

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

Facultad de Ingeniería Química

Instituto de Física del Litoral



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Física

**INTERCAMBIO DE CARGA Y EMISION
ELECTRONICA EN LA COLISION DE IONES CON
SUPERFICIES CARBONADAS**

Ing. Vanessa Quintero

Director: Dr. Fernando Bonetto

Co-directora: Dr. Edith Goldberg

Laboratorio de Superficies e Interfaces

Instituto de Física del Litoral

2019

Este trabajo está dedicado a mi familia

Índice

Resumen	xii
Abstract.....	xv
Introducción general.....	1
1. Capítulo 1: Transferencia de carga en colisiones. Técnicas experimentales utilizadas..	4
1.1 Transferencia de carga en colisiones.....	4
1.1.1. Mecanismo de transferencia de carga.....	5
1.1.1.1. Mecanismo de transición resonante.....	6
1.1.1.2. Procesos de transición Auger.....	7
1.1.1.3. Procesos que involucran estados excitados del proyectil.....	8
1.1.1.4. Procesos que involucran estados internos del sólido.....	9
1.2. Dispersión de iones de baja energía (LEIS).....	10
1.2.1. Fundamentos de LEIS.....	11
1.2.1.1. Modelo de colisión binaria.....	12
1.2.1.2. Conos de sombra y de bloqueo.....	14
1.2.1.3. Sección de eficaz diferencial de scattering en LEIS.....	16
1.3. Otras técnicas de caracterización superficial utilizadas.....	17
1.3.1. Espectroscopia Auger.....	18
1.3.2. Difracción de electrones de baja energía (LEED).....	19
2. Capítulo II: Equipo y métodos experimental. Enfoque teórico.....	22
2.1. Equipo experimental.....	22
2.1.1. Componentes del equipo	23
2.1.1.1. Cámara de UHV. Tubos de vuelo y manipulador.....	24
2.1.1.2. Generación, filtrado y enfoque del haz de iones.....	27
2.1.1.3. Detección por tiempo de vuelo. Adquisición de datos.....	29
2.1.2. Descripción de un experimento de LEIS. Espectros por tiempo de vuelo.	31
2.1.3. Espectros de un experimento de LEIS.....	32
2.2. Método experimental	36
2.2.1. Crecimiento y diseño de las muestras utilizadas.....	37
2.2.1.1. Evaporación de C ₆₀	37

2.2.2. Experimentos de intercambio de carga.....	39
2.2.2.1. Determinación de la fracción de iones.....	41
2.3. Enfoque teórico.....	43
2.3.1. Calculo de las fracciones de carga.....	47
2.3.2. Tiempos característicos en un proceso dinámico de transf. de carga.....	49
3. Capítulo 3: Estudio del proceso de transferencia de carga: H^+ colisionando con una superficie de Cu(111).....	52
3.1. Introducción.....	52
3.2. Resultados y discusión.....	53
3.2.1. Resultados experimentales.....	53
3.3. Resultados teóricos	56
3.3.1. Análisis del de la estructura de banda y densidad de estados.....	56
3.3.2. Análisis del acoplamiento átomo - átomo.....	60
3.3.3. Análisis de anchos de nivel del proyectil.....	62
3.3.4. Análisis de los tiempo característicos.....	63
3.3.5. Cálculo de fracción de iones: detalles y análisis.....	66
3.3.6. Comparación entre resultados teóricos y experimentales.....	71
4. Capítulo 4: Estudio del proceso de transferencia de carga en la dispersión de H^+ por una tricapa de C_{60} crecida sobre Cu(111).....	83
4.1. Introducción	83
4.1.1. Molécula de C_{60} : características estructurales.....	84
4.1.2. Estructura de bandas de la fullerita.....	87
4.2. Resultados experimentales.....	87
4.2.1. Evaluación de daño por irradiación iónica.....	87
4.2.2. Fracciones de carga final de H^+ dispersado por una tricapa de C_{60}	89
4.2.3. Determinación experimental de la densidad de estados.....	91
4.3. Resultados teóricos.....	93
4.3.1. Análisis de la estructura de banda y densidad de estados.....	93
4.3.2. Estructura de bandas de C_{60}	96
4.3.3. Análisis de acoplamiento átomo-átomo.....	98
4.3.4. Análisis de los anchos de nivel	99

4.3.5. Análisis comparativo de los tiempos característicos para la colisión de protones con ambas superficies carbonadas: tricapa de C ₆₀ y HOPG...	101
4.3.6. Cálculo de las fracciones de iones: detalles y análisis.....	107
4.3.7. Comparación entre los resultados teóricos y experimentales.....	108
5. Capítulo 5 : Estudio del proceso de transferencia de carga en la dispersión de H ⁺ por una monocapa de C ₆₀ crecida sobre Cu(111).....	111
5.1. Introducción.....	111
5.2. Resultados experimentales.....	112
5.2.1. Desorción térmica y formación de la monocapa de C ₆₀ sobre Cu(111).	113
5.2.2. Fracciones de carga de H ⁺ dispersado por una monocapa de C ₆₀	113
5.2.3. Determinación experimental de la densidad de estados.....	115
5.3. Resultados teóricos.....	116
5.3.1. Densidad de estados.....	116
5.3.2. Estructura de banda de la monocapa de C ₆₀	119
5.3.3. Análisis de acoplamiento átomo-átomo.....	120
5.3.4. Análisis de los anchos de nivel.....	121
5.3.5. Análisis de los tiempos característicos para la colisión de protones con la monocapa de C ₆₀ /Cu(111).....	122
5.3.6. Calculo de fracción de iones: detalles y análisis.....	124
5.3.7. Comparación entre los resultados teóricos y experimentales.....	125
6. Conclusiones.....	129
7. Apéndice	134
8. Bibliografía.....	142

Resumen

Se analiza desde el punto de vista experimental y teórico la formación de iones positivos y negativos durante el proceso de intercambio de carga en colisiones de protones (H^+) con un sustrato metálico de Cu (111) y con diferentes espesores de recubrimientos de C_{60} depositados sobre Cu(111). Por el lado experimental, se utilizó la técnica de caracterización superficial LEIS (*Low Energy Ion Scattering*) para determinar el estado de carga de los proyectiles luego de la colisión de los mismos sobre estas superficies -blanco. Las mediciones se realizaron en condición de *backscattering* (es decir ángulos de dispersión mayores de 90°), para un ángulo de dispersión fijo de 135° . Se analizó un amplio rango de energías de entrada del proyectil, entre 2 y 8 keV y se estudiaron dos geometrías diferentes de colisión: para ángulos de entrada/salida $45^\circ/90^\circ$ y $67.5^\circ/67.5^\circ$ medidos con respecto a la superficie- blanco. Específicamente para el sistema H/Cu(111), en la configuración $45^\circ/90^\circ$, se analizó la dependencia con la orientación azimutal del sustrato, no obteniