b^2} \right], \quad (6.2)$$

donde σ_φ es denominado como ancho efectivo del pico de Bragg situado en $\varphi_f^{(B)}$ [Ec. (2.6)] y σ_b corresponde al ancho azimutal del haz atómico incidente. En nuestras simulaciones, este último ancho está asociado con el ancho azimutal σ_{φ_0} del paquete de ondas incidente, esto es, $\sigma_b = \sigma_{\varphi_0}/\sqrt{2}$ [Ec. (3.8)]. En la Fig. 6.8 graficamos los valores de σ_φ obtenidos por medio del ajuste numérico de los espectros azimutales P0-SIVR, usando la Ec. (6.2), para las energías perpendiculares $E_\perp = 0.175, 0.365, 0.635$ y 0.870 eV, junto con los datos experimentales disponibles [79]. Podemos observar cómo el método P0-SIVR subestima el ancho de los picos por un factor 2 a una energía perpendicular $E_\perp = 0.175$ eV, tendiendo el ángulo azimutal relativo $\sigma_\varphi/(2\theta_i)$ a un valor constante conforme aumenta la energía perpendicular, a diferencia de la curva experimental. Nótese, sin embargo, que en la Fig. 6.8, el ancho efectivo σ_φ está normalizado con el ángulo de incidencia, por lo que para altas energías normales (esto es, grandes valores de θ_i), el ancho azimutal de los picos de Bragg aumenta con $E_\perp$. Además, en este punto debe mencionarse que al igual que en la Fig. 6.7, los datos experimentales fueron obtenidos bajo diferentes condiciones de incidencia.

6.5. Conclusiones

En este capítulo utilizamos la aproximación P0-SIVR para estudiar como las vibraciones de la red cristalina afectan los patrones de GIFAD para He-LiF(001) a temperatura ambiente cuando se varía la energía normal. En concordancia con estudios experimentales recientes [38, 77], encontramos que el principal efecto introducido por los procesos mediados por fonones incluidos en la aproximación P0-SIVR es una amplia dispersión polar de las patrones de difracción, la cual está presente incluso a bajas energías normales. Por otra parte, para energías normales en el rango de 0.1 a 1.5 eV, las posiciones azi-

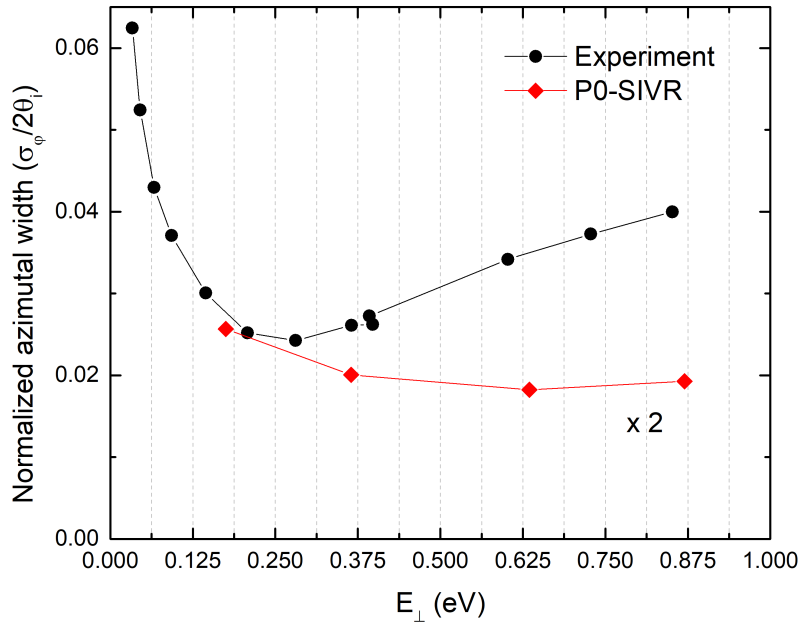


Figura 6.8: Ancho azimuthal relativo $\sigma_\varphi / (2\theta_i)$ del pico especular en función de la energía perpendicular (ver Ec. (6.2)). En negro los resultados experimentales, extraídos de la Fig. 8 de la Ref. [79], y en rojo los obtenidos con el método P-SIVR.

mutales de los picos de Bragg coinciden con las derivadas para un cristal rígido ideal, ya que los desplazamientos transversales de los átomos superficiales desde sus posiciones de equilibrio se compensan a lo largo del extenso camino axial recorrido por los proyectiles dispersados. Pero, las intensidades relativas de algunos órdenes de Bragg se modifican por las vibraciones cristalinas a medida que aumenta la energía normal, lo que indica que se deben tener en cuenta los efectos de fonones al momento de utilizar GIFAD como técnica de análisis de superficies.

En nuestro estudio también encontramos que los patrones de interferencia comienzan a desdibujarse para altas energías normales, $E_\perp \geq 1.3$ eV, desapareciendo completamente para $E_\perp \gtrsim 3$ eV debido al efecto decoherente producido por los fonones. Un comportamiento decoherente similar fue recientemente observado en las distribuciones experimentales de la Ref. [38]. Sin embargo, debemos mencionar que aunque las simulaciones derivadas a partir de la aproximación P0-SIVR reproducen bien las características generales de los datos experimentales para diferentes energías normales (Fig. 16 de la Ref. [38]), en varios casos las intensidades relativas de los picos de Bragg no concuerdan totalmente con el experimento. Tales discrepancias podrían atribuirse a la interacción átomo-superficie, cuya

descripción adecuada representa un verdadero desafío para los modelos de potencial, a la base de estados intermedios usada dentro de la aproximación P-SIVR (ver Cap. 8) o a contribuciones inelásticas de fonones, entre otros efectos.

En cuanto a los perfiles angulares de los máximos de interferencia obtenidos con el método P0-SIVR, los polares pueden ser apropiadamente descriptos usando una función lognormal, tal como ocurre con los datos experimentales [77]. Dentro de la aproximación P0-SIVR, el ancho polar lognormal ω_θ , tanto del máximo central como de los picos externos, se mantiene constante en el rango de energía normal de 0.1 a 1.5 eV. Este comportamiento concuerda con datos recientes derivados experimentalmente para energías normales más bajas [77]. Sin embargo, tanto los valores de ω_θ como los anchos azimutales relativos, $\sigma_\varphi/(2\theta_i)$, derivados con la aproximación P0-SIVR, subestiman los resultados experimentales por un factor de aproximadamente 2. Nuevamente, estas discrepancias podrían explicarse por la existencia de otros mecanismos, como procesos inelásticos involucrando el intercambio neto de fonones, que podrían contribuir al ensanchamiento de los picos en las direcciones polar [38, 77] y azimutal [79]. Por lo tanto, este es un problema en el que se ha logrado un avance significativo, pero que requiere un mayor esfuerzo experimental y teórico para su completa comprensión.

Capítulo 7

Efecto de la temperatura

El modelo P-SIVR fue desarrollado para describir el fenómeno de GIFAD cuando se tienen en cuenta las vibraciones de los átomos del cristal, habilitando tanto el efecto de las vibraciones térmicas como el intercambio neto de fonones entre el proyectil y el blanco cristalino. Así, en los Caps. 5 y 6 hemos incorporado el efecto de fonones al proceso de GIFAD a través de la aproximación P0-SIVR, la cual describe el mecanismo de dispersión elástica (es decir, sin intercambio neto de fonones), incluyendo las transiciones intermedias entre estados cristalinos y la distribución de equilibrio a la temperatura de la muestra de los estados cristalinos iniciales. En el Cap. 6 vimos como conforme aumenta la energía normal $E_{\perp}$, y por ende, disminuye la distancia de máximo acercamiento del proyectil a la superficie, la contribución de las vibraciones cristalinas cobra relevancia. Sin embargo, en todas las simulaciones presentadas en los Caps. 5 y 6 hemos considerado la superficie de LiF(001) a temperatura ambiente. Por lo tanto, en este capítulo extenderemos la investigación para entender la variación de los efectos de fonones con la temperatura.

7.1. Consideraciones generales de las simulaciones

Con el objeto de analizar la dependencia de GIFAD con la temperatura, aplicamos la aproximación P0-SIVR, desarrollada en la Sec. 5.1, a átomos de ^4He que inciden a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ sobre una superficie de LiF(001), a diferentes temperaturas. En nuestro estudio, la temperatura T fue restringida al rango 250 – 1000 K, en el cual se puede asumir que los valores cuadráticos medios de las amplitudes de vibración térmica

de los átomos cristalinos siguen una dependencia lineal con T [72]. Además, mantuvimos una condición de incidencia fija, dada por la energía de impacto $E = 1.25$ keV y el ángulo de incidencia $\theta_i = 1.1^\circ$, que corresponde a una energía normal $E_\perp = 0.46$ eV. Excepto para la comparación con los experimentos (Sec. 7.5), en todos los casos utilizamos el mismo esquema de colimación que en el Cap. 6: una rendija de colimación cuadrada, de lados $e_x = e_y = 0.09$ mm, ubicada a una distancia $L = 36$ cm de la superficie, con una dispersión angular del haz de 0.006° . Nótese que estos valores corresponden a una condición de colimación extremadamente buena, de acuerdo con las configuraciones experimentales actuales para GIFAD [27].

Para el cristal de LiF a una dada temperatura T , las amplitudes cuadráticas medias de vibración $\langle [\mathbf{u}(\mathbf{r}_B)]^2 \rangle_T$ se derivaron a partir de los valores correspondientes a la temperatura de referencia $T_{ref} = 300$ K, extraídos de la Ref. [43]. Dichos valores, que tienen en cuenta las diferencias entre las dos especies iónicas (Li^+ y F^-) y entre los sitios en volumen y en la superficie (capa superior), se extrapolaron en función de T siguiendo la dependencia lineal dada en la Ref. [72], como:

$$\langle [\mathbf{u}(\mathbf{r}_B)]^2 \rangle_T \cong [1 + B(\mathbf{r}_B)(T/T_{ref} - 1)] \langle [\mathbf{u}(\mathbf{r}_B)]^2 \rangle_{T_{ref}}, \quad (7.1)$$

con $B(\mathbf{r}_B) = 0.795$ para los iones de Li^+ y $B(\mathbf{r}_B) = 0.890$ para los iones de F^- .

7.2. Efectos térmicos en la distribución angular (θ_f, φ_f)

Comenzamos nuestro estudio analizando los efectos térmicos a la temperatura $T_{ref} = 300$ K (la cual será usada como temperatura de referencia) para las condiciones de incidencia consideradas en este capítulo. En la Fig. 7.1 comparamos la distribución de proyectiles dispersados derivada usando la aproximación SIVR, para un cristal rígido, con la que se obtiene a partir de la aproximación P0-SIVR considerando la superficie de LiF a temperatura ambiente ($T = 300$ K). De manera similar a los casos discutidos en los capítulos previos (Caps. 5 y 6), observamos que, mientras que la distribución SIVR [Fig. 7.1(a)] presenta máximos de Bragg casi circulares, la contribución de fonones incluida en la aproximación P0-SIVR transforma los picos de Bragg en estructuras alargadas, tal como se muestra en la Fig. 7.1(b). Además, en ausencia de vibraciones de la red cristalina, los

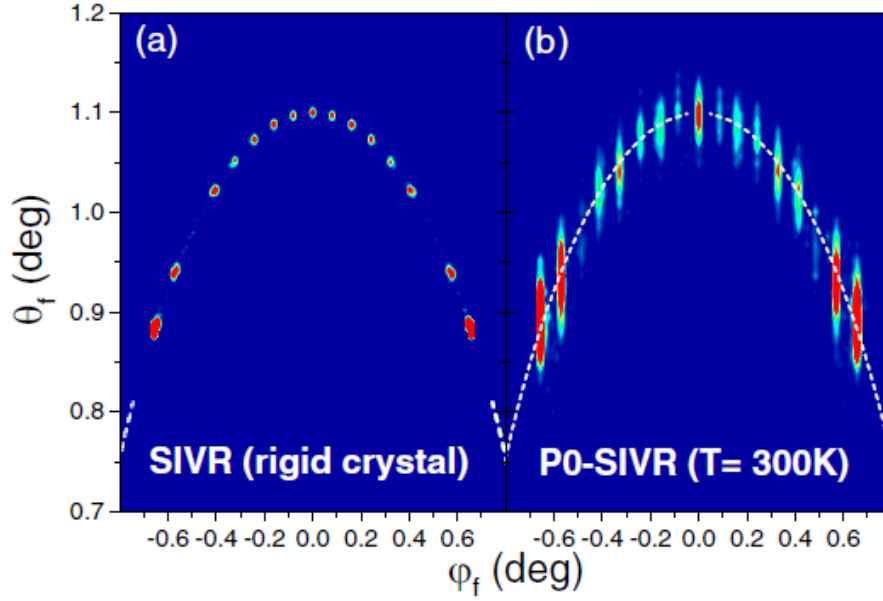


Figura 7.1: Distribución de los proyectiles dispersados, como función de θ_f y φ_f , para átomos de ^4He que inciden sobre $\text{LiF}(001)$ a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$, con $E = 1.25$ keV y $\theta_i = 1.1^\circ$ ($E_\perp = 0.46$ eV). Se muestran los resultados derivados a partir de (a) la aproximación SIVR para un cristal estático, y (b) la aproximación P0-SIVR, que incluye las vibraciones térmicas, con $T = 300$ K. La línea blanca discontinua corresponde al círculo de Laue.

máximos de Bragg de la Fig. 7.1(a) se encuentran totalmente confinados al círculo de Laue, de radio θ_i , siendo ésta una característica asociada a la superficie ideal y al uso de condiciones de colimación extremadamente buenas [14, 65]. Pero cuando se tienen en cuenta las vibraciones térmicas de la red cristalina, como sucede en la distribución P0-SIVR de la Fig. 7.1(b), la intensidad máxima de algunos órdenes de Bragg aparece en un ángulo polar ligeramente desplazado por encima o por debajo del círculo de Laue, como suele observarse en los experimentos de GIFAD [11]. Este efecto está relacionado con la modulación en θ_f de la interferencia intracanal (ver Sec. 5.2.2).

Para investigar cómo los efectos anteriores cambian con la temperatura, en la Fig. 7.2 mostramos distribuciones angulares derivadas con la aproximación P0-SIVR para cristales de LiF a diferentes temperaturas: (a) $T = 250$ K, (b) $T = 400$ K, y (c) $T = 600$ K. En cada panel, la escala de intensidad se normalizó con la intensidad máxima de la distribución de GIFAD, la cual corresponde al pico más externo asociado con la dispersión *rainbow*. De la Fig. 7.2 es evidente que las posiciones azimutales de los máximos de Bragg son independientes de T , estando completamente determinadas por los parámetros cristalográficos de la superficie ideal, tal como se discutió en la Sec. 6.2. Además, las tres distribuciones P0-

SIVR de la Fig. 7.2 presentan características similares, con máximos intensos para $m = 0$ (central) y $m = \pm 2$, junto con picos casi suprimidos para $m = \pm 1, \pm 3$ y ± 6 . Sin embargo, a pesar de esta similitud general, se observa que tanto las intensidades relativas como la dispersión polar de los máximos de Bragg dependen de la temperatura, aumentando esta última a medida que aumenta T . Notar que las estructuras de GIFAD son claramente visibles incluso a una temperatura tan alta como $T = 600$ K, aunque a esta temperatura comienzan a desdibujarse. Este hecho concuerda con recientes experimentos [78], donde se observaron patrones de GIFAD a temperaturas elevadas.

Para el sistema He-LiF(001), los patrones de GIFAD obtenidos con la aproximación P0-SIVR se difuminan gradualmente a medida que la temperatura aumenta por encima de 700 K, resultando casi completamente borrosos para una superficie de LiF a $T = 1000$ K, temperatura a la cual la coherencia es deteriorada fuertemente por las vibraciones térmicas, como se observa en la Fig. 7.3. Además, al aumentar la temperatura, los máximos de Bragg de la distribución P0-SIVR se vuelven menos intensos como consecuencia de la pérdida de coherencia, siendo la intensidad de un dado pico dos órdenes de magnitud menor a $T = 700$ K que a temperatura ambiente. Este hecho podría dificultar la detección experimental de GIFAD en el rango de altas temperaturas.

7.3. Influencia de T en los espectros azimutales

Para utilizar GIFAD como herramienta de análisis de superficies es importante conocer la influencia de la temperatura en las distribuciones azimutales de los proyectiles dispersados. En la Fig. 7.4 graficamos $dP^{(P0-SIVR)}/d\varphi_f$, en función del ángulo azimutal φ_f , para temperaturas que varían entre 300 y 600 K. Estas probabilidades diferenciales se calcularon por medio de la Ec. (5.19), integrando sobre un anillo reducido de radio medio θ_i y espesor central de 0.03° [14]. En todos los paneles, los resultados P0-SIVR, que incluyen las vibraciones térmicas de la red cristalina, se contrastaron con la distribución azimutal para un cristal de LiF rígido e ideal, obtenida dentro de la aproximación SIVR (normalizando ambos espectros en $\varphi_f = 0$). En la Fig. 7.4 confirmamos no sólo que las posiciones de los picos de Bragg son independientes de T , sino también que los anchos azimutales de estos máximos se ven débilmente afectados cuando la temperatura varía. Por el contrario, las intensidades relativas de los picos de Bragg resultan alteradas por las vibraciones de la

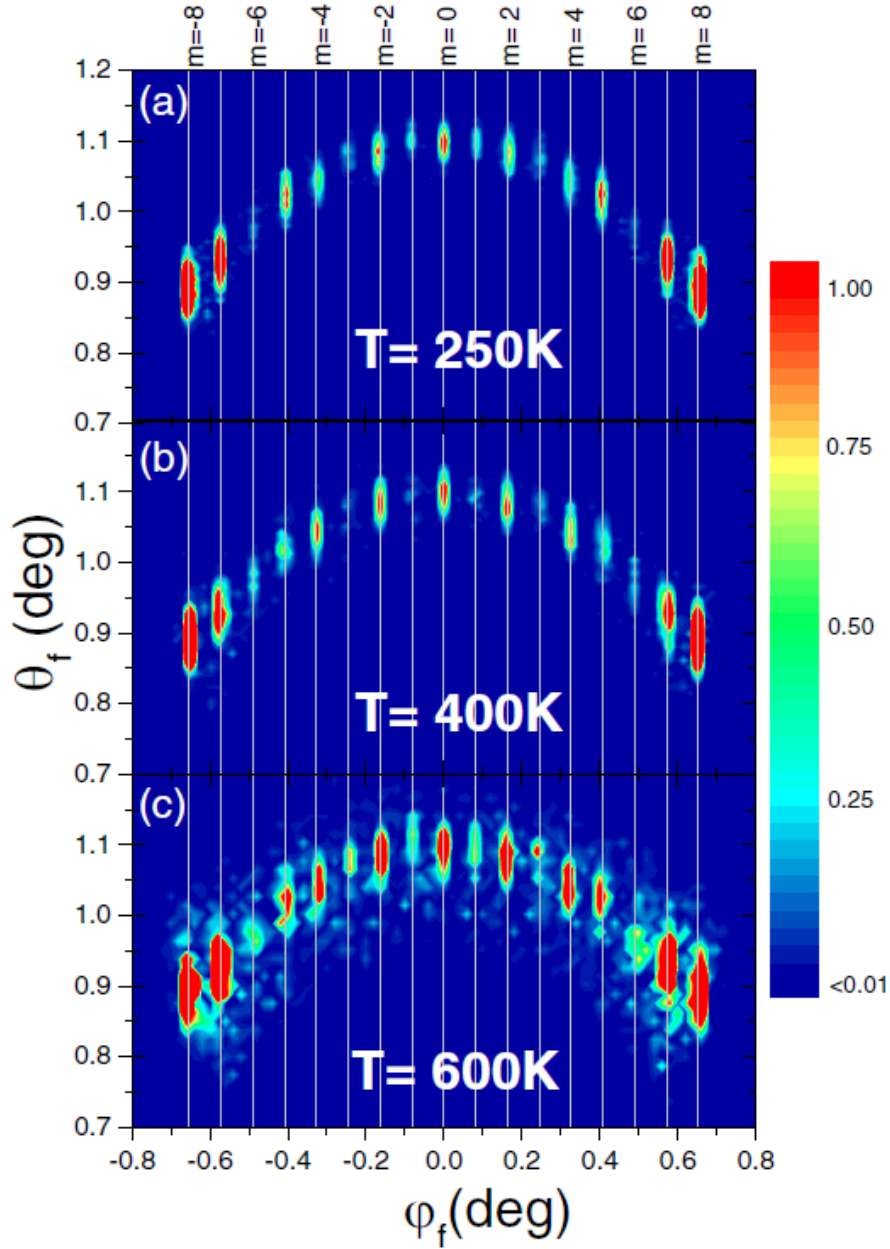


Figura 7.2: Análoga a la Fig. 7.1(b) para tres diferentes temperaturas: (a) $T = 250$ K, (b) $T = 400$ K y (c) $T = 600$ K. En cada panel, la escala de intensidad está normalizada al máximo de intensidad de la distribución. Las líneas verticales discontinuas marcan la posición ideal de los picos de Bragg para los órdenes m indicados en el eje superior [Ec. (2.6)].

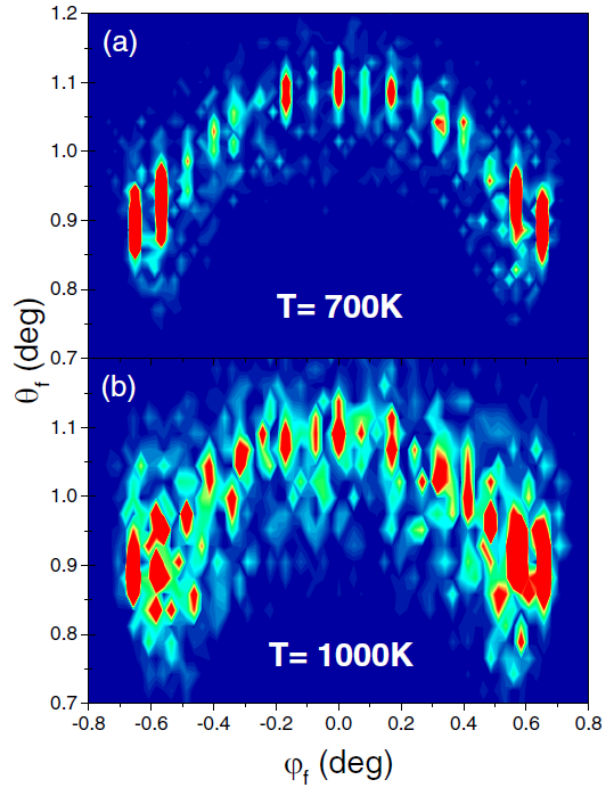


Figura 7.3: Análoga a la Fig. 7.1(b) para: (a) $T = 700$ K y (b) $T = 1000$ K. La escala de la intensidad es similar a la de la Fig. 7.2.

red cristalina, que suprimen fuertemente las intensidades correspondientes a los órdenes de Bragg $m = \pm 1$ y ± 3 , observándose este hecho para todos los valores de T . En este punto, debe mencionarse que recientes resultados experimentales [78] obtenidos sustrayendo de los datos medidos la contribución estimada de las vibraciones cristalinas (ver Fig. 6 de la Ref. [78]), muestran un comportamiento de las intensidades relativas en función del ángulo de incidencia que resulta independiente de la temperatura de la muestra. Por lo tanto, este efecto, que no es reproducido por nuestras simulaciones, requiere un mayor estudio teórico.

7.4. Influencia de T en los perfiles polares

Tal como fue repetidamente mencionado, una de las características más importantes introducida por las vibraciones térmicas es la dispersión en θ_f de los patrones de GIFAD, que transforma los picos producidos por el cristal rígido en franjas verticales, como se observa en la Fig. 7.1. Con el objetivo de analizar la dependencia de la dispersión polar con T , en la Fig. 7.5 mostramos el perfil polar del máximo central, es decir, la probabilidad

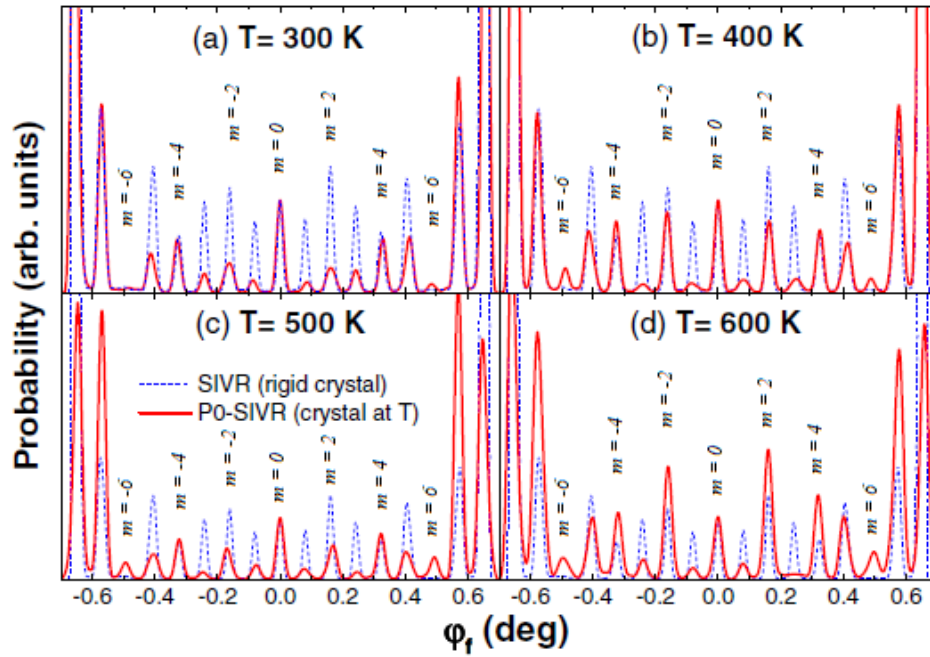


Figura 7.4: Probabilidad diferencial $dP^{(P0-SIVR)}/d\varphi_f$, en función del ángulo azimutal φ_f , para el caso de la Fig. 7.1, considerando diferentes temperaturas: (a) $T = 300$ K, (b) $T = 400$ K, (c) $T = 500$ K, y (d) $T = 600$ K. En todos los paneles, la línea roja sólida denota la probabilidad P0-SIVR, y la línea azul discontinua, la probabilidad SIVR, ambas normalizadas al pico central ($\varphi_f = 0$).

diferencial $dP^{(P0-SIVR)}/d\theta_f$ evaluada en $\varphi_f = 0$, en función del ángulo polar θ_f , para las mismas temperaturas de la Fig. 7.4. En cada panel, los resultados P0-SIVR, que incluyen la contribución de fonones, se comparan con el perfil SIVR correspondiente a un cristal rígido. En contraste con el espectro SIVR, que presenta un pico agudo, centrado en el ángulo de reflexión especular (es decir, $\theta_f = \theta_i$), la distribución polar derivada dentro de la aproximación P0-SIVR muestra un máximo amplio, cuya intensidad disminuye a medida que T aumenta. Este último efecto es sólo parcialmente debido al apantallamiento del potencial proyectil-superficie introducido por el factor de Debye-Waller en la Ec. (5.23). Además, en la Fig. 7.5 observamos que el ancho del pico P0-SIVR se ve afectado por las vibraciones térmicas, mostrando un ligero aumento a medida que aumenta la temperatura.

Para verificar si el ensanchamiento polar de los picos sigue una distribución lognormal, como se ha discutido en la Sec. 6.4, ajustamos el perfil polar de los máximos centrales (en $\varphi_f = 0$), derivados con el método P0-SIVR para diferentes valores de T , con la función lognormal dada por la Ec. (6.1). Las funciones $P(\theta_f)$ resultantes, mostradas con líneas de puntos verdes en la Fig. 7.5, reproducen adecuadamente las curvas P0-SIVR, lo que

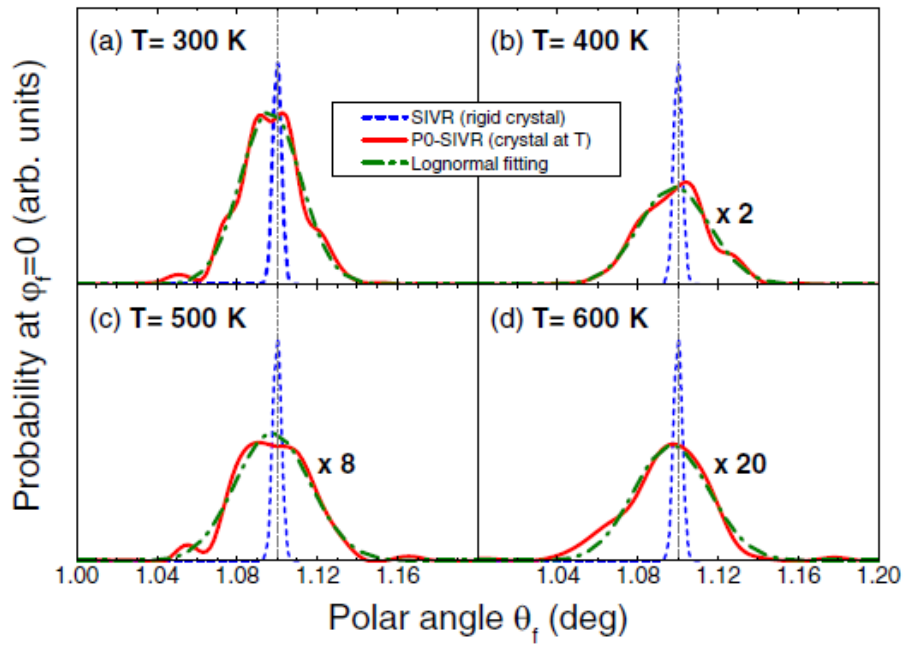


Figura 7.5: Perfil de intensidad del máximo central (en $\varphi_f = 0$), en función del ángulo polar θ_f , para el caso de Fig. 7.1, considerando diferentes temperaturas: (a) $T = 300$ K, (b) $T = 400$ K, (c) $T = 500$ K y (d) $T = 600$ K. En todos los paneles, la línea roja sólida denota la probabilidad P0-SIVR; la línea azul discontinua, la probabilidad SIVR; y la línea verde de puntos corresponde al ajuste de los resultados P0-SIVR por medio de una distribución lognormal, de acuerdo a la Ec. (6.1). La línea vertical gris discontinua indica la posición ideal θ_f en el círculo de Laue (esto es, reflexión especular con $\theta_f = \theta_i$).

nos permite determinar el ancho ω_θ de la distribución lognormal efectiva [Ec. (6.1)] en función de T .

De acuerdo a uno de los primeros modelos teóricos de GIFAD, reportados en la Ref. [76], el ancho cuadrático de la distribución lognormal asociada al perfil polar debería ser proporcional al valor cuadrático medio de la amplitud de vibración en la dirección normal al plano superficial, u_z . Es decir, $\omega_\theta^2 = \Gamma^2 \langle u_z^2 \rangle_T$, donde Γ es un coeficiente de proporcionalidad que debería coincidir con la pendiente normalizada del potencial superficial en el punto de retorno de las trayectorias, asumiendo dicho potencial como puramente repulsivo (esto es, $V_s \equiv V_0 \exp(-\Gamma Z)$ con Z la coordenada perpendicular a la superficie). Para probar la validez de esta relación, en la Fig. 7.6 graficamos los valores de ω_θ^2 obtenidos a partir de la aproximación P0-SIVR, mediante el ajuste lognormal de la Ec. (6.1), para diferentes temperaturas T en el rango de 250 a 600 K. Tal como era esperado, en la Fig. 7.6 los anchos cuadráticos derivados a partir de la aproximación P0-SIVR aumentan con la temperatura, y aunque presentan cierta dispersión, siguen una tendencia lineal como función de $\langle u_z^2 \rangle_T$, con $\Gamma \approx 0.22 \text{ \AA}^{-1}$. Pero, sin embargo, en contraste con la predicción del modelo simplificado usado en la Ref. [76], el valor de Γ obtenido es un orden de magnitud menor que la pendiente normalizada del potencial superficial alrededor del punto de retorno, $-[V_s(Z)]^{-1} dV_s/dZ$, con Z la coordenada normal a la superficie. Esta diferencia podría estar asociada con el uso de un modelo de potencial puramente repulsivo, junto con la influencia de los efectos *soft potential* [15, 27], debidos al hecho de que el proyectil interactúa con el potencial superficial a lo largo de su trayectoria, y no sólo en el punto de retorno. Precisamente, a esta conclusión llegaron algunos de los autores de la Ref. [76] en un trabajo posterior [78].

Por último, en la Fig. 7.7, comparamos los anchos cuadráticos de la distribución lognormal asociada al perfil polar P0-SIVR con valores experimentales reportados recientemente en la Ref. [78]. Nótese que dichos resultados experimentales fueron obtenidos bajo diferentes condiciones de incidencia, incluyendo una dirección arbitraria de impacto, dado que se asume que el perfil polar de las distribuciones es independiente del canal cristalográfico considerado. En la Fig. 7.7 podemos observar como los valores P0-SIVR y los derivados a partir del experimento muestran un comportamiento similar con la temperatura. Sin embargo, los resultados experimentales debieron ser normalizados por un factor 3.5 para la comparación, lo cual sugiere nuevamente que hay otros mecanismos que contribuyen

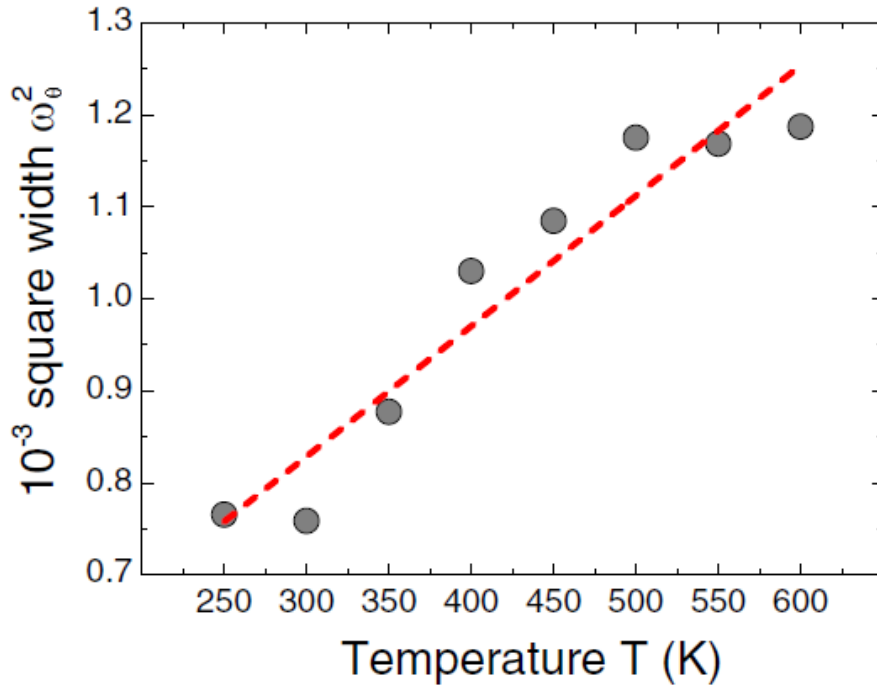


Figura 7.6: Ancho ω_θ^2 de la distribución lognormal dada por la Ec. (6.1), en función de la temperatura de la muestra. Los círculos corresponden a los valores obtenidos del ajuste de los resultados de P0-SIVR con la Ec. (6.1) y la línea roja discontinua corresponde al ajuste lineal de dichos valores.

al ensanchamiento de los picos polares y que no consideramos en nuestro modelo, como podría ser la excitación neta de fonones.

7.5. Comparación experimental de las distribuciones angulares

Con el objeto de verificar la validez de los resultados para el sistema He-LiF(001) bajo las condiciones de incidencia consideradas en este capítulo ($E = 1.25$ keV, $\theta_i = 1.1^\circ$), en la Fig. 7.8 contrastamos las distribuciones angulares 2D (en función de θ_f y φ_f) derivadas con las aproximaciones P0-SIVR y SIVR con los datos experimentales extraídos de la Ref. [99], los cuales fueron obtenidos a temperatura ambiente, es decir, a $T = 300$ K. Las simulaciones P0-SIVR y SIVR, mostradas en esta figura fueron realizadas asumiendo un haz atómico colimado a través de una rendija cuadrada de lados $e_x = e_y = 0.3$ mm, colocada a una distancia de $L = 25$ cm de la superficie *. En la Fig. 7.8, la distribución P0-

* Aunque no se proporcionaron detalles sobre el esquema de colimación en la Ref. [99], los parámetros de colimación elegidos concuerdan con los reportados en otros artículos del mismo grupo [70]

SIVR muestra una buena concordancia con el experimento, presentando ambos patrones de GIFAD una región central con órdenes de Bragg pares mucho más intensos que los impares. En cambio, las intensidades relativas de los picos de Bragg correspondientes a la distribución SIVR difieren de las experimentales, mostrando un contraste de intensidad menos pronunciado entre los órdenes de Bragg pares e impares alrededor de la dirección axial. Además, de forma similar a lo observado en la Fig. 7.1, el efecto de las vibraciones térmicas da lugar a un aumento de la dispersión polar de los patrones P0-SIVR, con respecto a la de la distribución SIVR. Pero aun así, debemos mencionar que la distribución P0-SIVR [Fig. 7.8(b)] tiene una dispersión en θ_f menor que la experimental [Fig. 7.8(c)]. Lo mismo sucede en la dirección azimutal, donde los picos experimentales de la Fig. 7.8(c) muestran una distribución más extendida que los máximos de P0-SIVR. Ambos resultados están en concordancia con lo discutido en la Sec. 6.4 y sugieren que los anchos polares y azimutales de los picos de Bragg experimentales tienen contribuciones adicionales debido a procesos inelásticos que involucran transiciones netas de fonones [12, 38], que no están incluidos en el presente modelo.

7.6. Conclusiones

En este capítulo utilizamos la aproximación P0-SIVR para estudiar la influencia de la temperatura en los patrones de GIFAD para el sistema He-LiF(001). Nuestras simulaciones muestran que los patrones de GIFAD son claramente visibles a temperaturas tan altas como 600 K, en concordancia con los experimentos disponibles [78]. Pero las estructuras de interferencia comienzan a difuminarse por encima de un rango alto de temperaturas, que para el sistema He-LiF(001) sería alrededor de 700 K bajo las condiciones de incidencia consideradas. Además, encontramos que las vibraciones térmicas modifican apreciablemente la intensidad relativa de los máximos de difracción, siendo este un efecto que requiere un mayor esfuerzo experimental y teórico para su completo entendimiento. En cuanto a la dispersión polar introducida por las vibraciones cristalinas, analizamos el perfil polar del máximo central en función de T , utilizando para ello el modelo log-normal propuesto en la Ref. [76]. Encontramos que el valor cuadrático del ancho polar lognormal aumenta aproximadamente en forma lineal con la temperatura del cristal, en buena concordancia (a menos de un factor de normalización) con los valores derivados

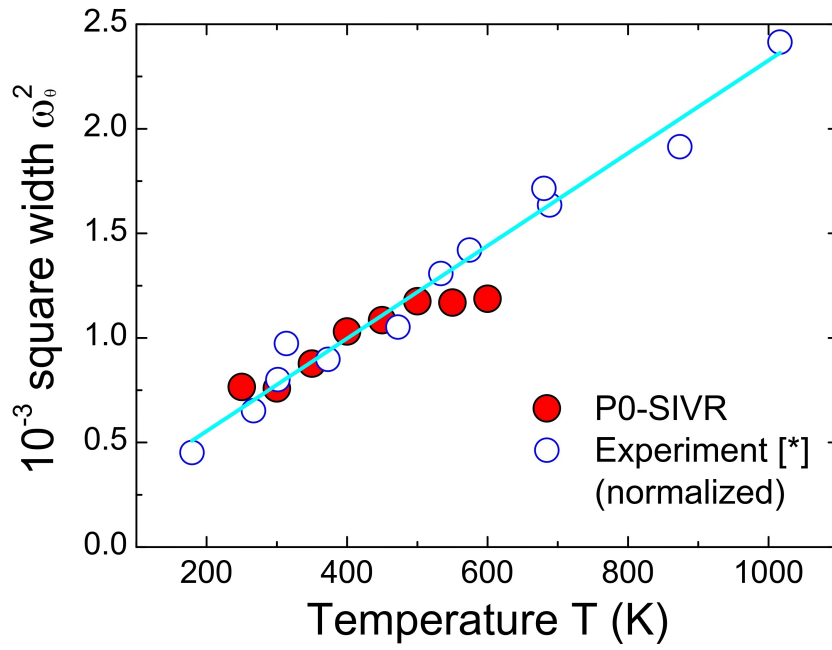


Figura 7.7: Valor cuadrático del ancho polar lognormal, ω_θ^2 , obtenido a partir del ajuste con la distribución dada por la Ec. (6.1), en función de la temperatura. Círculos rojos: resultado derivados con la aproximación P0-SIVR, bajo las condiciones de incidencia de la Fig. 7.1. Círculos azules: valores experimentales extraídos de la Fig. 9(c) de la Ref. [78], normalizados como $\omega_\theta/3.5$. La línea cian corresponde al ajuste lineal de los resultados experimentales.

Al igual que en la Fig. 6.7, los valores experimentales de ω_θ fueron multiplicados por 2 de acuerdo a la definición de la distribución lognormal dada por la Ec. (6.1).

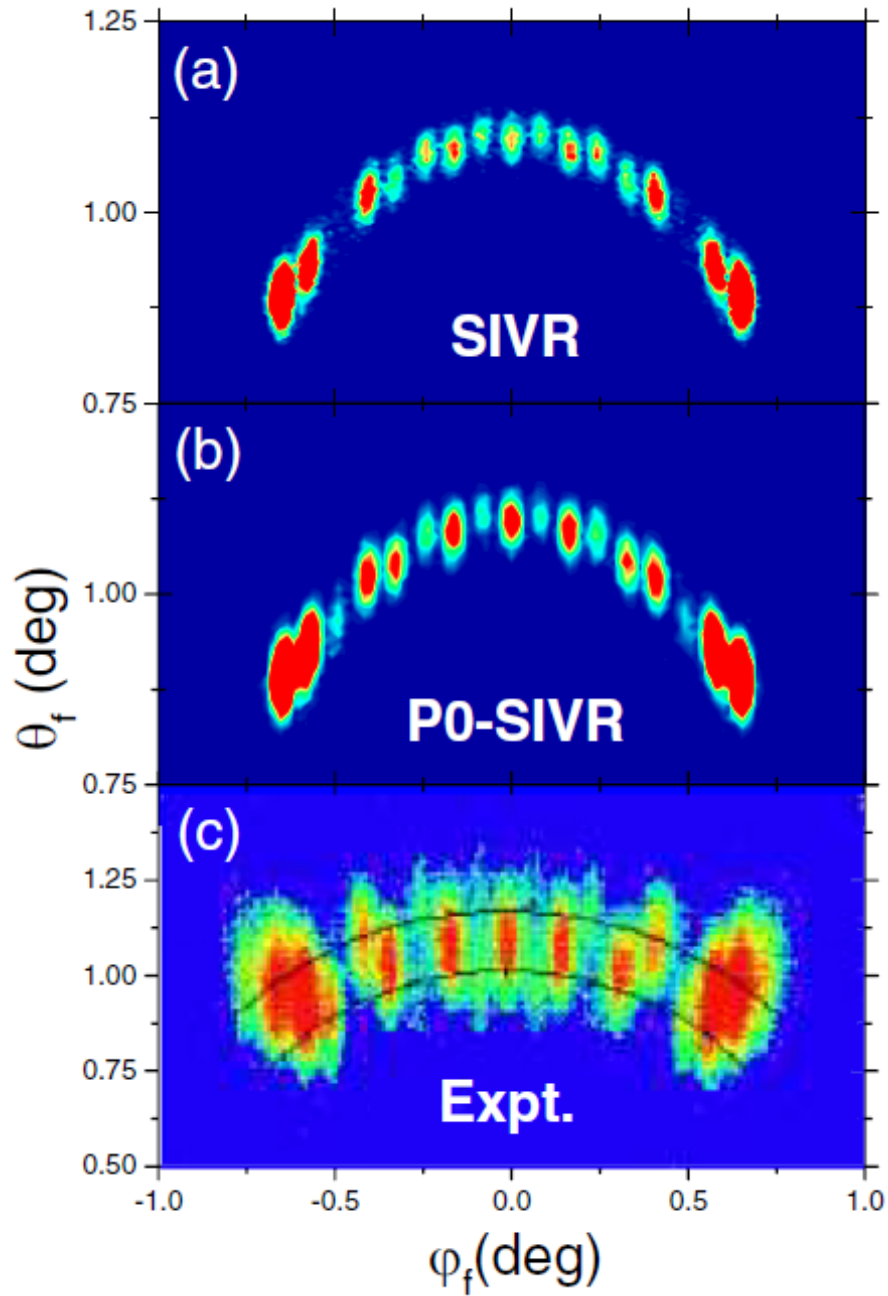


Figura 7.8: Distribución de los proyectiles, en función de θ_f y φ_f , para el caso de la Fig. 7.1. La distribución corresponde a (a) la aproximación SIVR para un cristal rígido, (b) la aproximación P0-SIVR incluyendo las vibraciones de la red cristalina, y (c) a los resultados experimentales extraídos de la Ref. [99].

experimentalmente, extraídos de la Ref. [78]. Este contraste experimental, junto con la comparación de las distribuciones angulares con el experimento disponible [99], nos permite concluir que la aproximación P0-SIVR proporciona una descripción general acertada de los experimentos de GIFAD a diferentes temperaturas. Sin embargo, el modelo subestima la extensión polar del patrón experimental, lo que parecería confirmar que otros efectos, como excitaciones netas de fonones, podrían contribuir a la dispersión angular de los patrones de GIFAD, como ya ha sido discutido en el Cap. 6.

Capítulo 8

Método semicuántico SIVR vs. método cuántico

En los capítulos anteriores hemos mostrado cómo el método semicuántico SIVR nos ha permitido abordar el fenómeno de GIFAD de manera precisa, brindando resultados en buen acuerdo con los datos experimentales, tanto cuando consideramos un cristal estático, como cuando introducimos efectos de fonones debidos a las vibraciones de la red cristalina. Todo ello, a un bajo costo computacional, y dentro de un marco teórico semicuántico, que captura satisfactoriamente los efectos cuánticos pero mantiene la simplicidad del análisis clásico. Sin embargo, en este punto es necesario notar que en las simulaciones de GIFAD intervienen dos componentes: el método usado para la descripción de la dinámica del proyectil y el modelo de potencial proyectil-superficie. Teniendo en cuenta la extrema sensibilidad de GIFAD a este último ingrediente, para estudiar en forma exhaustiva los límites de validez de la aproximación SIVR, excluyendo el efecto del potencial, es necesario contrastar sus resultados con un método numérico de resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE: *time-dependent Schrödinger equation*), ambos evaluados utilizando el mismo modelo de potencial y bajo las mismas condiciones de incidencia. En este capítulo, realizamos dicha comparación empleando el método de multiconfiguración dependiente del tiempo de Hartree –MCTDH, por sus siglas en inglés– para resolver numéricamente la TDSE. El método MCTDH, de probada eficacia en el cálculo de probabilidades de difracción atómica [22, 51], será aquí denominado “*método cuántico*”. Los resultados MCTDH que se presentan en este capítulo han sido obtenidos

por A. Muzas y C. Díaz, del grupo español con el que trabajamos en colaboración [98].

Por otra parte, dado que la aproximación SIVR depende, en principio, de la base intermedia utilizada para la expansión del operador de evolución temporal IVR, a diferencia de los capítulos anteriores, en éste no usaremos una base en el espacio cartesiano, sino una base híbrida formada por paquetes de onda gaussianos, denominados estados coherentes [111]. La principal ventaja de la base de estados coherentes es que nos permite pasar de una base en el espacio cartesiano a una base de momentos variando un único parámetro relacionado con el ancho del paquete, lo cual hace posible optimizar el desempeño del modelo IVR para distintos sistemas y condiciones [58, 59, 111, 112]

El estudio de esta nueva versión SIVR (base híbrida) estará centrado en su aplicación al sistema He-LiF(001), el cual es considerado como prototipo para las investigaciones de GIFAD. En particular, se contrastarán los resultados semicuánticos obtenidos con la aproximación SIVR en base híbrida con los provistos por el método MCTDH considerando diferentes energías normales, con el objeto de determinar el rango energético de aplicabilidad del método SIVR.

En ambos métodos –SIVR y MCTDH– se utilizó el mismo modelo de potencial; esto es, un potencial derivado a partir de DFT, cuya construcción formó parte de este trabajo de tesis. El potencial DFT no sólo es más *ab initio* que los potenciales PA utilizados anteriormente, sino que se espera que sea más realista, debido a que construye la superficie cristalina a partir de una configuración tanto iónica (núcleos iónicos) como electrónica que puede relajarse. A continuación brindaremos detalles tanto de la derivación del método SIVR con base híbrida (Sec. 8.1) como de la construcción del potencial DFT (Sec. 8.2), mientras que los resultados de las simulaciones serán discutidos en las Secs. 8.3 y 8.4.

8.1. Método SIVR con base híbrida

En el desarrollo del método SIVR presentado en el Cap. 2, hemos utilizado una base de funciones de onda del proyectil en el espacio de coordenadas $\{|\mathbf{R}\rangle\}$ para expandir el operador evolución temporal. Sin embargo, esta no es la única elección posible, ya que el operador de evolución temporal IVR puede expandirse en distintas bases de funciones de onda. Una de las bases usadas en la literatura [56] corresponde a los estados coherentes

$|\mathbf{P}, \mathbf{R}\rangle$ [110], definidos como:

$$\langle \mathbf{R}' | \mathbf{P}, \mathbf{R} \rangle = \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\gamma}{2} |\mathbf{R}' - \mathbf{R}|^2} e^{i\mathbf{P} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})}, \quad (8.1)$$

los cuales, para un dado valor del parámetro γ (real y positivo), forman un conjunto sobre-completo de estados de una partícula. Nótese que los estados $|\mathbf{P}, \mathbf{R}\rangle$ son paquetes de onda gaussianos con dispersiones espacial $\sigma_s = (2/\gamma)^{1/2}$ y de momento $\sigma_m = (2\gamma)^{1/2}$ fijas [64]. Esta base representa una hibridación entre las bases espacial y de momentos, la cual tiene como límites la base espacial $\{|\mathbf{R}\rangle\}$ cuando $\gamma \rightarrow +\infty$ y la base de momentos $\{|\mathbf{P}\rangle\}$ cuando $\gamma \rightarrow 0$.

Utilizando la base de estados coherentes, dada por la Ec. (8.1), el estado de *scattering* del proyectil, dentro de la aproximación SIVR, se expresa como:

$$\begin{aligned} |\Psi_i^{(SIVR)+}(t)\rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) [C(t)]^{1/2} \\ &\times e^{iS_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0)} \langle \mathbf{R} | \mathbf{P}_0, \mathbf{R}_0 \rangle^* \phi_i(\mathbf{R}) |\mathbf{P}_t, \mathbf{R}_t\rangle, \end{aligned} \quad (8.2)$$

donde $|\mathbf{P}_t, \mathbf{R}_t\rangle$ es el estado coherente dado por la Ec. (8.1), con $\mathbf{R}_t$ y $\mathbf{P}_t$ la posición y momento del proyectil al tiempo t , a lo largo de la trayectoria clásica con posición y momento iniciales $\mathbf{R}_0$ y $\mathbf{P}_0$, respectivamente. Al igual que en la Ec. (2.15), las funciones $f_i(\mathbf{R}_0)$ y $g_i(\mathbf{P}_0)$ representan los perfiles espacial y de momento, respectivamente, del paquete de ondas incidente, $\phi_i(\mathbf{R})$ es la función de onda no perturbada inicial, dada por la Ec. (2.9), y $S_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0)$ representa la acción clásica, dada por la Ec. (2.16). En la Ec. (8.2), la función $C_t(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0)$ se define como:

$$C(t) = \det \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}_t}{\partial \mathbf{R}_0} + \frac{\partial \mathbf{P}_t}{\partial \mathbf{P}_0} + \frac{\gamma}{i} \frac{\partial \mathbf{R}_t}{\partial \mathbf{P}_0} + \frac{i}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{P}_t}{\partial \mathbf{R}_0} \right) \right], \quad (8.3)$$

y está relacionada con el cambio de base.

Aplicando nuevamente el formalismo de onda distorsionada [Ec. (2.18)], la amplitud de transición SIVR en base híbrida se expresa como:

$$A_{if}^{(SIVR)} = \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) a_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0), \quad (8.4)$$

con

$$a_{if}^{(SIVR)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{P}_0) = -\frac{i 2^{\frac{3}{2}}}{(2\pi)^6} \int_0^{+\infty} dt \exp \left[-\frac{(\mathbf{K}_i - \mathbf{P}_0)^2}{2\gamma} \right] \times [C(t)]^{1/2} \exp \left[i \left(\varphi_t^{(SIVR)} - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_0 \right) \right] G_s(t), \quad (8.5)$$

la amplitud de transición parcial asociada con el camino clásico $\mathbf{R}_t$, donde el momento transferido $\mathbf{Q}$ y la fase SIVR $\varphi_t^{(SIVR)}$ fueron definidos en el Cap. 2 [Ecs. (2.21) y (2.22), respectivamente]. La función

$$G_s(t) \equiv \int d\mathbf{r} V_s(\mathbf{R}_t + \mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{K}_f - \mathbf{P}_t) \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{\gamma}{2} r^2} \quad (8.6)$$

tiene en cuenta la interacción proyectil-superficie V_s a lo largo de la trayectoria, promediando su contribución en las regiones cercanas, las cuales son determinadas por el ancho espacial del estado coherente, dado por la Ec. (8.1). Con el objeto de simplificar la evaluación numérica de la Ec. (8.6), podemos obtener una expresión analítica de $G_s(t)$ desarrollando a primer orden en r :

$$G_s(t) \cong \left(\frac{2\pi}{\gamma} \right)^{\frac{3}{2}} \left[V_s(\mathbf{R}_t) + i \frac{(\mathbf{K}_f - \mathbf{P}_t) \cdot \mathbf{F}_s(\mathbf{R}_t)}{\gamma} \right] e^{-\frac{(\mathbf{K}_f - \mathbf{P}_t)^2}{2\gamma}}, \quad (8.7)$$

donde $\mathbf{F}_s(\mathbf{R}) = -\nabla V_s(\mathbf{R})$ es la fuerza que actúa sobre el proyectil en la posición $\mathbf{R}$.

Notar que, como era esperable, cuando $\gamma \rightarrow +\infty$, la amplitud $A_{if}^{(SIVR)}$ dada por la Ec. (8.4) tiende a la expresión presentada en el Cap. 2 [Ec. (2.19)], la cual de aquí en adelante será denominada como “*amplitud SIVR en el espacio de coordenadas*”.

8.2. Potencial de interacción DFT

En los capítulos anteriores utilizamos un potencial PA (Sec. 2.3.1) para representar la interacción proyectil-superficie, dado que nos permite incorporar fácilmente los defectos superficiales y las vibraciones de los átomos del cristal. Sin embargo, en este capítulo utilizaremos un potencial de carácter *ab initio*, construido en base a cálculos DFT. Si bien la construcción de este potencial demanda una notable cantidad de recursos computacionales, el método permite trabajar con distintos niveles de aproximación a partir de la densidad electrónica del estado fundamental del sistema, proporcionando una descripción,

en principio, más precisa de la interacción superficial V_s .

La construcción de la superficie de energía potencial (PES, por su siglas en inglés) a partir de DFT se divide en varias etapas. La primera consiste en el modelado de la superficie cristalina, determinando parámetros que aseguren un cálculo DFT bien convergido. En la siguiente etapa, se obtiene la grilla tridimensional de energía potencial para un conjunto de posiciones del proyectil elegidas teniendo en cuenta la simetría del cristal. Por último, la implementación de técnicas de interpolación multidimensional para sistemas de alta corrugación permite obtener el potencial para cualquier posición del proyectil en el espacio. En las subsecciones siguientes detallamos cada uno de estos pasos.

8.2.1. Modelado de la superficie cristalina

Para simular la interacción entre el proyectil y la superficie aisladora de LiF(001) recurrimos al paquete de programas *Quantum Espresso* [115], el cual hace uso de DFT, teoría que es resumida en el Apénd. C. En el caso del sistema He-LiF(001), los núcleos iónicos (*cores*) de los átomos de F incluyen los dos electrones de la capa 1s, los cuales permanecen imperturbables, mientras que el resto de los electrones, tanto del proyectil como del cristal, quedan sujetos al potencial efectivo definido por la Ec. (C.21). De esta manera, el cálculo DFT trata de manera diferenciada a los electrones más internos, incluidos en los *cores* iónicos, y al resto de los electrones del cristal, considerados de valencia, para los que se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham. En nuestros cálculos utilizamos pseudopotenciales del tipo *projector augmented-wave* (PAW) [116, 117] para modelar la interacción electrón-ion, en tanto que la energía de intercambio y correlación fue descrita con la aproximación de gradiente generalizado (GGA: *Generalized Gradient Approach*) [114], por medio de la funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

8.2.1.1. Parámetros del sólido (*bulk*)

Previo a la determinación de los parámetros superficiales a utilizar dentro de *Quantum Espresso*, consideramos el sólido cristalino (*bulk*) de LiF. Los dos parámetros centrales que hacen a la convergencia del cálculo de estructura electrónica son la energía de corte E_{corte} [Ec. (C.28)] para la expansión de la función de onda en ondas planas [Ec. (C.27)] y la densidad de la grilla que cubre la primera zona de Brillouin, la cual es utilizada para evaluar las integrales numéricas en la misma.

Como comentamos previamente, el programa utiliza pseudopotenciales, los cuales pueden construirse con distintos niveles de aproximación y con diferentes métodos. Los parámetros requeridos para una buena convergencia del cálculo de estructura electrónica dependen de los pseudopotenciales elegidos para cada especie atómica, por lo que el primer paso será estudiar, para el *bulk* de LiF, cómo converge la energía en función de E_{corte} y de la densidad de grilla, para los pseudopotenciales elegidos. El sólido de LiF se modeló a partir de la repetición periódica en 3 dimensiones de una celda unidad de $1 \times 1 \times 1$, que contiene un átomo de F y uno de Li (ver Fig. 8.1), considerando como valor del parámetro de red a el valor experimental, esto es, $a_{exp} = 7.597$ a.u. [118].

El primer paso consistió en determinar las energías de corte, tanto de la función de onda como de la densidad electrónica y del potencial efectivo, que garantizan la convergencia del cálculo para los pseudopotenciales elegidos. Para ello, consideramos una grilla muy densa en el espacio recíproco, del tipo Monkhorst-Pack [129] de $8 \times 8 \times 8$, desplazada respecto del origen (*offset*). Cabe aclarar que, dada la simetría de la red, muchos de los puntos de esta grilla (“puntos k ”) son equivalentes entre sí, lo que aliviana enormemente el cálculo. El criterio para determinar la convergencia consintió en realizar un barrido en las energías de corte, entre 10 y 150 Ryd, con un paso de 10 Ryd, y pedir que la diferencia entre las energías del cristal correspondientes a la inclusión de un dado término y de su consecutivo, sea menor a 1 meV. En la Fig. 8.2 graficamos las energías cristalinas obtenidas para los diferentes valores de E_{corte} , pudiendo apreciar que a partir $E_{corte} = 120$ Ryd obtenemos el nivel de convergencia deseado. La densidad $\rho(\mathbf{r})$ y el potencial $V_{eff}(\mathbf{r})$, definidos en las Ecs. (C.17) y (C.21) del Apénd. C, respectivamente, se calculan a partir de la función de onda truncada, pero, para estos cálculos, se requiere una energía de corte mayor de la función de onda. Así, por medio de un procedimiento similar al anterior, determinamos la energía de corte para la densidad electrónica y para el potencial, cuyo valor en ambos casos fue 480 Ryd.

Como segundo paso, utilizando los valores de E_{corte} obtenidos en el paso anterior, analizamos la convergencia de la energía del cristal en función del parámetro k que determina la grilla de $k \times k \times k$ puntos sobre la red recíproca. En la Fig. 8.3 mostramos la energía cristalina en función de k , considerando valores pares e impares de k , tanto para la grilla fija en el origen del sistema de referencia de la red recíproca (es decir, sin *offset*), como para la desplazada desde el origen una unidad en la dirección de los vectores de la red

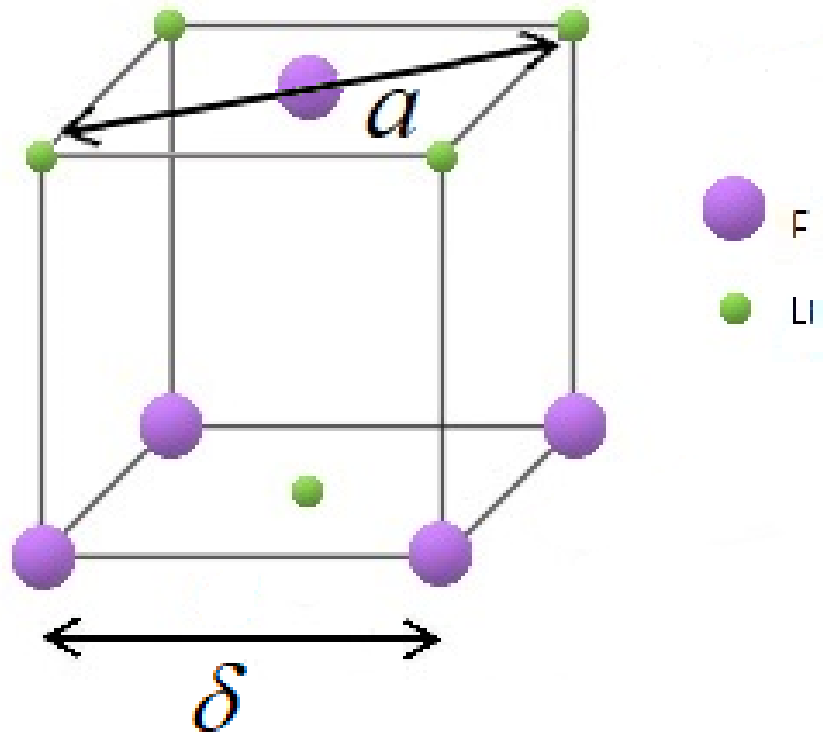


Figura 8.1: Esquema de una celda de $1 \times 1 \times 1$ de LiF. El parámetro a es la constante de red y $\delta = a/\sqrt{2}$.

recíproca (con *offset*). El criterio de convergencia consistió en considerar que la misma se alcanza cuando se obtiene una diferencia menor a 1 meV con respecto a la energía de referencia, correspondiente a una grilla de $8 \times 8 \times 8$ puntos k con *offset*. De la Fig. 8.3 se desprende que el mínimo valor que garantiza la convergencia corresponde a $k = 3$ considerando el *offset*. Nótese además que la cantidad de puntos k requeridos para la convergencia es menor en la grilla con *offset* que sin él.

El último paso, previo al modelado de la superficie, consistió en la determinación de la constante de red a que minimiza la energía de la configuración. Con los parámetros obtenidos anteriormente, se realizó un barrido del parámetro a en torno a a_{exp} , tal como se muestra en la Fig. 8.4, donde se tomó como energía de referencia el valor correspondiente a a_{exp} . A partir de la figura se obtuvo $a = 7.684$ a.u., con una precisión de tres cifras significativas, y en buen acuerdo con el valor experimental.

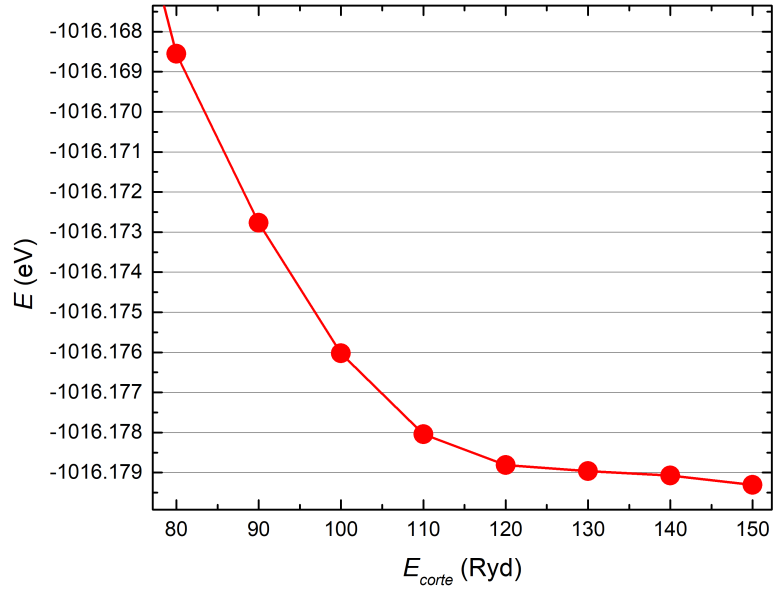


Figura 8.2: Energía del cristal E en función de E_{corte} . La muestra cristalina corresponde a una celda de $1 \times 1 \times 1$ dentro del *bulk* (Fig. 8.1). Valores obtenidos considerando una grilla de $8 \times 8 \times 8$ puntos k , desplazada respecto al origen (*offset*).

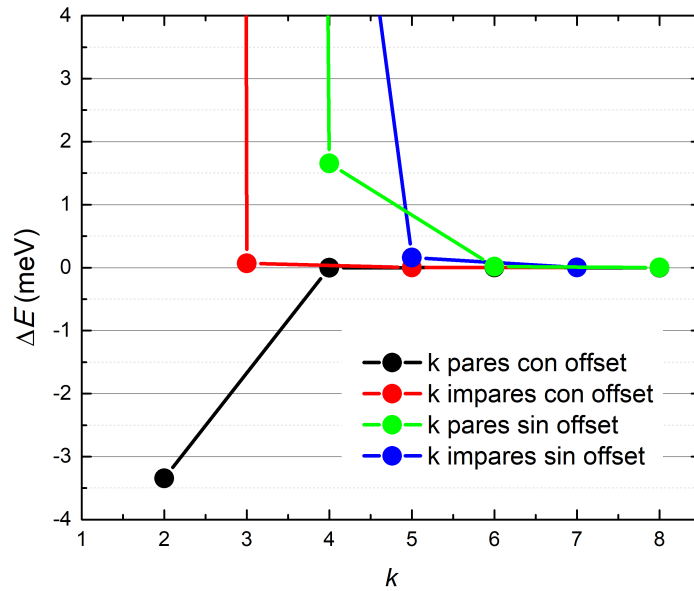


Figura 8.3: Diferencia entre la energía cristalina, correspondiente a una grilla de $k \times k \times k$, con y sin *offset*, y el valor obtenido para una grilla de $8 \times 8 \times 8$ con *offset*, en función del parámetro k . La muestra cristalina es análoga a la de la Fig. 8.2, y las energías de corte son 120 Ryd para la energía y 480 Ryd para la densidad electrónica y el potencial efectivo.

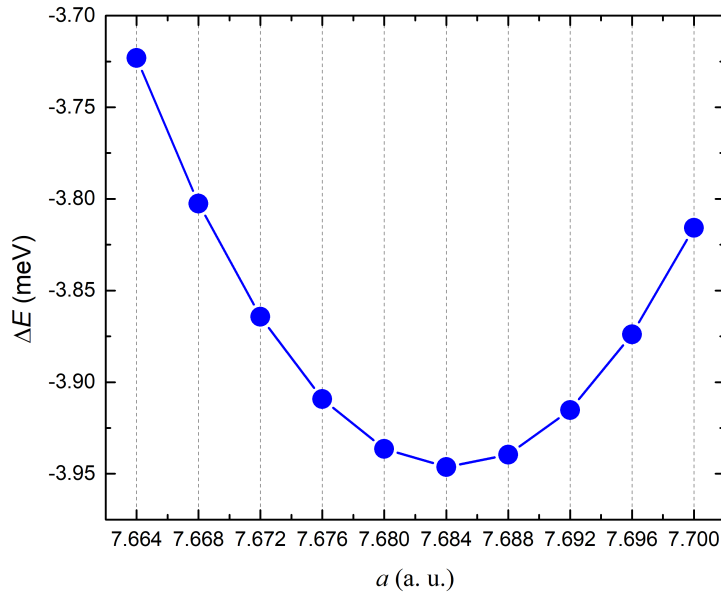


Figura 8.4: Energía total cristalina de LiF (*bulk*), en función de la constante de red a , tomando como referencia la energía cristalina correspondiente a $a_{exp} = 7.597$ a.u. La muestra corresponde a una celda de $1 \times 1 \times 1$ (Fig. 8.1), las energías de corte son análogas a las de la Fig. 8.2, y la grilla en k es de $3 \times 3 \times 3$, con *offset*, correspondiente a 6 puntos k .

8.2.1.2. Parámetros de la superficie

Para modelar un sistema, *Quantum Espresso* trabaja en una *supercelda* tridimensional sobre la que impone condiciones periódicas de contorno. En el caso de una superficie, dicha celda contiene un dado número de capas atómicas (*slab*), y una extensión de vacío (sin materia), donde se ubica el proyectil. En todos los casos, la extensión de vacío debe ser tal que permita colocar el proyectil a distancias lo suficientemente grandes como para que pueda alcanzarse el límite asintótico (es decir, que su interacción con la superficie sea despreciable). Para obtener dicho límite, usamos la celda de 1×1 en las direcciones paralelas a la superficie (ver Fig. 8.5), que nos permite agilizar los cálculos sin afectar el resultado final, un *slab* formado por 6 capas atómicas y una altura de aproximadamente 27 a.u. de vacío a cada lado del *slab*. Esta altura nos garantiza que, si situamos al átomo de He en el vacío, a media distancia entre los *slabs*, la diferencia de energía entre la del sistema He-LiF y la que se obtiene sumando las energías individuales del átomo de He y de la superficie, es menor a 1 meV.

A continuación, un paso fundamental para modelar la superficie aislada (sin la presencia

del átomo de He) consiste en dejar que los átomos que la conforman y los que se encuentran en las capas inferiores, se reacomoden con respecto a la posición que tienen en el *bulk*. Este proceso, que minimiza la energía de la configuración, recibe el nombre de “*relajación*”. Para lograrlo, alcanza nuevamente con tomar una celda pequeña, de 1×1 , ya que el LiF sólo se relaja en la dirección perpendicular a la superficie [66] (eje $\hat{z}$), permitiendo el reacomodamiento en $\hat{z}$ de las capas atómicas cuya relajación vamos a considerar. En nuestro caso, permitimos la relajación de las cuatro capas superiores, de las seis que forman el *slab*, obteniendo un *rumpling* de la capa externa $d_{rump} = +0.036 \text{ \AA}$. Este desplazamiento indica que los átomos de F de la capa externa se hayan desplazados una distancia d_{rump} hacia afuera y los de Li la misma distancia hacia adentro, con respecto a la media geométrica entre la capa de F y Li. Nótese que el valor de *rumpling* obtenido es comparable al utilizado en la construcción del potencial PA (Sec. 2.3.1), como así también al *rumpling* encontrado en los experimentos de difracción de electrones de baja energía, que arrojan $d_{rump} = 0.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [118].

Una vez determinados los espesores del *slab* y del vacío, y lograda la relajación, el paso siguiente es establecer el tamaño apropiado de la celda superficial (en las direcciones paralelas a la superficie) en presencia del átomo de He. Encontramos que una celda de $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ (ver Fig. 8.6) es suficiente en el sentido de que nos asegura que el átomo de He no interactúa con sus imágenes periódicas. Para esta nueva configuración, volvemos a determinar los parámetros correspondientes a las energías de corte y a la grilla de puntos k con los mismos criterios de convergencia ya utilizados. Así, para una celda compuesta por seis capas atómicas, con cuatro relajadas y una extensión de vacío de aproximadamente 27 a.u., obtenemos una energía de corte $E_{corte} = 80 \text{ Ryd}$ para la energía total del sistema He-LiF(001), y de 480 Ryd para la densidad y el potencial, y una grilla de Monkhorst-Pack de $2 \times 2 \times 1$ con *offset*. Debemos aclarar que estos parámetros se obtuvieron analizando la convergencia de la diferencia de energía para dos valores de Z pertenecientes a zonas significativas para nuestro problema: por un lado, para $Z = 3 \text{ a.u.}$ (medida con respecto a la capa atómica externa sin relajación), correspondiente a una distancia “cercana” del proyectil a la superficie, y, por el otro, tomando el valor en el límite asintótico, determinado como $Z_{asym} = 11.5 \text{ a.u.}$, en el cual fijamos el cero de potencial.

8.2.2. Potencial para grilla tridimensional de posiciones

Una vez construida la supercelda y determinados los parámetros necesarios para el cálculo DFT, el objetivo siguiente es calcular la energía potencial del sistema He-LiF(001), $V_s(\mathbf{R})$, para cualquier posición $\mathbf{R}$ del proyectil. Para ello, consideramos la superficie relajada, tal como se detalló en el punto anterior, y la mantuvimos fija, es decir, no consideramos posibles reacomodamientos de los átomos cristalinos debidos a la cercanía del átomo de He.

Dado que el cálculo del potencial DFT es extremadamente demandante en recursos computacionales, lo que habitualmente se hace es evaluar $V_s(\mathbf{R})$ para un cierto número de posiciones del proyectil, a partir de las cuales se realiza un procedimiento de interpolación. Por lo tanto, es necesario construir una grilla tridimensional de posiciones $\mathbf{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i)$ del proyectil y determinar la energía de interacción para cada una de estas posiciones. Considerando los seis puntos (X_i, Y_i) de alta simetría mostrados en la Fig. 8.6, logramos cubrir una celda 1x1 con una grilla uniforme de 5x5 (ver Fig. 8.5), lo que comprobamos que es suficiente para un buen desempeño de la interpolación posterior. Sobre cada uno de los seis puntos (X_i, Y_i) se varió la distancia Z_i a la superficie (con $\hat{\mathbf{z}}$ normal a la superficie, apuntando hacia el vacío), tomando veintiocho valores de Z_i entre 0.25 y 13 a.u. (notemos que fue necesario incluir en la grilla distancias Z_i muy pequeñas por requerimientos del modelo MCTDH). Dichos puntos Z_i fueron elegidos no equidistantes, considerando espaciamientos mayores a medida que la distancia a la superficie aumenta.

8.2.3. Interpolación del potencial

Una vez obtenidas las energías potenciales $V_s(\mathbf{R}_i)$ sobre los puntos $\mathbf{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i)$ de alta simetría, el paso siguiente consistió en obtener la energía potencial en todo el espacio. Sin embargo, hacerlo mediante la interpolación directa de estos valores de energía arroja resultados muy pobres, ya que, al acercarnos a la superficie, $V_s(\mathbf{R}_i)$ cambia mucho su valor entre puntos vecinos de la grilla, y sería necesario una grilla mucho más densa para asegurar una buena precisión de la interpolación a distancias próximas a la superficie, donde el potencial es muy corrugado. Para superar esta dificultad recurrimos al *procedimiento*

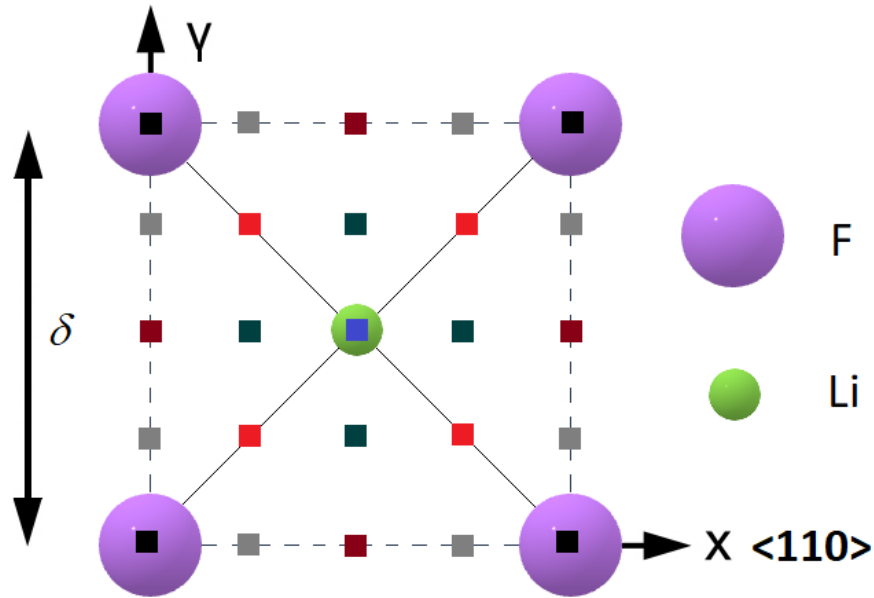


Figura 8.5: Esquema de una celda de 1×1 de la superficie LiF(001). Los símbolos cuadrados corresponden a posiciones de alta simetría de la superficie.

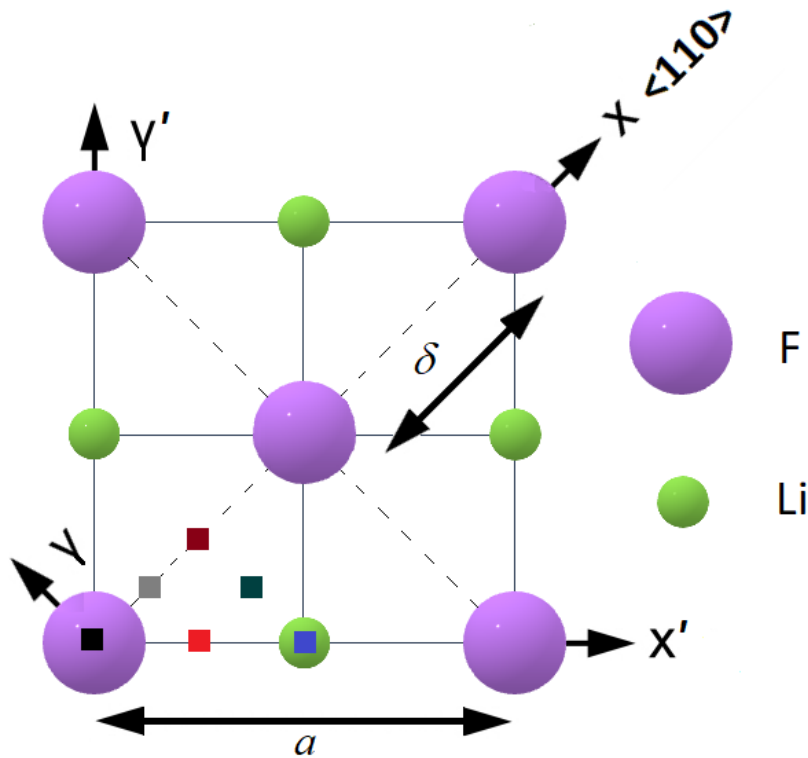


Figura 8.6: Esquema de una celda de $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ de LiF(001). Los cuadrados corresponden a los distintos sitios: negro, sitio sobre el F; rojo, punto promedio entre F y Li; azul, sitio sobre el Li. En el sistema de referencia (X', Y') (en unidades de a): verde petróleo, sitio sobre el punto (0.375, 0.125); rojo intenso, sitio sobre el punto (0.25, 0.25); gris, sitio sobre el punto (0.125, 0.125).

de reducción de corrugación [62] y construimos la siguiente función auxiliar:

$$U_s(\mathbf{R}_i) = \sum_{\mathbf{r}_F} V_{\text{He-F}}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_F|) + \sum_{\mathbf{r}_{\text{Li}}} V_{\text{He-Li}}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_{\text{Li}}|), \quad (8.8)$$

donde la suma involucra las posiciones $\mathbf{r}_F$ ($\mathbf{r}_{\text{Li}}$) de todos los átomos de F (Li) de la muestra cristalina. La interacción binaria del He con cada centro F, $V_{\text{He-F}}$, se modela interpolando de la grilla de energías correspondiente al átomo de He posicionando sobre el F ubicado en el origen de coordenadas (ver Fig. 8.5):

$$V_{\text{He-F}}(r_i) = V_s(0, 0, Z_i), \quad (8.9)$$

con $r_i = |Z_i|$, mientras que el potencial binario de interacción entre el átomo de He y un átomo de Li, $V_{\text{He-Li}}$, se construye a partir de la grilla correspondiente al átomo de He posicionado sobre el átomo de Li:

$$V_{\text{He-Li}}(r_i) = V_s(\delta/2, \delta/2, Z_i). \quad (8.10)$$

Notar que en la Ec. (8.8), las sumatorias sobre $\mathbf{r}_F$ y $\mathbf{r}_{\text{Li}}$ están limitadas por el máximo valor de Z en la grilla descrita en la Sec. 8.2.2.

Lo que logramos con la construcción de la función auxiliar U_s es capturar gran parte del comportamiento fuertemente repulsivo y corrugado del potencial a cortas distancias entre el He y la superficie. Esto nos permite definir lo que llamamos la función de interpolación F :

$$F(\mathbf{R}_i) = V_s(\mathbf{R}_i) - U_s(\mathbf{R}_i), \quad (8.11)$$

convirtiendo la grilla de energías $\{V_s(\mathbf{R}_i)\}$ en una grilla de la función F , la cual es mucho menos corrugada, por lo que se interpola con mucho menor error y es menos exigente en cuanto a la densidad requerida de la grilla.

La grilla de valores de $F(\mathbf{R}_i)$, mostrada en la Fig. 8.7(a), es luego sometida a una interpolación multidimensional por medio de splines cúbicos, utilizando un conjunto de rutinas, algunas adaptadas y otras desarrolladas por nuestro grupo de trabajo. Utilizando la grilla $\{F(X_i, Y_i, Z_i)\}$ para las posiciones definidas en la Sec. 8.2.2, se interpola la función F , primero en la coordenada Z usando la técnica de spline unidimensional, y luego para un

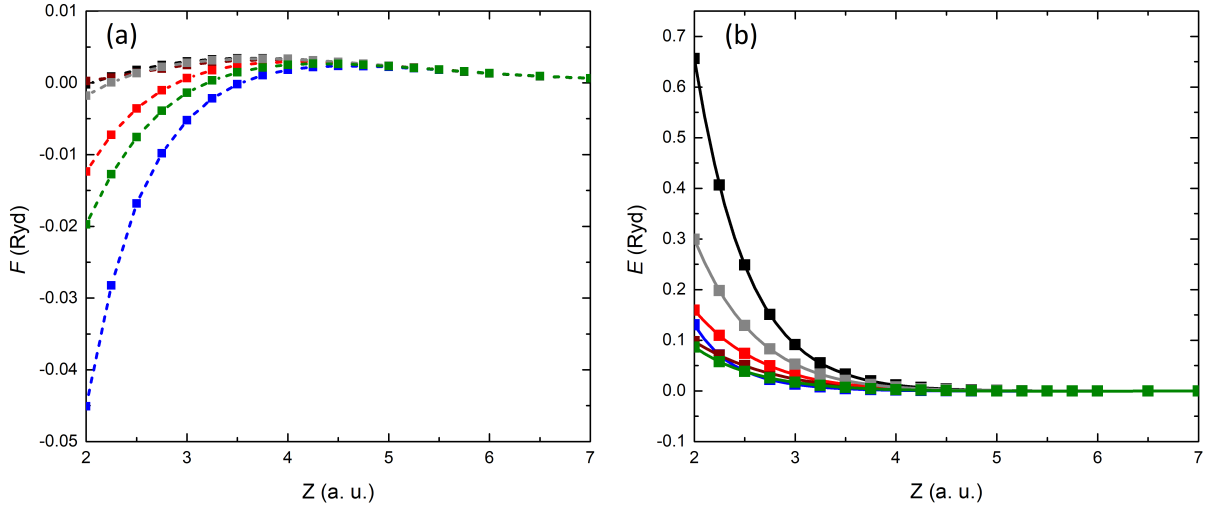


Figura 8.7: (a) Valores de la función F en la grilla de posiciones definida en la Sec. 8.2.2. (b) Potencial V_s interpolado usando la Ec. (8.11). En ambos casos, los cuadrados representan las posiciones sobre los distintos puntos de la grilla, siguiendo el mismo código de colores que en la Fig. 8.5. En el panel izquierdo, las líneas de guiones se muestran para guiar la vista.

dado valor de Z , se interpola en el plano (X, Y) por medio de un spline bidimensional. De esta manera, obtenemos la función $F(\mathbf{R})$ para cualquier posición del átomo de He. Luego, se calcula $U_s(\mathbf{R})$ para una dada posición $\mathbf{R}$ a partir de la Ec. (8.8), se suman ambos términos y se obtiene la energía interpolada $V_s(\mathbf{R})$, como se muestra en la Fig. 8.7(b).

Por último, para chequear la precisión de la interpolación, en la Fig. 8.8 comparamos la energía de interacción proyectil-superficie resultante de los cálculos *ab initio* con los de la interpolación a lo largo de la línea de longitud $\delta = a/\sqrt{2}$ (con $\delta = 5.37 \text{ \AA}$) que une dos átomos de F vecinos (dirección $\hat{\mathbf{X}}$ en la Fig. (8.5)), considerando una distancia perpendicular a la superficie $Z = 3.5 \text{ a.u.}$ Podemos apreciar, en todos los casos, el buen desempeño de la interpolación, incluso para distancias pequeñas a la superficie.

En relación al uso de este potencial dentro de cálculos de GIFAD, dada la elevada velocidad del proyectil en la dirección axial, el movimiento del mismo estará mayormente regido por el promedio de $V_s(\mathbf{R})$ en la dirección axial, tal como se explicó en la Sec. 2.1.1. Aunque el potencial que utilizamos en nuestras simulaciones es tridimensional, el análisis de como afecta el mismo a la dinámica y a los patrones de GIFAD resultantes, suele realizarse en base al potencial axial $V_s^{(axial)}$, cuyas curvas equipotenciales mostramos en la Fig. 8.9 para el sistema He-LiF(001) con incidencia en la dirección $\langle 110 \rangle$.

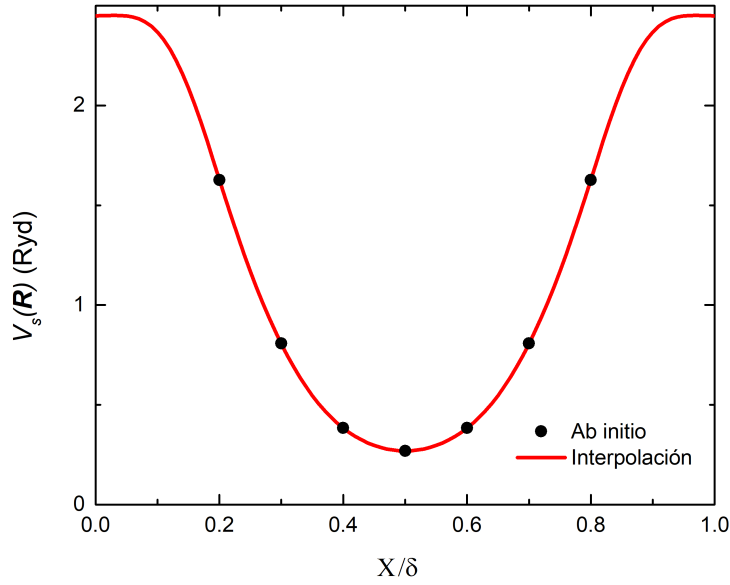


Figura 8.8: Energía de interacción He-LiF(001), en función de la posición X del He a lo largo de la línea de longitud $\delta = a/\sqrt{2}$ que une dos átomos de F vecinos (a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$, Fig. 8.5), para $Z = 3.5$ u.a.

8.3. Resultados

Nuestro análisis de los resultados SIVR obtenidos con la base híbrida descrita en la Sec. 8.1, usando el potencial proyectil-superficie de la Sec. 8.2, se centrará en la difracción de átomos de ^4He y ^3He por incidencia a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ de LiF(001), con energías normales variando entre 0.1 y 1.5 eV. Dichas condiciones de incidencia representan las condiciones típicas de GIFAD, bajo las cuales las distribuciones experimentales presentan abundantes estructuras de interferencia. Notemos además que en este capítulo, el estudio está limitado a una superficie de LiF(001) ideal y estática, con sus átomos en reposo en las posiciones de equilibrio; esto es, sin incluir las vibraciones cristalinas asociadas a fonones. Por otra parte, cabe mencionar que, dado que la PES es independiente de las masas atómicas, el potencial $V_s(\mathbf{R})$ que hemos construido para el sistema He-LiF(001) en la Sec. 8.2 puede ser utilizado tanto para los átomos de ^4He como de ^3He .

8.3.1. Dependencia del parámetro γ

La amplitud de transición SIVR dada por la Ec. (8.5) dependen del parámetro γ , el cual determina las características de los estados coherentes $|\mathbf{P}, \mathbf{R}\rangle$ [Ec. (8.1)] utilizados como

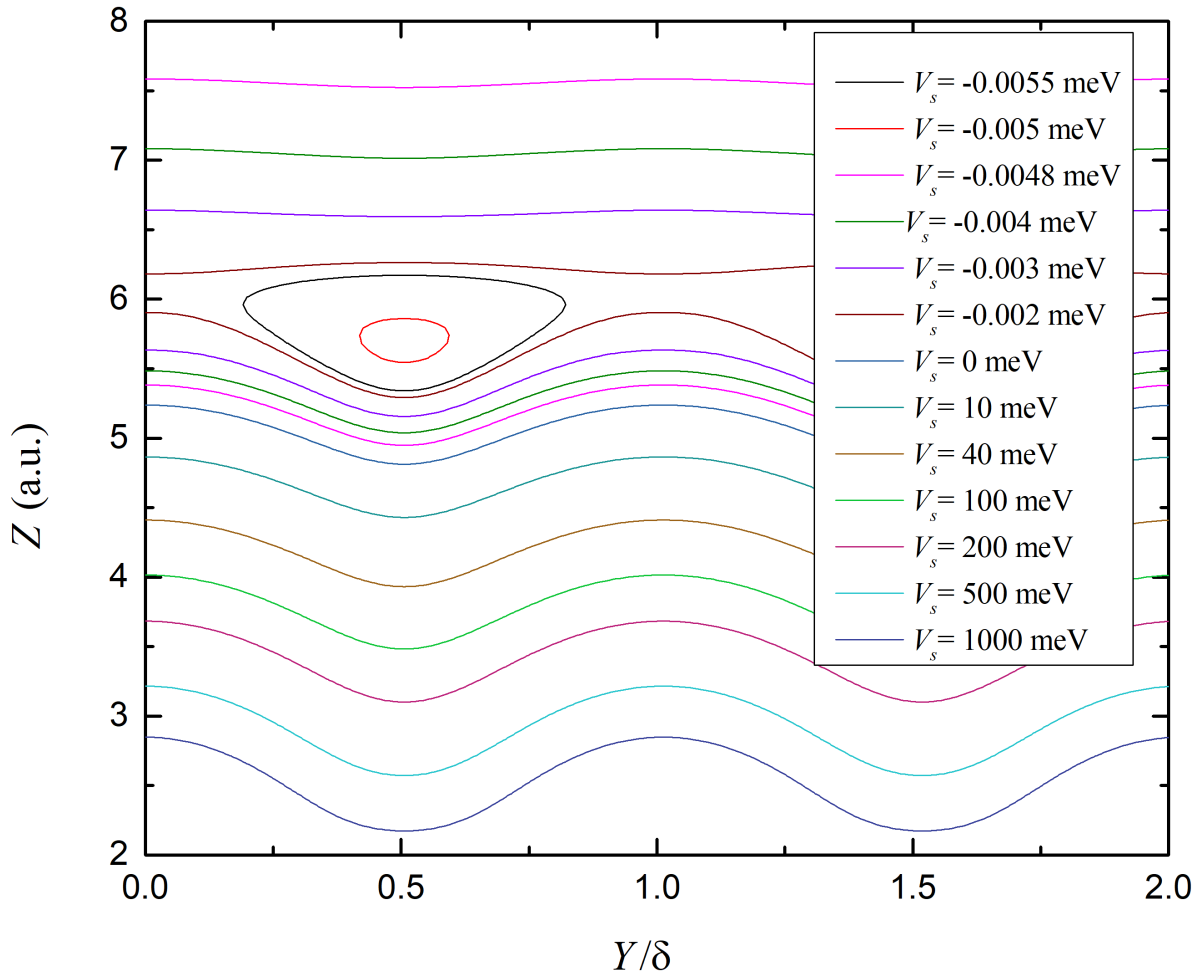


Figura 8.9: Curvas equipotenciales correspondientes al potencial axial $V_s^{(axial)}$ del sistema He-LiF(001) a lo largo del canal de incidencia $\langle 110 \rangle$, en función de la posición Y del átomo de He (transversal al canal $\langle 110 \rangle$, de ancho $\delta = a/\sqrt{2}$). Los valores de la energía son indicados en el recuadro de la figura.

base intermedia. En ese aspecto, diversas investigaciones [58, 59, 111, 112] dan cuenta de cómo los resultados obtenidos con el método IVR se ven afectados por el valor del parámetro γ , cuyo valor óptimo depende del caso bajo estudio, no habiéndose encontrado hasta el momento una regla general para su determinación. Por tal motivo, en esta sección investigamos la influencia del parámetro γ en las distribuciones SIVR y sugerimos la elección más conveniente de γ para los problemas de GIFAD.

Dado que las intensidades relativas de los máximos de difracción están determinadas por el factor intracanal (ver Sec. 2.1.2), en esta sección nos limitaremos a considerar un único canal iluminado, es decir, $N = 1$, para el caso de átomos de ^4He incidiendo con energía total $E = 1.25$ keV y distintas energías perpendiculares.

Para una energía normal baja, $E_{\perp} = 0.1$ eV, en la Fig. 8.10 se muestran los resultados SIVR [Ec. (8.5)] obtenidos para $\gamma = 0.027, 0.27$ y 27.0 a.u. junto con los resultados SIVR obtenidos utilizando la base de coordenadas espaciales [Ec. (2.20)]. Estos valores de γ se tomaron teniendo como referencia $\gamma = 0.27$ a.u., que es el valor para el cual el ancho espacial de los estados $|\mathbf{P}, \mathbf{R}\rangle$ coincide con el de la región coherentemente iluminada: $\sigma_s = (2/\gamma)^{\frac{1}{2}} = \sigma_y$, con σ_y dada por la Ec. (3.5). Al aumentar el valor de γ , la dispersión espacial de los estados coherentes decrece, haciendo que la distribución se aproxime gradualmente a la obtenida por medio de la base de coordenadas, tal como se observa para $\gamma = 27.0$ a.u. en la Fig. 8.10. Éstas dos últimas distribuciones presentan un pico central ancho con subestructuras, además de máximos laterales intensos, asociados a la dispersión *rainbow*. Notar que tanto el ancho del pico central, como la intensidad de los máximos externos, disminuyen a medida que disminuye γ , y las distribuciones para $\gamma = 0.027$ a.u. y $\gamma = 0.27$ a.u. están muy próximas una de la otra, indicando que la sensibilidad con γ disminuye para bajos valores de este parámetro.

En la Fig. 8.11 se observa una dependencia similar con γ en las distribuciones azimutales intracanal para $E_{\perp} = 0.5$ eV. Utilizando nuevamente el espectro SIVR con $\gamma = 0.27$ a.u. como referencia, encontramos que el aumento o disminución de este valor en un orden de magnitud casi no afecta el espectro intracanal SIVR, a excepción de los picos *rainbow* externos, cuya intensidad aumenta notablemente para $\gamma = 2.7$ a.u. Además, en este caso, los máximos supernumerarios de las distribuciones SIVR derivadas con la base híbrida están desplazados aproximadamente 0.07° con respecto a los obtenidos por medio de la

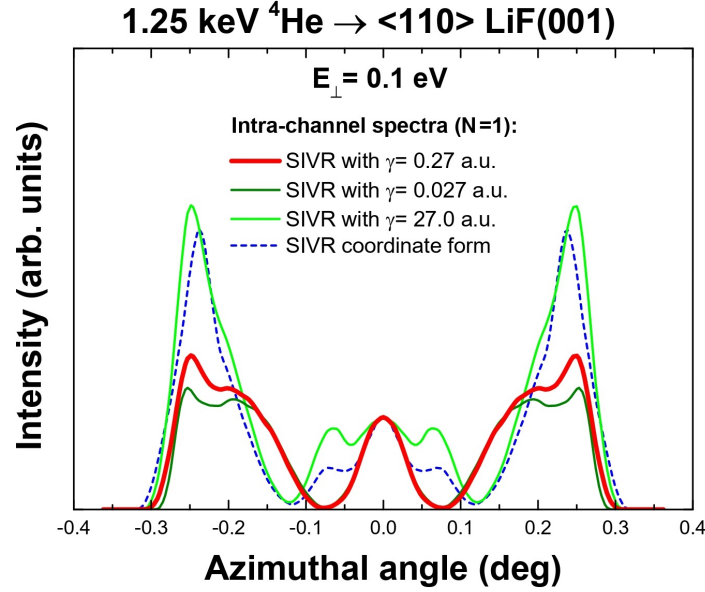


Figura 8.10: Espectro intracanal, en función del ángulo azimutal φ_f , para átomos de ^4He que inciden a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ de $\text{LiF}(001)$ con $E = 1.25 \text{ keV}$ y $E_\perp = 0.1 \text{ eV}$. Las líneas sólidas corresponden a los resultados SIVR obtenidos por medio de la Ec. (8.5) para diferentes valores de γ ; la línea azul discontinua corresponde a los resultados SIVR obtenidos a través de la base de coordenadas, de acuerdo a la Ec. (2.20).

base de coordenadas. Nosotros encontramos que este desplazamiento en φ_f de los picos supernumerarios es aproximadamente independiente de $E_\perp$ en el rango de energía normal de 0.2 a 1 eV. Por consiguiente, a partir del análisis de los resultados SIVR mostrados en las Figs. 8.10 y 8.11, elegimos el valor γ de los estados intermedios $\{|\mathbf{P}, \mathbf{R}\rangle\}$ como aquel que reproduce el ancho espacial transversal σ_y del paquete de ondas incidente, cuyo perfil espacial $f_i(\mathbf{R}_0)$ se incluye en la Ec. (8.4). Esta elección será examinada detalladamente en la Sec. 8.3.2, donde compararemos los resultados SIVR con los provistos por el método MCTDH para diferentes energías perpendiculares. En este punto, es necesario mencionar que si bien el corrimiento de los máximos supernumerarios afecta las intensidades relativas de los picos de Bragg, ello no invalida los resultados presentados en los capítulos anteriores, dado que en ninguno de ellos se analizó el comportamiento del potencial superficial en términos de dichas intensidades relativas.

8.3.2. Método SIVR vs. método totalmente cuántico

En esta sección comparamos los resultados obtenidos por medio del método SIVR con base híbrida con los derivados a partir del formalismo completamente cuántico, correspondiente

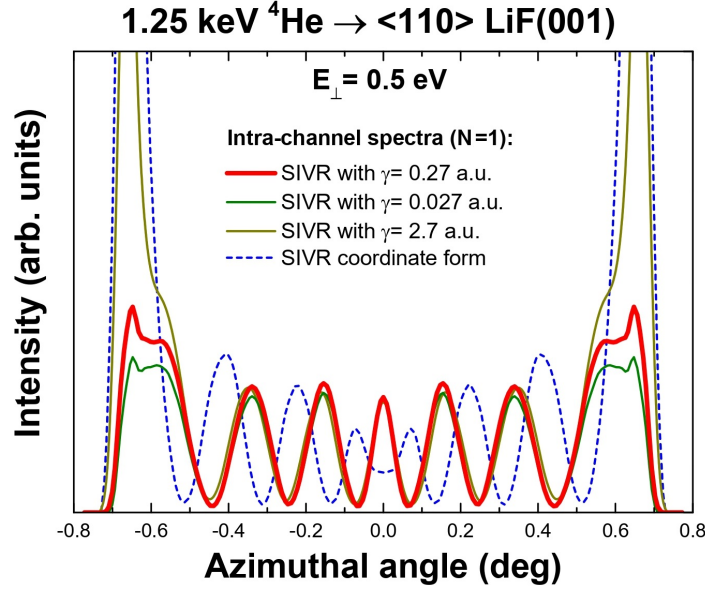


Figura 8.11: Análoga a la Fig. 8.10 para $E_{\perp} = 0.5$ eV.

a la resolución numérica de la TDSE a través del método MCTDH. Para ello utilizamos en ambos métodos la misma PES, calculada en la Sec. 8.2, y el mismo perfil transversal de la función de onda inicial, es decir, la misma longitud de coherencia transversal σ_y del paquete de onda gaussiano incidente. Además, en todos los casos, los resultados SIVR se obtuvieron utilizando $\gamma = 2/\sigma_y^2$, de acuerdo a lo discutido en la Sec. 8.3.1. En cuanto a los resultados del método cuántico MCTDH, en el Apénd. D resumimos los principales pasos involucrados en su derivación.

Para analizar las diferencias entre las distribuciones SIVR y MCTDH, comenzamos por comparar los gráficos bidimensionales de difracción, en función de $E_{\perp}$ y φ_f , para proyectiles de ^4He que inciden con una energía $E = 1.25$ keV. Este tipo de gráficos se denomina usualmente “*diffraction chart*” y permite analizar cualitativamente la modulación de los patrones de GIFAD en función de la energía normal $E_{\perp}$. En la Fig. 8.12 mostramos los resultados de las proyecciones azimutales de las distribuciones SIVR y MCTDH (ambas normalizadas a sus respectivas intensidades totales), como función de $E_{\perp}$. Para los cálculos SIVR se tomaron $N = 2$ canales coherentemente iluminados (esto es, $\sigma_y = 5.4$ a.u. como dado por la Ec. (3.11)), mientras que los cálculos MCTDH fueron gaussianizados con $\sigma_G = 0.01^\circ$, de manera de reproducir el ancho azimutal de los picos de Bragg SIVR, tal como se explica en el Apénd. E. En este punto debemos mencionar que esta convolución de los resultados cuánticos es un procedimiento numérico que permite reproducir

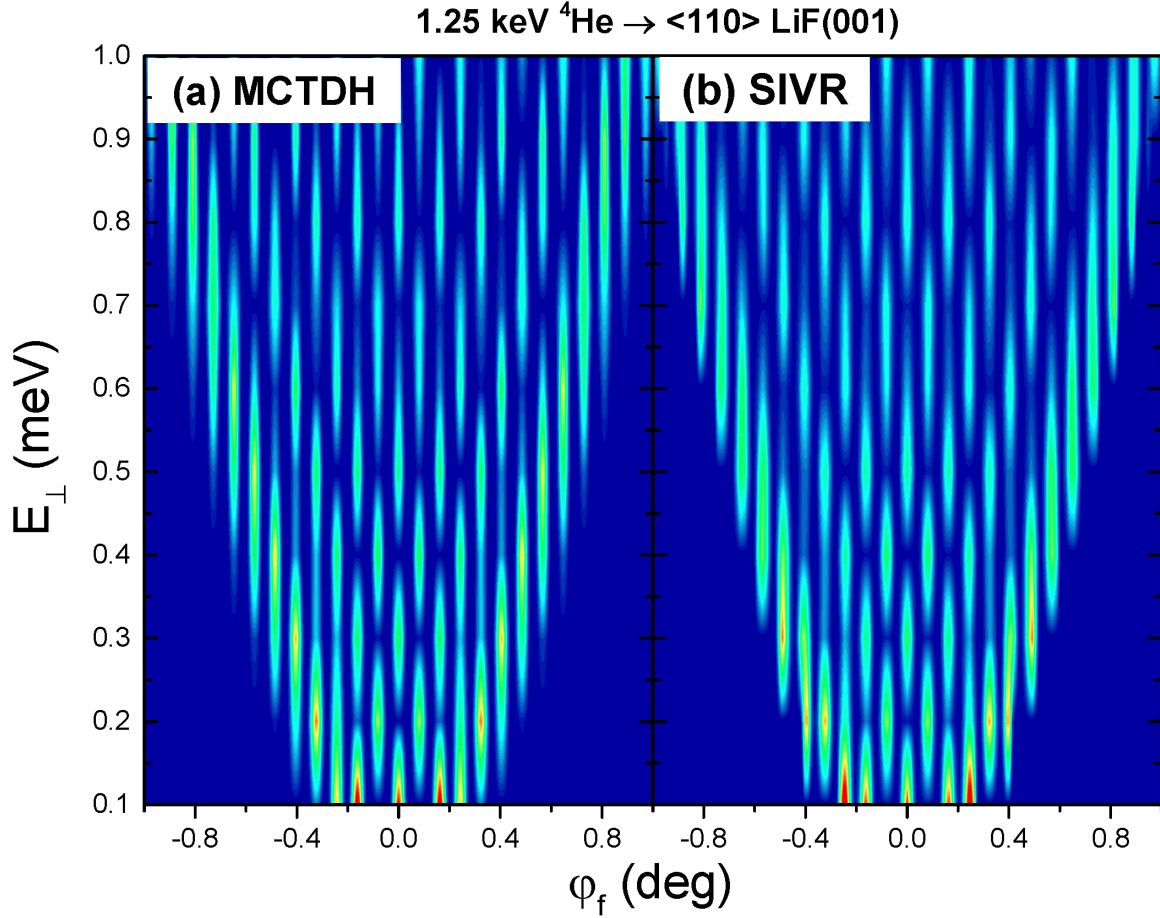


Figura 8.12: Gráficos bidimensionales de difracción, en función de la energía perpendicular $E_{\perp}$ y del ángulo azimutal φ_f , para átomos de ${}^4\text{He}$ que impactan a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ de $\text{LiF}(001)$ con energía $E = 1.25$ keV. (a): resultados MCTDH gaussianizados, con $\sigma_G = 0.01^\circ$; (b): resultados SIVR para $N = 2$ canales iluminados.

las simulaciones MCTDH para la correspondiente longitud de coherencia transversal finita (tal como se muestra en la Fig. E.1 del Apéndice E), pero reduciendo notablemente el tiempo de cómputo.

En la Fig. 8.12 podemos observar que los resultados SIVR muestran un muy buen acuerdo con los MCTDH, reproduciendo fielmente la modulación de los diferentes picos de Bragg en función de $E_{\perp}$ para todo el rango de energías normales. Sin embargo, más allá de esta notable concordancia cualitativa, para determinar si la aproximación SIVR reproduce los resultados cuánticos es necesario realizar un análisis cuantitativo. A tal fin, en la Fig. 8.13 comparamos los espectros SIVR y MCTDH en función del ángulo azimutal final φ_f para las mismas condiciones de incidencia de la Fig. 8.12, considerando las energías normales $E_{\perp} = 0.1, 0.3, 0.5$ y 1 eV. Al igual que en la Fig. 8.12, las distribuciones MCTDH gaussianizadas se obtuvieron convolucionando las probabilidades MCTDH para $N = +\infty$ de

forma tal de ajustar el ancho de los picos al ancho azimutal de los picos SIVR [ver Apend. E]. Además, tanto el espectro SIVR como el MCTDH se normalizaron al pico central (es decir, en $\varphi_f = 0$), excepto en la Fig. 8.13(d) donde el pico central es apenas apreciable, por lo que los espectros se normalizaron al pico de primer orden. En la Fig. 8.13, observamos que la aproximación SIVR describe muy satisfactoriamente las distribuciones azimutales MCTDH para los diferentes valores de $E_\perp$. Teniendo en cuenta la extrema sensibilidad de los patrones GIFAD, el hecho de que los órdenes de Bragg suprimidos o de intensidad reducida de los espectros SIVR y MCTDH muestren una concordancia notablemente buena, representa una clara indicación de la confiabilidad de la aproximación SIVR. Pero hay que notar que en todos los casos la extensión azimutal de la distribución SIVR es ligeramente menor que la del espectro MCTDH. Además, como se aprecia en las Figs. 8.13(a) y 8.13(b), para las energías normales más bajas, los máximos de SIVR más externos son más intensos que los de la distribución MCTDH, debido a una sobreestimación del pico *rainbow* en el factor intracanal. Ambos comportamientos están relacionados a la contribución de las transiciones clásicamente prohibidas en la región externa del pico *rainbow*, conocida como región oscura. En esta zona particular del espectro, la aproximación SIVR brinda una descripción aproximada de las transiciones cuánticas involucradas, mientras que el método MCTDH provee un tratamiento totalmente cuántico de las mismas.

8.4. Comparación con los experimentos

A fin de poner a prueba los métodos SIVR y MCTDH, en esta sección compararemos los resultados de las simulaciones con algunos espectros experimentales disponibles para el sistema He-LiF(001) [31, 38]. En la Fig. 8.14 contrastamos los espectros teóricos SIVR y MCTDH con la distribución experimental reportada para la energía perpendicular $E_\perp = 1.45$ eV [38], valor relativamente alto para la observación de GIFAD. Dado que el espectro experimental sólo presenta *rainbows* y *rainbows* supernumerarios, la distribución SIVR con la que comparamos considera interferencia intracanal pura, es decir, con $N = 1$ canales iluminados. Como puede apreciarse, el espectro SIVR intracanal, en función del ángulo de deflexión $\Theta_f = \arctan(\varphi_f/\theta_f)$, muestra un muy buen acuerdo con la distribución MCTDH gaussianizada con $\sigma_G = 1.0^\circ$, y además, ambas describen muy bien las posiciones angulares de los máximos experimentales. Dado que las posiciones Θ_f

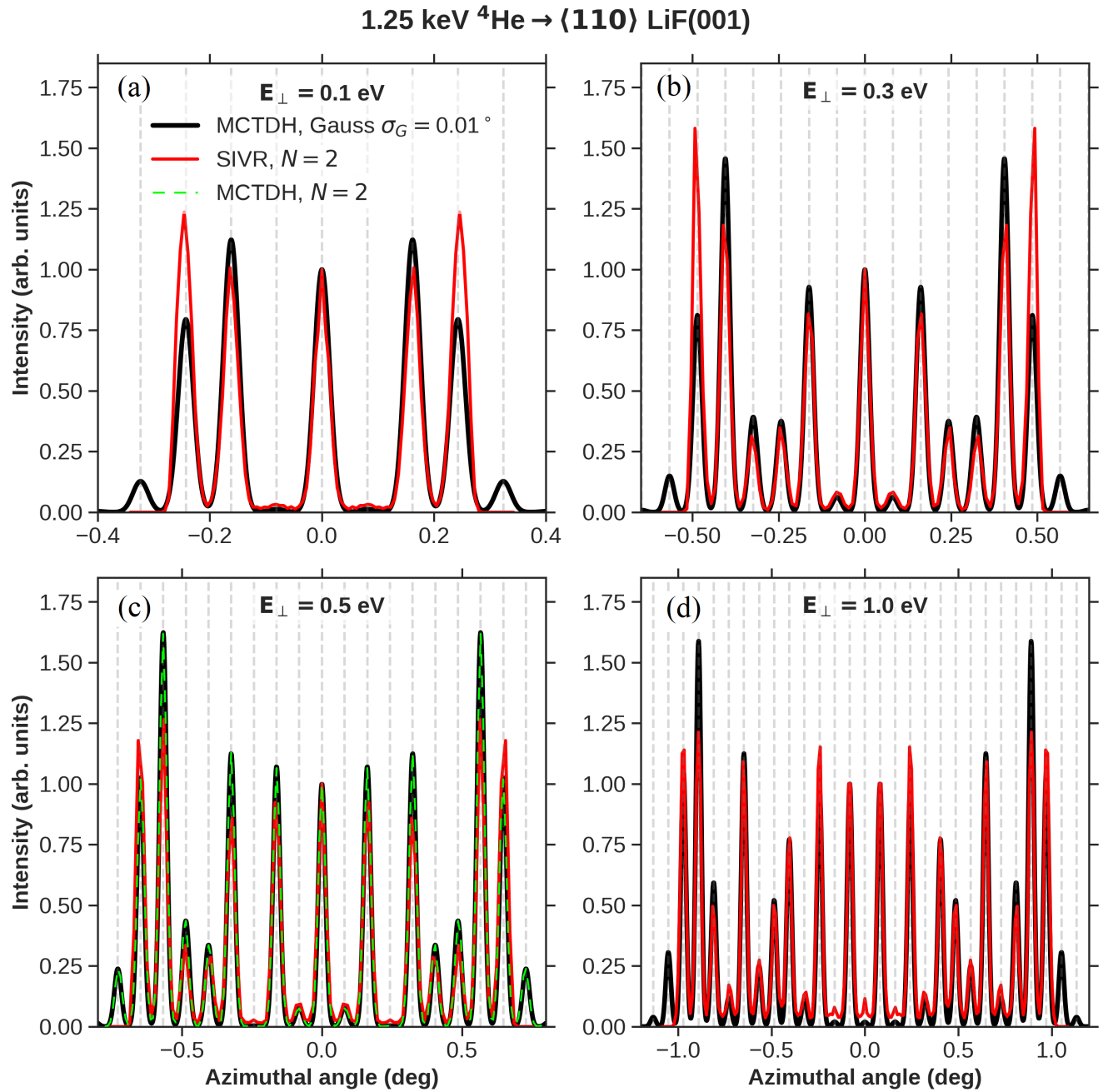


Figura 8.13: Distribución de proyectiles en función del ángulo azimutal φ_f , para el caso de la Fig. 8.12 considerando cuatro energías perpendiculares diferentes: (a) $E_{\perp} = 0.1 \text{ eV}$, (b) $E_{\perp} = 0.3 \text{ eV}$, (c) $E_{\perp} = 0.5 \text{ eV}$, y (d) $E_{\perp} = 1 \text{ eV}$. En todos los gráficos, la línea sólida roja corresponde a la distribución SIVR con $N = 2$ canales iluminados; la línea sólida negra, a la distribución MCTDH gaussianizada con $\sigma_G = 0.01^\circ$; la línea discontinua verde, a la distribución MCTDH con una longitud de coherencia transversal correspondiente a $N = 2$ canales iluminados. Las líneas verticales indican las posiciones de los picos de Bragg [Ec. (2.6)].

de los máximos supernumerarios son excepcionalmente sensibles a la corrugación del potencial, esta concordancia entre los resultados experimentales y teóricos demuestra que los métodos SIVR y MCTDH, en combinación con el modelo de potencial proyectil-superficie de la Sec. 8.2, proporcionan una descripción adecuada del fenómeno.

Sin embargo, notemos que la distribución experimental de la Fig. 8.14, a diferencia de las simulaciones, presenta un amplio fondo, posiblemente debido a la contribución de procesos inelásticos [38, 97], que no están incluidos en nuestras simulaciones. Como se explica en la Sec. 3.1, las distribuciones de GIFAD están influenciadas por el esquema de colimación, que determina la coherencia transversal del haz incidente. Pero, además, a altas energías normales, los patrones se ven fuertemente afectados por los procesos mediados por fonones, cuya contribución introduce una decoherencia creciente a medida que aumenta la energía normal, tal como se mostró en el Cap. 6. Sin embargo, de manera sorprendente, si los resultados MCTDH para $N = +\infty$ se gaussianizan usando $\sigma_G = 2.0^\circ$ para igualar el ancho de los picos experimentales, el espectro teórico reproduce las intensidades relativas de la distribución experimental. Un comportamiento similar se observa si se gaussianizan las distribuciones SIVR usando $\sigma_G = 1.8^\circ$, o, en menor medida, si le sumamos un fondo constante a la distribución, como puede apreciarse en la Fig. 8.15. En este punto, debemos enfatizar que la relación precisa entre el ensanchamiento de los picos y/o el fondo no puede derivarse del modelo de cristal estático utilizado en este capítulo, sino a partir de una descripción teórica que involucre el intercambio neto de fonones en la colisión, tal como se analizó en el Cap. 6.

En la Fig. 8.16, repetimos el procedimiento anterior, contrastando en este caso nuestras simulaciones con datos experimentales para proyectiles de ^3He que inciden sobre $\text{LiF}(001)$ con $E_\perp = 0.99$ eV [31]. Nuevamente observamos que para $N = 1$ canales iluminados, las distribuciones SIVR y MCTDH gaussianizado con $\sigma_G = 1.5^\circ$ concuerdan entre sí, reproduciendo con precisión las posiciones angulares de los máximos experimentales. Pero, como en el caso de la Fig. 8.14, la descripción adecuada de las intensidades experimentales requiere que el ancho de la gaussiana utilizada en la convolución de los resultados MCTDH sea aumentado a $\sigma_G = 2.2^\circ$, o que el método SIVR se gaussianice o se le sume un fondo constante, tal como se muestra en la Fig. 8.17. La necesidad de una convolución tan grande y/o la adición de un fondo constante, tanto para ^4He como para ^3He , es algo que merece una investigación más profunda [14, 97].

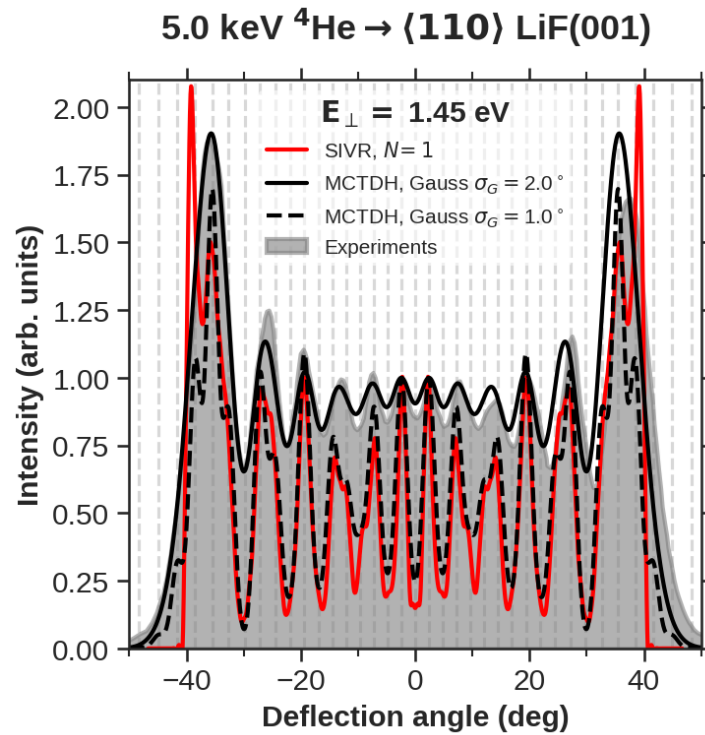


Figura 8.14: Distribución de proyectiles, en función del ángulo de deflexión Θ_f , para ^4He incidiendo sobre $\text{LiF}(001)$ a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ con energía $E = 5 \text{ keV}$ y $E_{\perp} = 1.45 \text{ eV}$. Los resultados experimentales están extraídos de la Fig. 17 de la Ref. [38]. Simulaciones: línea sólida roja, aproximación SIVR para $N = 1$; líneas discontinua y sólida negras, resultados MCTDH con los valores de σ_G indicados. Las líneas verticales indican las posiciones de los picos de Bragg [Ec. (2.6)].

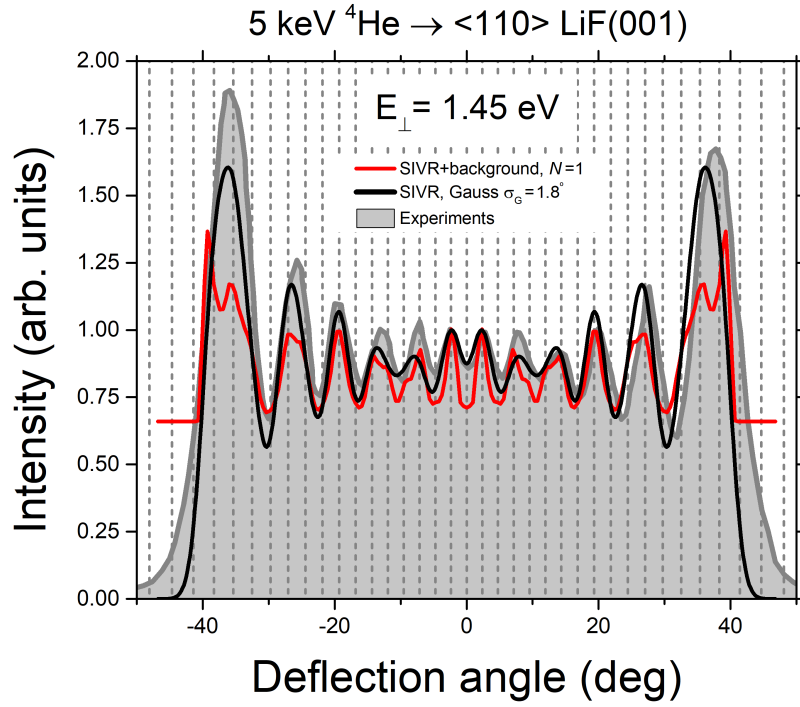


Figura 8.15: Análogo a la Fig. 8.14. Simulaciones: línea sólida roja, aproximación SIVR para $N = 1$ con la adición de un fondo constante; línea sólida negra, resultados SIVR gaussianizados con $\sigma_G = 1.8^\circ$.

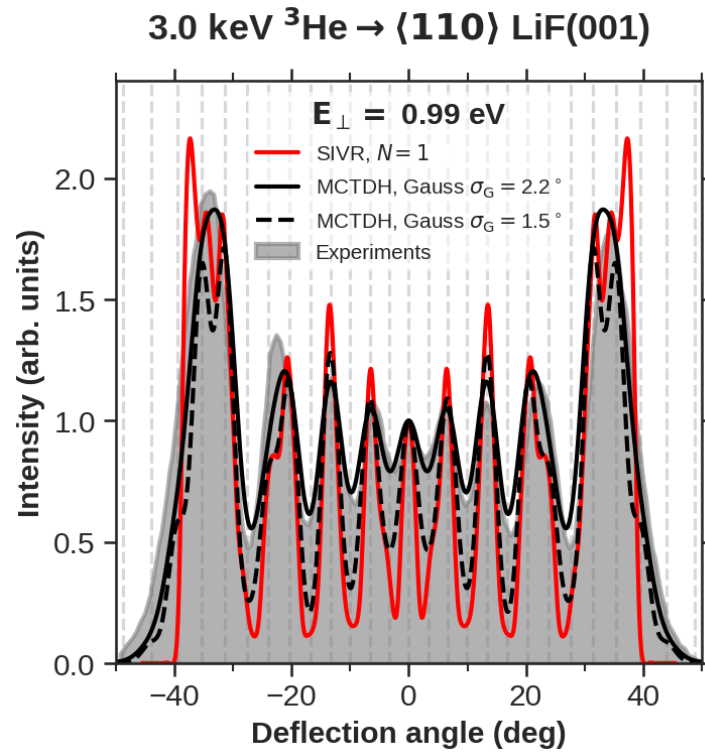


Figura 8.16: Caso análogo al de la Fig. 8.14 para ^3He incidiendo con $E = 3 \text{ keV}$ y $E_{\perp} = 0.99 \text{ eV}$. Los resultados experimentales están extraídos de la Fig. 3 de la Ref. [31].

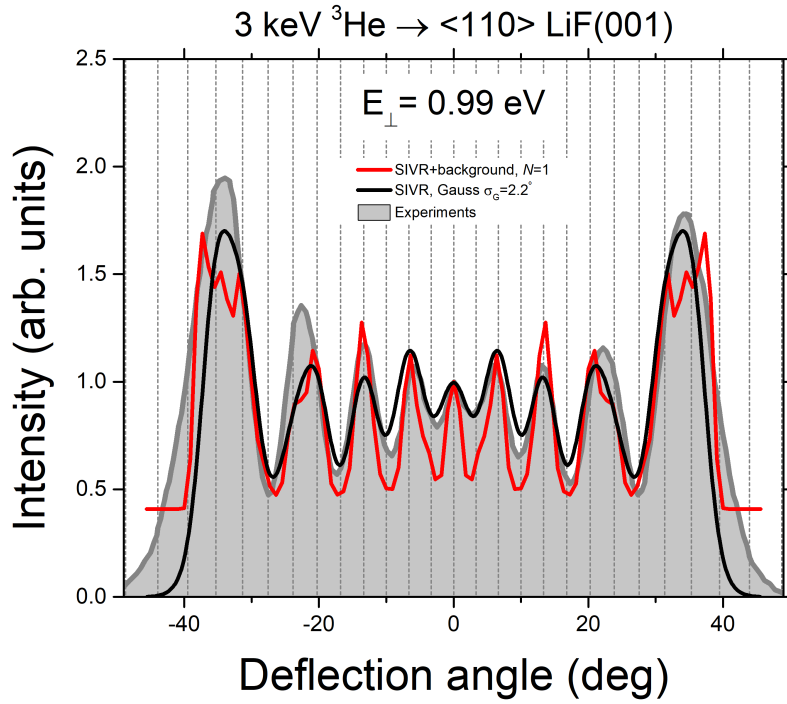


Figura 8.17: Análogo a la Fig. 8.16. Simulaciones: línea sólida roja, aproximación SIVR para $N = 1$ con la adición de un fondo constante; línea sólida negra, resultados SIVR gaussianizados con $\sigma_G = 2.2^\circ$.

Por último, en la Fig. 8.18 comparamos los resultados MCTDH gaussianizado y SIVR para $N = 2$ con la distribución experimental para átomos de ^4He que inciden con $E_\perp = 0.365$ eV. En este caso, las simulaciones SIVR y MCTDH predicen patrones GIFAD similares, con ausencia de los picos de orden $m = 0, \pm 2$ y ± 4 en la región central del espectro. Tal comportamiento está de acuerdo con los datos experimentales, excepto para $m = \pm 4$, donde el experimento muestra máximos relativamente intensos. Estas diferencias entre teoría y experimento para este caso podrían deberse al nivel de aproximación en la descripción de la PES en este rango de energías normales y/o a una desalineación experimental que produzca un desplazamiento en las posiciones azimutales de los picos de Bragg, lo que podría afectar sus intensidades relativas. Además, a esta energía normal, los resultados SIVR sobreestiman las intensidades de los máximos externos, tanto de la distribución experimental como de la obtenida con MCTDH, como también se observa en la Fig. 8.13.

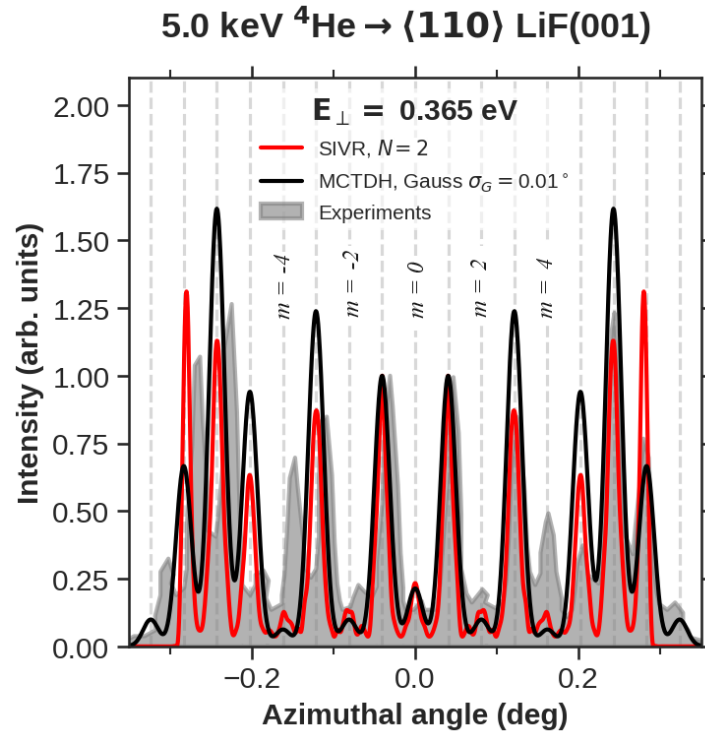


Figura 8.18: Distribución de proyectiles, en función del ángulo azimutal φ_f , para ^4He incidiendo sobre $\text{LiF}(001)$ a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$ con energía $E = 5 \text{ keV}$ y $E_{\perp} = 0.365 \text{ eV}$. Los resultados experimentales están extraídos de la Fig. 18 de la Ref. [38]. Simulaciones: línea sólida roja, aproximación SIVR para $N = 2$ canales iluminados; línea sólida negra, resultados MCTDH gaussianizados con $\sigma_G = 0.01^\circ$. Las líneas verticales indican las posiciones de los picos de Bragg [Ec. (2.6)].

8.5. Conclusiones

Con el fin de examinar exhaustivamente la confiabilidad del método semicuántico SIVR para reproducir, analizar y extraer información de los experimentos de GIFAD, hemos realizado un estudio comparativo del método con un formalismo completamente cuántico, el método MCTDH. Nuestro sistema de estudio ha estado constituido por He-LiF(001), debido a que este sistema es considerado un blanco de prueba en la mayor parte de los estudios de GIFAD. Para garantizar una comparación detallada y precisa, en los dos métodos –SIVR y MCTDH– hemos utilizado la misma superficie de energía potencial, construida a partir de cálculos DFT. Además, hemos tenido en cuenta los efectos de la colimación en las simulaciones MCTDH, tal como se hace en SIVR, lo que nos permitió examinar la influencia del tamaño del paquete de onda inicial con ambos formalismos. Nuestro análisis revela una notable concordancia entre los patrones de difracción SIVR y MCTDH, pero además, ambas distribuciones muestran una muy buena concordancia con las mediciones experimentales. Así, a partir de nuestro estudio, concluimos que el método SIVR es una herramienta teórica precisa y versátil para estudiar los fenómenos relacionados con GIFAD.

Capítulo 9

Conclusiones Generales

El objetivo general de esta tesis ha sido el análisis de distintos aspectos del fenómeno de GIFAD que no habían sido tenidos en cuenta en las investigaciones anteriores, y que, sin embargo, no sólo resultan de particular importancia para la interpretación y descripción de los espectros experimentales, sino también para su uso como técnica de análisis superficial.

Nuestro trabajo se inició investigando uno de los temas menos estudiados en GIFAD: el efecto debido a las contribuciones provenientes de diferentes puntos de enfoque del haz atómico, al que hemos denominado efecto de *spot-beam*. En el Cap. 3 abordamos el estudio de este fenómeno, utilizando la aproximación semicuántica SIVR y mostramos cómo el efecto de *spot-beam* afecta a la coherencia de los espectros de GIFAD cuando el área superficial coherentemente iluminada por el haz atómico es pequeña. En este caso, el efecto de *spot-beam* posibilita la exploración de diferentes zonas del potencial superficial dentro de un único canal cristalográfico, revelando diferentes estructuras de interferencia intracanal y originando un fondo decoherente, el cual disminuye la visibilidad de los patrones de interferencia. De este estudio surge que variando la energía de impacto, mientras se mantienen fijas las condiciones de colimación, es posible controlar las características generales de las distribuciones de los proyectiles dispersados, pasando gradualmente de una distribución cuántica a una distribución clásica. Estos hallazgos teóricos han sido contrastados con los datos experimentales disponibles, evidenciando la necesidad de incluir el efecto de *spot-beam* dentro de las descripciones teóricas de GIFAD.

Otro de los aspectos de GIFAD que carecía de investigación teórica era el efecto que

provocan los defectos superficiales, inevitables en cualquier muestra real. Por consiguiente, en el Cap. 4, focalizamos nuestro estudio en los defectos más habituales de las superficies aisladoras: las terrazas. Para ello analizamos los patrones de GIFAD considerando la presencia de un escalón monocapa, con su borde orientado paralelo o perpendicular al canal axial, en la superficie aisladora. Como resultado de esta investigación, encontramos que los escalones transversales introducen un fondo difuso, el cual está ubicado por encima o por debajo del círculo de Laue, dependiendo si el escalón es entrante o saliente del plano superficial. Por otro lado, los escalones paralelos dan lugar a distribuciones angulares asimétricas, las cuales se hallan completamente confinadas al círculo de Laue. Por lo tanto, estos resultados teóricos sugieren que GIFAD podría utilizarse para estudiar los defectos superficiales en los materiales aislantes.

A continuación nos enfocamos en el estudio de la influencia de las vibraciones cristalinas sobre los patrones de GIFAD, tema de gran interés en la actualidad, en el que se centran la mayor parte de los trabajos experimentales recientes [38, 77–79], y que aun está lejos de ser completamente entendido. Los distintos aspectos de esta temática fueron desarrollados en los Caps. 5, 6 y 7.

Dado que hasta el momento no se contaba con una descripción cuántica completa del efecto de los fonones en GIFAD, en el Cap. 5 desarrollamos el método *Phonon-Surface Initial Value Representation* (P-SIVR) [94, 95, 97], el cual incorpora una representación cuántica de la superficie en la forma de un cristal armónico, mientras que para la dinámica del proyectil se recurre nuevamente a la aproximación SIVR. El formalismo propuesto nos permitió obtener las expresiones matemáticas para las probabilidades de dispersión con intercambio neto de cero y un fónón, respectivamente. En nuestras investigaciones nos concentramos en el primero de estos términos, denominado P0-SIVR, correspondiente a la dispersión elástica, en el que, si bien no hay intercambio neto de fonones, sí se permiten transiciones intermedias de fonones. Por medio de la aproximación P0-SIVR, mostramos como las vibraciones de la red cristalina introducen una amplia dispersión polar en las distribuciones de los proyectiles dispersados, lo cual transforma los máximos de interferencia en franjas alargadas. También encontramos que las vibraciones cristalinas pueden dar lugar a la aparición de subpatrones de interferencia, en concordancia con los resultados experimentales disponibles.

Con la intención de profundizar nuestro estudio de las contribuciones debidas a las vibraciones cristalinas, en el Cap. 6 investigamos los efectos decoherentes introducidos por los fonones cuando la superficie aisladora se halla a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta que la dispersión polar es el efecto más evidente sobre los patrones de GIFAD, analizamos el comportamiento de los anchos polares lognormales asociados a los máximos de difracción y encontramos que dichos anchos no dependen de la energía normal. Además, cuando la energía normal aumenta, no sólo las intensidades relativas de los picos de interferencia se ven afectadas por las vibraciones del cristal, sino también su visibilidad, de forma tal que las estructuras de interferencia desaparecen por completo para energías normales elevadas (aproximadamente iguales a 3 eV), para las cuales los proyectiles se mueven excesivamente cerca de la superficie cristalina. Ambos hallazgos concuerdan cualitativamente con datos experimentales recientes [38, 77], lo que representa un avance significativo en el entendimiento del proceso. Sin embargo, debemos mencionar que tanto los anchos polares como los azimutales derivados con el método P0-SIVR subestiman los datos experimentales, indicando la importancia del término de primer orden (asociado al intercambio neto de un fonón), el cual no fue incluido en nuestras simulaciones. Nuestra investigación del efecto de fonones concluyó con el estudio de la dependencia del fenómeno con la temperatura. Para ello, realizamos un análisis detallado de la intensidad relativa de los máximos de interferencia y su ancho polar lognormal como función de la temperatura, encontrando que este último aumenta linealmente con T , en buen acuerdo con el experimento [78].

Por último, notemos que las simulaciones presentadas en los capítulos 3 a 7, obtenidas con el método SIVR o con su extensión P-SIVR para incluir fonones, muestran en general un muy buen acuerdo con los resultados experimentales disponibles, demostrando que los métodos utilizados proveen una descripción satisfactoria y completa del fenómeno de GIFAD. Sin embargo, para investigar los límites de validez de la aproximación semicuántica SIVR, en el Cap. 8, nos abocamos a la tarea de validar el método SIVR utilizando cálculos cuánticos “exactos” como referencia. Este es un paso que consideramos fundamental para un método que pretende constituirse como una herramienta teórica confiable para describir con precisión los experimentos, y que al mismo tiempo, permita una interpretación simple pero significativa del fenómeno, a un costo computacional razonable. Para ello comparamos las simulaciones realizadas con el método SIVR con las obtenidas a través

de la solución numérica de la TDSE, en este caso, usando el método MCTDH, el cual fue evaluado por el grupo español con el que trabajamos en colaboración. En esta investigación analizamos también la dependencia de la aproximación SIVR con la base intermedia de estados utilizada para la descomposición del operador de evolución IVR. El estudio comparativo mostró una muy buena concordancia, tanto cualitativa como cuantitativa, entre los espectros de difracción SIVR y MCTDH, bajo diferentes condiciones de incidencia, lo que respalda el uso del método SIVR como una formulación teórica adecuada para la caracterización y estudio de superficies utilizando GIFAD.

Finalmente, a modo de conclusión general, podemos decir que para usar GIFAD tanto en física básica como aplicada, es necesario contar con un modelo que dé cuenta del fenómeno de una manera rigurosa, pero que a la vez sea de fácil implementación. En este aspecto, los resultados de esta tesis corroboran que el método semicuántico SIVR, y su extensión P-SIVR, son excelentes candidatos para cumplir este rol. Ambos métodos, basados en trayectorias clásicas, pero incluyendo una descripción apropiada de los mecanismos cuánticos, permiten analizar de una manera clara e intuitiva el proceso de GIFAD, pudiendo ser aplicados a una amplia variedad de situaciones, que incluyen el estudio del límite cuántico-clásico en la dispersión de proyectiles, la difracción debida a cristales con defectos superficiales y el estudio de los efectos térmicos en el proceso de GIFAD.

Apéndice

Apéndice A

El Método IVR

El método IVR [56, 101, 105–108], desarrollado por W. Miller [56] se basa en la representación de Feynman de la mecánica cuántica [64, 103] y en su aproximación semiclásica [128]. Para adentrarnos en su formulación, consideremos dos estados, $|\psi_{\mathbf{n}_1}\rangle$ a un tiempo t_1 y $|\psi_{\mathbf{n}_2}\rangle$ a un tiempo t_2 , asociados a los números cuánticos que caracterizan el sistema, $\mathbf{n}_1$ y $\mathbf{n}_2$, respectivamente. Si la evolución temporal viene dada por el hamiltoniano independiente del tiempo $\hat{H}$, la amplitud de probabilidad para la transición entre dichos estados será

$$K_{\mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1}(t_2, t_1) = \langle \psi_{\mathbf{n}_2} | e^{-i\hat{H}(t_2-t_1)} | \psi_{\mathbf{n}_1} \rangle. \quad (\text{A.1})$$

Para una única partícula, proyectando sobre la base espacial podemos reescribir

$$K_{\mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1}(t_2, t_1) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_{\mathbf{n}_2}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{n}_1}(\mathbf{r}_1) k(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad (\text{A.2})$$

donde $k(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \langle \mathbf{r}_2 | e^{-i\hat{H}(t_2-t_1)} | \mathbf{r}_1 \rangle$ es el propagador.

La aproximación semiclásica que aquí utilizaremos, debida a Van Vleck [100], consiste en considerar a $\mathbf{r}_2$ como la posición dada por la trayectoria clásica $\mathbf{r}_c(t)$ de la partícula al tiempo t_2 y que a t_1 se corresponde con $\mathbf{r}_c(t_1) = \mathbf{r}_1$. De esta manera, podemos reescribir (A.2) como

$$K_{\mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1}(t_2, t_1) = \frac{1}{(2\pi i)^{\frac{3}{2}}} \sum_{\text{caminos clásicos}} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_{\mathbf{n}_2}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{n}_1}(\mathbf{r}_1) \left[\frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{p}_1} \right]^{-\frac{1}{2}} e^{iS(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)}, \quad (\text{A.3})$$

donde $S(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ es la acción clásica a lo largo de la trayectoria que une $\mathbf{r}_1$ con $\mathbf{r}_2$:

$$S(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \int_{t_1}^{t_2} dt [\mathbf{p}_c \cdot \dot{\mathbf{r}}_c - H_c(\mathbf{r}_c, \mathbf{p}_c)], \quad (\text{A.4})$$

con H_c el Hamiltoniano clásico, el cual depende de la posición $\mathbf{r}_c(t)$ y del momento $\mathbf{p}_c(t)$ a lo largo del camino, siendo $\dot{\mathbf{p}}_c(t) = -\partial H_c / \partial \mathbf{r}_c(t)$ y $\mathbf{p}_c(t_1) = \mathbf{p}_1$. Teniendo en cuenta que en mecánica clásica las distintas trayectorias de la partícula dependen de su posición y momento inicial, es decir, $\mathbf{r}_c(t) \equiv \mathbf{r}_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t)$, la suma de los diferentes caminos clásicos entre $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ involucrada en (A.3) equivale a sumar sobre los valores de $\mathbf{p}_1$ que satisfacen:

$$\mathbf{r}_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t_2) = \mathbf{r}_2, \quad (\text{A.5})$$

los cuales son, en general, raíces múltiples, como se ilustra en la Fig. A.1. Al ser evaluado el jacobiano $|\partial \mathbf{r}_2 / \partial \mathbf{p}_1|$ en estas raíces, aparecen dos ramas a causa de la raíz cuadrada a la que está elevado. Por tal motivo se introduce el índice de Maslov [113], cuya función es la de considerar la rama apropiada.

De la Ec. (A.3) se desprende que si la posición final varía mucho con respecto al momento inicial, es decir $|\partial \mathbf{r}_2 / \partial \mathbf{p}_1| \gg 1$, entonces trayectorias que difieren levemente en su momento inicial no se focalizan en posiciones finales cercanas. A la inversa, cuando diferentes momentos iniciales conllevan a la misma posición final, o sea $|\partial \mathbf{r}_2 / \partial \mathbf{p}_1| \rightarrow 0$, el propagador $k(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ diverge generando una focalización extrema de las trayectorias. Usualmente, las integrales sobre $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ de (A.3) se evalúan bajo la aproximación de fase estacionaria. Sin embargo, resolver numéricamente las raíces de la ecuación (A.5) puede ser una tarea ardua, sin contar con la divergencia del integrando de (A.3) cuando el denominador tiende a 0.

La estrategia del método IVR consiste en evaluar numéricamente las integrales sobre $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ involucradas en (A.3), sin efectuar ninguna aproximación adicional. Una simplificación importante se obtiene al realizar en (A.3) el cambio de variables, para cada valor de $\mathbf{r}_1$ [56]:

$$\sum_{\text{raíces}} \int d\mathbf{r}_2 = \int d\mathbf{p}_1 \left| \frac{\partial \mathbf{r}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{p}_1} \right|, \quad (\text{A.6})$$

donde es claro que la integración sobre $\mathbf{p}_1$ incluye también la suma de las múltiples raíces

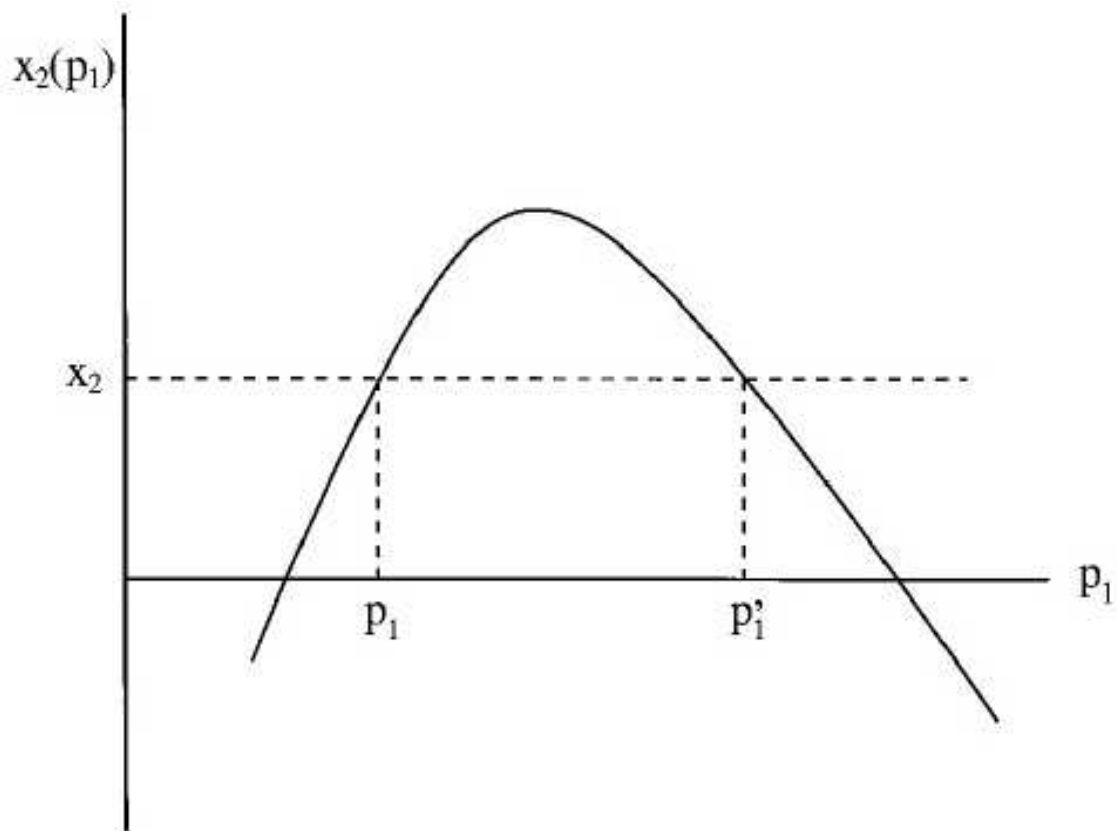


Figura A.1: Esquema de la posición final r_2 de una trayectoria clásica como función del momento inicial p_1 para un valor fijo de r_1 . En este caso las trayectorias determinadas por las condiciones de contorno (r_1, r_2) son dos [56].

de (A.5) (ver Fig. A.1). De este modo, (A.3) puede expresarse como

$$K_{\mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1}(t_2, t_1) = \frac{1}{(2\pi i)^{\frac{3}{2}}} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{p}_1 \psi_{\mathbf{n}_2}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{n}_1}(\mathbf{r}_1) \left[\frac{\partial \mathbf{r}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{p}_1} \right]^{\frac{1}{2}} e^{iS(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)}. \quad (\text{A.7})$$

De esta manera, evitamos tener que encontrar las raíces (A.5), pasando de un problema con condiciones de contorno no lineales a un problema con condiciones iniciales, más apto para la resolución por ciertos métodos numéricos, como Monte Carlo. Por otro lado, ahora el jacobiano puede ser igual a cero, sin conducir a una divergencia del integrando. El formalismo, por su parte, preserva el comportamiento cuántico, ya que la representación semiclásica sólo alcanza al propagador temporal, y cualquier otra manipulación se resuelve dentro de la mecánica cuántica.

Ya que hemos pasado a un problema de condiciones iniciales, y sólo a efectos de una mayor claridad conceptual, redefinamos las variables, llamando $\mathbf{r}_0$ y $\mathbf{p}_0$ a la posición y momento al tiempo inicial t_0 , y $\mathbf{r}_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)$ a la posición a tiempo t que resulta de la evolución clásica de aquellos. La ecuación (A.7) puede ser reescrita ahora como

$$K_{\mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1}(t) = \frac{1}{(2\pi I)^{\frac{3}{2}}} \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{p}_0 \psi_{\mathbf{n}_2}^*(\mathbf{r}_t) \psi_{\mathbf{n}_1}(\mathbf{r}_0) \left[\frac{\partial \mathbf{r}_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)}{\partial \mathbf{p}_0} \right]^{\frac{1}{2}} e^{iS_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)}, \quad (\text{A.8})$$

donde

$$S_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0) = \int_{t_0}^t dt' [\mathbf{p}_c(t') \cdot \dot{\mathbf{r}}_c(t') - H_c(\mathbf{r}_c(t'), \mathbf{p}_c(t'))], \quad (\text{A.9})$$

con $\mathbf{r}_c(t) = \mathbf{r}_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)$. Si reescribimos (A.8) en la notación de Dirac para el espacio de coordenadas, obtenemos

$$\langle \psi_{\mathbf{n}_2} | e^{-i\hat{H}(t-t_0)} | \psi_{\mathbf{n}_1} \rangle = \frac{1}{(2\pi i)^{\frac{3}{2}}} \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{p}_0 \left[\frac{\partial \mathbf{r}_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)}{\partial \mathbf{p}_0} \right]^{\frac{1}{2}} e^{iS_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)} \langle \psi_{\mathbf{n}_2} | \mathbf{r}_t \rangle \langle \mathbf{r}_0 | \psi_{\mathbf{n}_1} \rangle, \quad (\text{A.10})$$

lo que nos permite escribir el operador evolución temporal como

$$e^{-i\hat{H}(t-t_0)} = \frac{1}{(2\pi i)^{\frac{3}{2}}} \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{p}_0 \left[\frac{\partial \mathbf{r}_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)}{\partial \mathbf{p}_0} \right]^{\frac{1}{2}} e^{iS_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)} |\mathbf{r}_t\rangle \langle \mathbf{r}_0|. \quad (\text{A.11})$$

Apéndice B

Expansión de la probabilidad P-SIVR

A partir de la Ec. (5.18), la probabilidad diferencial de transición desde un dado estado cristalino se puede escribir, a menos una constante, como:

$$\begin{aligned}
& \frac{dP_i^{(P-SIVR)}}{d\mathbf{K}_f} = \\
& = \sum_{\mathbf{r}_B, \mathbf{r}'_B} \int_0^\infty dt \int_0^\infty dt' \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{R}'_0 f_i(\mathbf{R}'_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) \int d\mathbf{P}'_0 g_i(\mathbf{P}'_0) \int d\tilde{\mathbf{u}}_0 \int d\tilde{\mathbf{u}}'_0 \\
& \times \sum_f [J(t)]^{\frac{1}{2}} [J(t')]^{\frac{1}{2}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}'_0)} e^{i(\varphi_i^{(P-SIVR)} - \varphi_{t'}^{(P-SIVR)})} \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{q}' e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_t - \mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{t'})} \quad (\text{B.1}) \\
& \times \sum_f \tilde{v}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q}) \tilde{v}_{\mathbf{r}_B}^*(\mathbf{q}') e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_B - \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}'_B)} \langle \varphi_i | e^{i\mathbf{q}' \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}'_B, t')} | \varphi_f \rangle \langle \varphi_f | e^{-i\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}_B, t)} | \varphi_i \rangle,
\end{aligned}$$

donde la suma sobre f indica la adición de las probabilidades para todos los estados cristalinos finales permitidos. Utilizando la relación de clausura $\sum_f |\varphi_f\rangle \langle \varphi_f| = \hat{\mathbf{1}}$, podemos definir el *kernel* de la Ec. (B.1) como:

$$F \equiv \langle \varphi_i | e^{i\mathbf{q}' \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}'_B, t')} e^{-i\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}_B, t)} | \varphi_i \rangle. \quad (\text{B.2})$$

Para derivar la probabilidad de transición $\mathbf{K}_i \rightarrow \mathbf{K}_f$ desde una muestra cristalina a temperatura T , usamos la distribución de Maxwell-Boltzmann, debido a que los estados iniciales del cristal son distinguibles y no interactuantes, lo que da origen a una función

F promediada:

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \langle \varphi_i | e^{i \mathbf{q}' \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}'_B, t')} e^{-i \mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}_B, t)} | \varphi_i \rangle}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}, \quad (\text{B.3})$$

donde $\beta = 1/k_B T$, con k_B la constante de Boltzmann, y ε_i es la autoenergía del estado cristalino inicial $|\varphi_i\rangle$. Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el Apéndice N de la Ref. [67], podemos escribir la Ec. (B.3) como:

$$\langle F \rangle = e^{-W_{\mathbf{r}'_B}(\mathbf{q}')} e^{-W_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q})} f(\mathbf{q}, \mathbf{q}'), \quad (\text{B.4})$$

con

$$W_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q}) = \frac{\langle [\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_B)]^2 \rangle}{2} \quad (\text{B.5})$$

la función de Debye-Waller. La dependencia en $\mathbf{r}_B$ indica que su valor cambia para las diferentes especies de la base cristalográfica (esto es, Li^+ y F^-), como para posiciones en el interior del cristal o en su superficie. En la Ec. (B.4), la función $f(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$, asociada al factor de correlación, se expresa como:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}, \mathbf{q}') &= \exp(\langle [\mathbf{q}' \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}'_B, t')] [\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}_B, t)] \rangle) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\langle [\mathbf{q}' \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}'_B, t')] [\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}_B, t)] \rangle)^n}{n!}, \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

donde el valor medio $\langle \hat{X} \rangle$ de cualquier operador $\hat{X}$ se define en forma similar a la Ec. (B.3). Incorporando la Ec. (B.4) en la Ec. (B.1) y utilizando la expansión dada por la Ec. (B.6), podemos expresar la probabilidad P-SIVR como una serie

$$\frac{dP^{(P-SIVR)}}{d\mathbf{K}_f} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dP^{(Pn-SIVR)}}{d\mathbf{K}_f}, \quad (\text{B.7})$$

con

$$\begin{aligned} \frac{dP^{(Pn-SIVR)}}{d\mathbf{K}_f} &= \sum_{\mathbf{r}_B, \mathbf{r}'_B} \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{q}' \int_0^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt' \frac{(\langle [\mathbf{q}' \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}'_B, t')] [\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{u}}_H(\mathbf{r}_B, t)] \rangle)^n}{n!} \\ &\quad \times A[b_t(\mathbf{q}, \mathbf{r}_B)] A[b_{t'}^*(\mathbf{q}', \mathbf{r}'_B)], \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

la probabilidad parcial correspondiente a la transición $\mathbf{K}_i \rightarrow \mathbf{K}_i$ involucrando el intercambio de n fonones. En la Ec. (B.8), la función $A[b]$ está definida por la Ec. (5.12)

y

$$b_t(\mathbf{q}, \mathbf{r}_B) = [J(t)]^{\frac{1}{2}} \tilde{v}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q}) \exp[-W_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q})] \times \exp \left[i \left(\varphi_t^{(P-SIVR)} - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_0 + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_t - \mathbf{r}_B) \right) \right]. \quad (\text{B.9})$$

Así, a orden cero obtenemos la expresión para la probabilidad de transición cuando hay cero intercambio neto de fonones (denominada P0-SIVR), la cual está asociada a la dispersión elástica:

$$\begin{aligned} \frac{dP^{(P0-SIVR)}}{d\mathbf{K}_f} &= \\ &= \left| \sum_{\mathbf{r}_B} \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) \int d\tilde{\mathbf{u}}_0 \int d\mathbf{q} \int_0^\infty dt \right. \\ &\quad \times [J(t)]^{\frac{1}{2}} \tilde{v}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q}) e^{-W_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q})} \exp \left[i \left(\varphi_t^{(P-SIVR)} - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_0 + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_t - \mathbf{r}_B) \right) \right] \left. \right|^2. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

El término siguiente de la serie, denominado P1-SIVR, corresponde a la probabilidad de transición cuando hay intercambio neto de un fonón (absorción o emisión) entre el proyectil y la superficie:

$$\begin{aligned} \frac{dP^{(P1-SIVR)}}{d\mathbf{K}_f} &= \\ &= \sum_{\mathbf{k}, l} \sum_{s=+,-} \frac{n_l^{(s)}}{\omega_l(\mathbf{k})} \left| \sum_{\mathbf{r}_B} \int d\mathbf{R}_0 f_i(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{P}_0 g_i(\mathbf{P}_0) \int d\tilde{\mathbf{u}}_0 \int d\mathbf{q} \int_0^\infty dt \right. \\ &\quad \times [J(t)]^{\frac{1}{2}} \exp \left[i \left(\varphi_t^{(P-SIVR)} - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_0 + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_t - \mathbf{r}_B) + s\omega_l(\mathbf{k})t \right) \right] \\ &\quad \times \tilde{v}_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q}) e^{-W_{\mathbf{r}_B}(\mathbf{q})} \left(\sqrt{\frac{m(\mathbf{r}_B)}{\omega_l(\mathbf{k})}} \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{r}_B}^{(l)}(\mathbf{k}) \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_B} \left. \right|^2, \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

donde $\omega_l(\mathbf{k})$ es la frecuencia del fonón en la rama l , $\boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{r}_B}^{(l)}(\mathbf{k})$ el vector de polarización, y $n_l^{(+)}(\mathbf{k}) \equiv n_l^{(T)}(\mathbf{k}) + 1$, $n_l^{(-)}(\mathbf{k}) \equiv n_l^{(T)}(\mathbf{k})$, con $n_l^{(T)}(\mathbf{k})$ la función de ocupación de Bose-Einstein a la temperatura T [67]:

$$n_l^{(T)}(\mathbf{k}) = \left[\frac{e^{\omega_l(\mathbf{k})t}}{k_B T} - 1 \right]^{-1}. \quad (\text{B.12})$$

Apéndice C

Teoría de funcional densidad (DFT)

La ecuación de Schrödinger para un sistema de N_{at} núcleos atómicos y N_e electrones se expresa como [127]:

$$\hat{H}\Psi_{tot}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) = E_{tot}\Psi_{tot}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}), \quad (\text{C.1})$$

donde Ψ_{tot} es la función de onda del sistema, dependiente de $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$, el vector que denota la posición $\mathbf{r}_i$ y la proyección de spin s_i del i -ésimo electrón, y de $\mathbf{R}_I$, la posición del I -ésimo ión. En la Ec. (C.1), E_{tot} es la energía total del sistema y $\hat{H}$ el hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{J=1}^{N_{at}} \frac{1}{M_J} \nabla_J^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_{at}} \sum_{J \neq I}^{N_{at}} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

donde Z_I y M_I denotan la carga y la masa, respectivamente, del I -ésimo ión. Dado que los núcleos son varios órdenes de magnitud más masivos que los electrones, podemos aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer [127], es decir, considerar que su posición permanece fija y que sólo varía la posición de los electrones. De esta manera, podemos desacoplar la función de onda de los núcleos $\Theta(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}})$ de la función de onda de los electrones $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e})$, en la cual las coordenadas de los iones $\{\mathbf{R}_I\}$ actúan como parámetros. La función de onda $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e})$ está sujeta al hamiltoniano electrónico:

$$\hat{h}_e \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = E_{tot} \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}), \quad (\text{C.3})$$

con

$$\hat{h}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}), \quad (\text{C.4})$$

donde

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (\text{C.5})$$

es el operador energía cinética,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{I=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{-Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{C.6})$$

tiene en cuenta el potencial externo que siente el electrón ubicado en $\mathbf{r}_j$ debido al núcleo que se encuentra en $\mathbf{R}_I$, y

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{C.7})$$

es el operador de repulsión electrón-electrón.

La formulación DFT plantea una forma alternativa de resolver la ecuación de Schrödinger para el problema electrónico dado por el hamiltoniano de la Ec. (C.4). DFT se basa en considerar a la densidad electrónica como variable fundamental, expresando los valores medios de los observables, como la energía, como funcionales de la misma. Esto es posible gracias a que los teoremas de Hohenberg-Kohn establecen una relación biunívoca entre la densidad electrónica del estado fundamental del sistema y la función de onda de dicho estado, y entre éstas y el potencial externo que sienten los electrones [125].

La densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ se obtiene a partir de la función de onda a través de la fórmula:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N_e \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e})|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N_e}. \quad (\text{C.8})$$

De esta manera, integrando sobre todas las coordenadas, tenemos

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e. \quad (\text{C.9})$$

El primer teorema de Hohenberg-Kohn determina que el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, al que está sometido un sistema de electrones interactuantes, está determinado, a menos de una constante, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Para demostrarlo razonemos por el absurdo, y supongamos que para un sistema de N_e electrones interactuantes tenemos

dos potenciales $V_{ext}(\mathbf{r})$ y $V'_{ext}(\mathbf{r})$ que difieren entre sí en más de una constante, pero tienen la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ para el estado fundamental. De esta manera, tenemos dos hamiltonianos distintos, $\hat{h}_e$ y $\hat{h}'_e$, con la misma energía E_0 en el estado fundamental, pero distintas funciones de onda ψ y ψ' . Tomemos a ψ' como función de prueba para el sistema descrito por el hamiltoniano $\hat{h}_e$ y apliquemos el principio variacional:

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \psi' | \hat{h}_e | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \hat{h}'_e | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{h}_e - \hat{h}'_e | \psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

con

$$\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{I=1}^{N_{at}} \frac{-Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}. \quad (\text{C.11})$$

Si tomando ahora a ψ como función de prueba para el sistema descrito por el hamiltoniano $\hat{h}'_e$, tenemos:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \psi | \hat{h}'_e | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{h}_e | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{h}'_e - \hat{h}_e | \psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Sumando la Ec. (C.10) a la Ec. (C.12) tenemos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (\text{C.13})$$

lo cual es una contradicción originada en el hecho de suponer que para una misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ correspondiente al estado fundamental se puedan tener dos potenciales externos $V_{ext}(\mathbf{r})$ distintos. Así, el primer teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que tanto N_e como $V_{ext}(\mathbf{r})$ pueden determinarse a través de $\rho(\mathbf{r})$, por lo que podemos escribir la energía del estado fundamental como una funcional de la densidad electrónica:

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (\text{C.14})$$

donde $F[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ es la llamada *funcional universal*, que es idéntica para todo sistema electrónico, e independiente del potencial $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ (y por ende, de $\rho(\mathbf{r})$).

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que para un sistema de N_e electrones

sometidos a un potencial externo $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$, la densidad del estado fundamental minimiza la energía del sistema, coincidiendo con la energía del estado fundamental. Para demostrarlo supongamos una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, que cumple $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e$. El primer teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ determina sus propios $V_{ext}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$, $\hat{h}_e$ y $\tilde{\psi}$. Utilizando el principio variacional:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi} | \hat{h}_e | \tilde{\psi} \rangle &= F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

De esta resultado concluimos que encontrar la función densidad para el sistema de N_e electrones que minimiza la energía del estado fundamental es equivalente a resolver la ecuación de Schrödinger.

La expresión dada por la Ec. (C.14) es sumamente difícil de calcular, en particular, el término cinético. Por tal motivo, W. Kohn y L. Sham idearon un método que permite sortear esta dificultad [125]. Para ello consideraron la energía cinética de un sistema de N_e electrones no interactuantes:

$$T_{NI}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle, \quad (\text{C.16})$$

con φ_i los orbitales del estado fundamental de cada electrón. La densidad de este sistema viene dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2, \quad (\text{C.17})$$

y cumple la misma condición que la establecida en la Ec. (C.9). Definiendo a la energía de intercambio y correlación como:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_{NI}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + U_H[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{C.18})$$

donde

$$U_H(\rho(\mathbf{r})) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{C.19})$$

es el llamado “potencial de Hartree”, podemos reescribir a la energía dada por la Ec.

(C.14) como

$$E_0 [\rho (\mathbf{r})] = T_{NI} [\rho (\mathbf{r})] + U_H [\rho (\mathbf{r})] + E_{XC} [\rho (\mathbf{r})] + \int V_{ext} [\rho (\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (\text{C.20})$$

La energía de intercambio y correlación E_{XC} no tiene una expresión exacta, y debe aproximarse. Las aproximaciones más comunes [127] son la aproximación de densidad local (LDA: *local density approximation*) y la aproximación de gradiente generalizada (GGA: *generalized gradient approximation*).

Si definimos el *potencial efectivo*

$$V_{eff} (\mathbf{r}) = V_{ne} (\mathbf{r}) + V_H (\rho (\mathbf{r})) + V_{XC} (\rho (\mathbf{r})), \quad (\text{C.21})$$

con

$$V_{XC} (\rho (\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho (\mathbf{r})}, \quad (\text{C.22})$$

llegamos a

$$\frac{\delta E_0 [\rho (\mathbf{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_{NI} [\rho (\mathbf{r})]}{\delta \rho} + V_{eff} (\mathbf{r}) \quad (\text{C.23})$$

que es precisamente la ecuación de Euler-Lagrange para un sistema de electrones no interactuantes sometidos a un potencial $V_{eff} (\mathbf{r})$ [125]. De esta manera, el método de Kohn y Sham nos permite pasar de un problema de electrones interactuantes –de muy difícil resolución– a un problema de electrones no interactuantes, con un potencial ficticio $V_{eff} (\mathbf{r})$ y la misma densidad electrónica $\rho (\mathbf{r})$ del problema original, siendo de fácil resolución si se aproxima convenientemente la energía de intercambio y correlación. Así, llegamos a la ecuación de Kohn-Sham para los orbitales φ_i :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] \varphi_i (\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i (\mathbf{r}) \quad (\text{C.24})$$

Debido a que el potencial tiene una dependencia funcional con la densidad electrónica, las ecuaciones de Kohn-Sham se deben resolver de manera auto consistente, iniciando con una densidad electrónica de prueba hasta que se logre la convergencia de la solución. Una vez convergida, el teorema de Hohenberg-Kohn nos garantiza que por medio de la densidad electrónica podemos obtener de manera unívoca la energía del estado fundamental dado por la Ec. (C.24)[125], que, dada la equivalencia establecida, coincide con la del sistema

descripto por el hamiltoniano de la Ec. (C.4).

Si el sistema de electrones descripto por la Ec. (C.24) está sometido a un potencial periódico, como los presentes en superficies cristalinas, tal que cumple

$$V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_B) = V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.25})$$

para todo vector $\mathbf{r}_B$ de la red de Bravais, entonces, de acuerdo a los teoremas de Bloch (Cap. 8 de la Ref. [67]), los orbitales satisfacen

$$\varphi_i^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_B) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_B} \varphi_i^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}). \quad (\text{C.26})$$

donde $\mathbf{k}$ es un vector perteneciente a la primer zona de Brillouin, definido por las condiciones de contorno de Born-Von Karman. Los orbitales $\varphi_i^{(\mathbf{k})}$, soluciones de la Ec. (C.25), admiten un desarrollo de Fourier en término de los vectores $\mathbf{G}$ de la red recíproca:

$$\varphi_i^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (\text{C.27})$$

Si bien la serie es infinita, las contribuciones de los términos con $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ grande son pequeños, por lo que la serie puede ser truncada para una determinada energía de corte E_{corte} , tal que:

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{corte}. \quad (\text{C.28})$$

Apéndice D

El método MCTDH

El método MCTDH [20, 60] parte de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para el proyectil atómico, considerado como una partícula:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, t) = i \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, t)}{\partial t}. \quad (\text{D.1})$$

La función de onda del proyectil, $\Psi(\mathbf{r}, t)$, se puede expresar como una suma de productos de Hartree de funciones de una única partícula dependientes del tiempo:

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, t) = \sum_{i_1=1}^{m_1} \sum_{i_2=1}^{m_2} \sum_{i_3=1}^{m_3} A_{i_1} A_{i_2} A_{i_3}(t) \prod_{k=1}^3 \phi_{i_k}^{(k)}(q_k, t), \quad (\text{D.2})$$

donde q_k es el k -ésimo modo, que en este caso es igual al k -ésimo grado de libertad del proyectil, y A_{i_1, i_2, i_3} son los coeficientes dependientes del tiempo de la expansión. A su vez, las funciones $\phi_{i_k}^{(k)}$ pueden desarrollarse en una base independiente del tiempo:

$$\phi_{i_k}^{(k)}(q_k, t) = \sum_{jk}^{N_k} a_{jk, i_k}^{(k)} \chi_{jk}^{(k)}(q_k). \quad (\text{D.3})$$

Dentro de este formalismo, las ecuaciones de movimiento, tanto para los orbitales como para los coeficientes de la expansión, se pueden obtener por medio del principio variacional de Dirac-Frenkel [126], lo que genera un conjunto de ecuaciones acopladas. La eficiencia del algoritmo MCTDH puede mejorarse desarrollando el potencial como una suma de funciones unidimensionales. De esta manera, el potencial tridimensional se puede aproximar

por medio del algoritmo POTFIT [119, 120] como

$$V_s \approx \sum_{i_1=1}^{m_1} \sum_{i_2=1}^{m_2} \sum_{i_3=1}^{m_3} C_{i_1, i_2, i_3} v_{i_1}(q_1) v_{i_2}(q_2) v_{i_3}(q_3), \quad (\text{D.4})$$

con v_{i_k} funciones unidimensionales conocidas como potenciales naturales y C_{i_1, i_2, i_3} los coeficientes de la expansión, que se calculan como el *overlaps* entre el potencial proyectil-superficie 3D y los potenciales naturales. Las probabilidades MCTDH que se muestran en este capítulo se obtuvieron utilizando el paquete MCTDH de Heidelberg [61]. En el Apéndice B (Tabla II) de la Ref. [98], se enumeran los parámetros utilizados en los cálculos.

Apéndice E

MCTDH: Dependencia con la función de onda inicial

Como en cualquier método de resolución numérica de la TDSE, en el método MCTDH la probabilidad de difracción se obtiene a partir del flujo de la función de onda reflejada en la superficie. Dado que dicho flujo depende de las condiciones de incidencia, en los cálculos MCTDH es fundamental conocer la forma de la función de onda inicial, $\Psi(\mathbf{R}, t_0)$, con $t_0 = 0$. Al igual que con el método SIVR, dentro del método MCTDH podemos considerar los efectos de colimación a través de las longitudes coherencia σ_y y σ_z que modulan la función de onda incidente:

$$\Psi(\mathbf{R}, 0) \propto \exp\left[\frac{(Z - Z_0)^2}{\sigma_z^2}\right] \exp\left[\frac{(Y - Y_0)^2}{\sigma_y^2}\right] e^{i\mathbf{K}_i \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)}, \quad (\text{E.1})$$

donde $\mathbf{R}_0 = (X_0, Y_0, Z_0)$ es la posición media del proyectil al tiempo $t_0 = 0$ y $\mathbf{K}_i$ es el momento inicial del proyectil.

Teniendo en cuenta que la longitud de coherencia transversal aumenta cuando disminuye el ancho del colimador [Ec. (3.5)], para el caso de colimación *perfecta* del haz incidente, $\sigma_y \rightarrow +\infty$, es decir, estamos en presencia de coherencia total, y la función de onda inicial se expresa como

$$\Psi(\mathbf{R}, 0) \propto \exp\left[\frac{(Z - Z_0)^2}{\sigma_z^2}\right] e^{i\mathbf{K}_i \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)}. \quad (\text{E.2})$$

A diferencia del caso con longitud de coherencia finita, en el que los picos de Bragg tienen un ancho característico, aquí son deltas de Dirac perfectas. Esto es así debido a que el

proyector tiene un momento inicial paralelo al plano de la superficie perfectamente definido e incide sobre un cristal periódico infinito, lo que se asocia la condición de coherencia total.

En nuestro estudio, determinamos la dispersión transversal σ_y de la onda incidente en función del número de canales coherentemente iluminados, tal como es dado por la Ec. (3.11). En la Fig. E.1 mostramos los espectros azimutales obtenidos por con el método MCTDH para ^4He incidiendo con $E = 1.25$ keV y $E_\perp = 0.5$ eV sobre LiF(001) a lo largo del canal $\langle 110 \rangle$, comparando los casos de longitud de coherencia transversal finita [Ec. (E.1)] para distintos valores de N con la distribución para $N = +\infty$ [Ec. (E.2)], correspondiente al caso de coherencia total. Vemos como para $N = 1$ tenemos interferencia intracanal pura, que actúa como envolvente de las intensidades de los picos de Bragg dados por las funciones delta de Dirac, las cuales corresponden a $N = +\infty$. Para $N = 2$, en cambio, se observa la combinación de las interferencias intra e intercanal, mostrando los picos un ancho distinto de cero. Sin embargo, aun en el caso de coherencia transversal finita, las intensidades de los picos de Bragg coinciden con las del caso de coherencia total. Es apreciable también como conforme disminuye la longitud de coherencia transversal, aumenta el ancho de los picos. Sin embargo, para $N = 0.5$ las intensidades de algunos de los picos no se corresponden con las correspondientes al caso de coherencia completa, en concordancia con lo analizado en el Cap. 3.

Además, en la Fig. E.1 hemos incluido lo que en adelante llamaremos simulaciones MCTDH Gaussianizadas (*Gaussianized MCTDH*). Estos resultados se obtienen a partir de la convolución de la probabilidad MCTDH de coherencia total, que, para un orden de Bragg dado, es descripta como una función delta, con una función gaussiana con desviación estándar σ_G , de modo que el área de la función gaussiana reproduce la altura del pico de Bragg para $N = +\infty$ correspondiente. En la gaussianización utilizada en la Fig. E.1, el ancho de las funciones gaussianas se eligió para que coincidiera con el de los correspondientes espectros MCTDH de coherencia finita. Pero, en términos generales, este ancho se puede elegir para tener en cuenta la resolución experimental o para igualar el ancho de los picos obtenidos dentro de la aproximación SIVR. En este punto, también es importante mencionar que, para hacer una comparación significativa, la distribución Gaussianizada-MCTDH debe normalizarse a uno de los picos del espectro con el que queremos comparar; por ejemplo, en la Fig. E.1, el pico central se normalizó al del espectro MCTDH para $N = 2$. Utilizando este procedimiento, la curva gaussianizada para $N = 2$

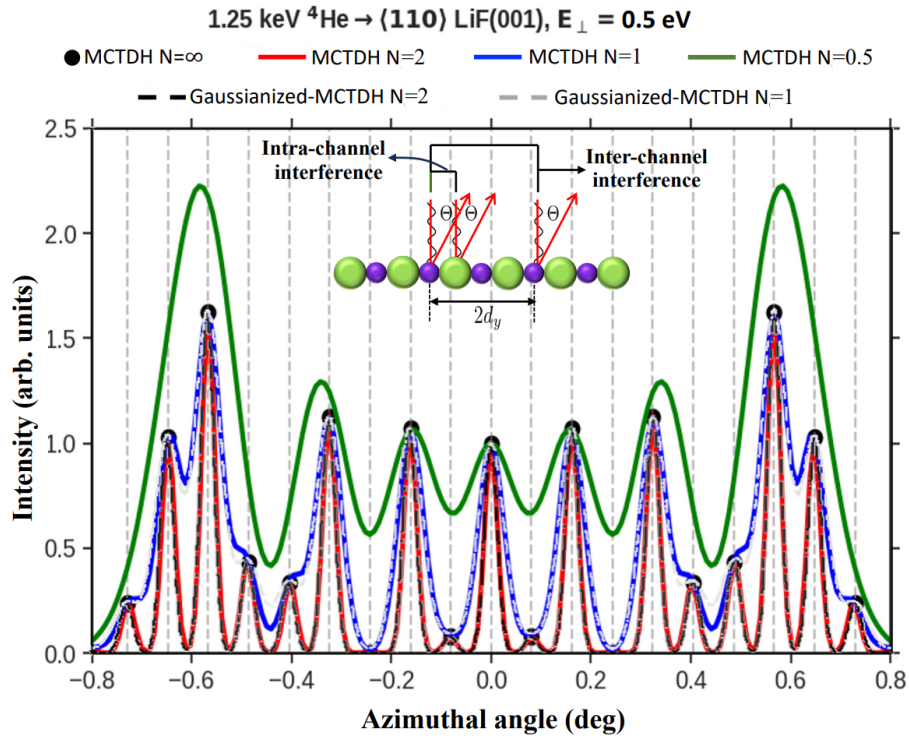


Figura E.1: Espectros MCTDH, en función del ángulo azimutal φ_f , para diferentes funciones de onda iniciales: las líneas continuas corresponden a los resultados MCTDH considerando una longitud de coherencia transversal finita [Ec. (E.1)], donde N denota el número de canales iluminados coherentemente, como lo indica la Ec. (3.11), mientras que los círculos negros corresponden a los resultados MCTDH para $N = +\infty$ [Ec. (E.2)]. Las líneas discontinuas representan los espectros obtenidos a través del método Gaussianizado-MCTDH. Las líneas verticales discontinuas indican las posiciones de los picos de Bragg. Figura tomada de la Ref. [98]

concuera perfectamente con la obtenida a través del método MCTDH considerando coherencia finita. También se encuentra una concordancia similar para $N = 1$, pero para $N = 0.5$, la distribución gaussianizada subestima ligeramente la intensidad de los picos externos del espectro MCTDH de coherencia finita. Este hecho podría estar asociado con la influencia del efecto de *spot-beam* que discutimos en el Cap. 3.

Bibliografía

- [1] C. Davisson y C. H. Kunsman, *Phys. Rev.* **22**, 242 (1923).
- [2] R. K. Gehrenbeck, *Physics Today* **31**, 34 (1978).
- [3] L. de Broglie, *Comp. Rend* **183**, 447 (1926).
- [4] C. Davisson y L. H. Germer, *Nature* **119**, 558 (1927).
- [5] G. Thompson y A. Reid, *Nature* **119**, 890 (1927).
- [6] H. Rauch, W. Treimer y U. Bonse, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 369 (1974).
- [7] D. W. Keith *et. al*, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2693 (1991).
- [8] M. Arndt *et. al*, *Nature* **401**, 680 (1999).
- [9] A. Schüller, S. Wethekam y H. Winter, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 016103 (2007).
- [10] P. Rousseau, H. Khemliche, AG Borisov, y P. Roncin, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 016104 (2007).
- [11] H. Winter y A. Schüller, *Prog. Surf. Sci.*, **86**, 169 (2011).
- [12] P. Roncin, y M. Debiossac, *Phys. Rev. B* **96**, 035415 (2017).
- [13] P. Roncin, y M. Debiossac, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **427**, 100 (2018).
- [14] M. Debiossac y P. Roncin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **382**, 36 (2016).
- [15] A. Schüller *et. al*, *Surf. Sci.* **606**, 161 (2012).
- [16] R. Vidal *et. al*, *Surf. Sci.* **690**, 121482 (2019).
- [17] D. Farias y K. H. Rieder, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1575 (1998).
- [18] H. Khemliche *et. al*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 151901 (2009).

- [19] M. Debiossac *et. al*, *Phys. Rev. B* **90**, 155308 (2014).
- [20] M. H. Beck *et. al*, *Phys. Rep.* **324**, 1 (2000).
- [21] M. Debiossac *et. al*, *Phys. Rev. B* **94**, 205403 (2016).
- [22] M. del Cueto *et. al*, *Phys. Rev. B* **93**, 060301 (2016).
- [23] A. Al Taleb *et. al*, *Phys. Rev. B* **95**, 075414 (2017).
- [24] M. C. Schram *et. al*, *Phys. Rev. B* **98**, 022137 (2018).
- [25] N. Bundaleski *et. al*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 177601 (2008).
- [26] J. Seifert y H. Winter, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 065503 (2012).
- [27] G. A. Bocan *et. al*, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 096101 (2020).
- [28] G. A. Bocan *et. al*, *Phys. Rev. B.* **104**, 235401 (2021).
- [29] M. Busch *et. al*, *Surf. Sci.* **603**, L23 (2009).
- [30] A. Schüller *et. al*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017602 (2009).
- [31] A. Schüller *et. al*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 097602 (2008).
- [32] J. Seifert *et. al*, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 137601 (2013).
- [33] A. Zugarramurdi *et. al*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 101902 (2015).
- [34] A. Momeni *et. al*, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 908 (2018).
- [35] M. Debiossac *et. al*, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 4564 (2020).
- [36] F. Ito *et. al*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 19744 (2016).
- [37] M. del Cueto *et. al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 16317 (2017).
- [38] M. Debiossac *et. al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 7615 (2021).
- [39] E. Meyer *et. al*, *J. Microsc.* **152**, 269 (1988).
- [40] T. Prohaska *et. al*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **349**, 190 (1994).
- [41] M. Debiossac *et. al*, Grazing incidence fast atom diffraction, similarities and differences with thermal energy atom scattering (TEAS), *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2020).
- [42] J. Seifert *et. al*, *Phys. Rev. B* **93**, 205417 (2016).

- [43] A. Schüller *et. al*, *Phys. Rev. A* **82**, 062902 (2010).
- [44] A. Schüller *et. al*, *Phys. Rev. A* **80**, 062903 (2009).
- [45] M. Busch *et. al*, *Phys. Rev. B* **86**, 241402 (R) (2012).
- [46] P. Atkinson *et. al*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 021602 (2014).
- [47] M. Busch *et. al*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 051603 (2014).
- [48] A. Schüller *et. al*, *Phys. Rev. B* **79**, 235425 (2009).
- [49] G. A. Bocan, J. D. Fuhr y M. S. Gravielle, *Phys. Rev. A* **94**, 022711 (2016).
- [50] G. A. Bocan y M. S. Gravielle, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **421**, 1 (2018).
- [51] M del Cueto, *et. al*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **476**, 1 (2020).
- [52] M. S. Gravielle, *et. al*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267**, 610 (2009).
- [53] A. Muzas *et. al*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **382**, 49 (2016).
- [54] M. S. Gravielle y J. E. Miraglia, *Phys. Rev. A* **78**, 022901 (2008).
- [55] M. S. Gravielle y J. E. Miraglia, *Phys. Rev. A* **90**, 052718 (2014).
- [56] W. H. Miller, *J. Chem. Phys. A* **105**, 2942 (2001).
- [57] D. Farías *et. al*, *J. Chem. Phys. Lett.* **390**, 250 (2004).
- [58] M. F. Herman, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 445 (1997).
- [59] S. Zhang *et. al*, *J. Chem. Phys.* **119**, 11058 (2003).
- [60] H. D. Meyer y G. A. Worth, *Theor. Chem. Acc.* **390**, 250 (2004).
- [61] G.A. Worth, M.H. Beck, A. Jäckle y H.D Meyer, Version 8.4 (2007). Ver: `mctdh.uni-hd.de`, Universidad de Heidelberg, Alemania.
- [62] H. F. Busnengo, *et. al*, *J. Chem. Phys.* **112**, 7641 (2000).
- [63] D.P. Dewangan y J. Eichler, *Phys. Rep.* **247**, 59 (1994).
- [64] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloë, *Quantum Mechanics* (Willey-VCH, Paris, 2011).
- [65] M. S. Gravielle y J. E. Miraglia, *Phys. Rev. A* **92**, 062709 (2015).

- [66] A. Schüller, S. Wethekam, D. Blauth, H. Winter, F. Aigner, N. Simonović, B. Solleder, J. Burgdörfer y L. Wirtz. *Phys. Rev. A.* **82**, 062902 (2010).
- [67] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt, U.S.A., 1976).
- [68] M. Minniti *et. al*, *J. Phys.: Condens Matter* **24**, 354002 (2012).
- [69] J. Seifert *et. al*, *Phys. Rev. B* **82**, 035436 (2010).
- [70] J. Seifert, J. Lienemann, A. Schüller y H. Winter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **350**, 99 (2015).
- [71] J. E. Miraglia y M. S. Gravielle, *Phys. Rev. A.* **95**, 022710 (2017).
- [72] R. K. Gupta, *Phys. Rev. B.* **12**, 4452 (1975).
- [73] M. S. Gravielle y J. E. Miraglia, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **382**, 42 (2016).
- [74] M. S. Gravielle *et. al*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **269**, 1208 (2011).
- [75] F. Aigner *et. al*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 253201 (2008).
- [76] J. R. Manson, H. Khemliche y P. Roncin *Phys. Rev. B* **78**, 155408 (2008).
- [77] P. Pan, M. Debiossac y P. Roncin, *Phys. Rev. B* **104**, 165415 (2021).
- [78] P. Pan, M. Debiossac y P. Roncin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 12319 (2022).
- [79] P. Pan *et. al*, *Phys. Rev. B* **108**, 035413 (2023).
- [80] M. Debiossac *et. al*, *Appl. Surf. Sci.* **391**, 53 (2017).
- [81] C. Díaz y M. S. Gravielle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 15628 (2022).
- [82] C. S. Adams, M. Siegel y J. Mlynek, *Phys. Rep.* **240**, 143 (1994).
- [83] L. Frisco, J. E. Miraglia y M. S. Gravielle, *J. Phys.: Condens Matter* **30**, 405001 (2018).
- [84] M. S. Gravielle, J. E. Miraglia y L. Frisco, *Atoms* **6**, 64 (2018).
- [85] C. A. R. Rubiano, G. A. Bocan, M. S. Gravielle, N. Bundalesky, H. Khemliche y P. Roncin. *Phys. Rev. A.* **87**, 012903 (2013).

- [86] M. S. Gravielle, J. E. Miraglia, y G. A. Bocan, *State of the Art Reviews on Energetic Ion-Atom and Ion-Molecule Collisions* (World Scientific Publishing, Singapore, 2019), Vol. 2, Chap. 7.
- [87] A. Tonomura, *Progress in Optics 23* (North-Holland, Amsterdam, 1986), p. 183.
- [88] I. Fabre, F. Navarrete, L. Sarkadi, y R. O. Barrachina, *J. Phys.: Conf. Ser.* **635**, 042003 (2015).
- [89] P. Rousseau *et. al* *Phys.: Conf. Ser.* **133**, 012013 (2008).
- [90] C. Keller, J. Schmiedmayer, y A. Zeilinger, *Opt. Commun.* **179**, 129 (2000).
- [91] A. Schüller, H. Winter, M. S. Gravielle, J. M. Puneda y J. E. Miraglia. *Phys. Rev. A.* **80**, 062903 (2009).
- [92] M. S. Gravielle, *J. Phys. Conf. Ser.*, 583:012027, (2015).
- [93] M. S. Gravielle, *J. Phys.; Conf. Ser* **875**, 012006 (2017).
- [94] L. Frisco y M. S. Gravielle, *Phys. Rev. A.* **100**, 062703 (2019).
- [95] L. Frisco y M. S. Gravielle, *Phys. Rev. A.* **102**, 062821 (2020).
- [96] L. Frisco y M. S. Gravielle, *Phys. Rev. A.* **106**, 062813 (2022).
- [97] L. Frisco y M. S. Gravielle, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* **540**, 1 (2023).
- [98] A. S. Muzas, L. Frisco, G. A. Bocan, C. Díaz y M. S. Gravielle, *Phys. Rev. A.* **109**, 042823 (2024).
- [99] A. Schüller y H. Winter *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* **267**, 628 (2009).
- [100] J. V. Van Vleck, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **14**, 172 (1928).
- [101] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **53**, 3578 (1970).
- [102] M. S. Gravielle, J. E. Miraglia, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* **269**, 1208 (2011).
- [103] R. P. Feynman. *Rev. Mod. Phys.* **20**, 367 (1948).
- [104] H. Goldstein, C. Poole y J. Safko, *Classical Mechanics* (Adison-Wesley, Third Edition).
- [105] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **56**, 3548 (1972).

- [106] H. Kreek y R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **61**, 3308 (1974).
- [107] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **94**, 2723 (1991).
- [108] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **95**, 9428 (1991).
- [109] M. F. Herman, *J. Chem. Phys.* **85**, 2069 (1986).
- [110] M. F. Herman y E. Kluk *Chem. Phys.* **91**, 27 (1984).
- [111] E. Kluk *et. al*, *J. Chem. Phys.* **84**, 326 (1986).
- [112] K. G. Kay, *J. Chem. Phys.* **100**, 4432 (1994).
- [113] X. Sun y W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **108**, 8870 (1998).
- [114] J. Perdew *et. al* *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [115] P. Giannozzi *et. al*, *J. Phys.: Condens Matter* **21**, 395502 (2009).
- [116] G. Kreese, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [117] He.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, F.pbe-spnkjpaw_psl.1.0.0.UPF y Li.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF. www.quantum-espresso.org (2014).
- [118] J. Vogt y H. Weiss, *Prog. Surf. Sci.*, **501**, 203 (2002).
- [119] A. Jäckle y H. D. Myer *J. Chem. Phys.* **104**, 7974 (1996).
- [120] A. Jäckle y H. D. Myer *J. Chem. Phys.* **109**, 3772 (1998).
- [121] M. Debiossac *et. al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 30966 (2023).
- [122] J. Wormald, *Métodos de difracción* (Reverté, 1978)
- [123] M. S. Gravielle, J. E. Miraglia y G. A. Bocan *State-of-the-Art Reviews on Energetic Ion-Atom and Ion-Molecule Collisions*, Vol. 2. ISBN: 978-981-121-160-7 (hardcover); ISBN: 978-981-121-162-1 (ebook). (World Scientific Publishing, 2019)
- [124] M. Born y E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford, 1986).
- [125] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [126] C. Lubich, *From Quantum to Classical Molecular Dynamics: Reduced Models and*

Numerical Analysis (Zurich Lectures in Advanced Mathematics. European Mathematical Society, 2008).

- [127] J. Kohanoff y N.I. Gidopoulos, *Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2003).
- [128] B. C Hall, *Quantum Theory for Mathematicians* (Springer, New York, 2013).
- [129] David S. Sholl y Janice A. Steckel, *Density Functional Theory* (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009).

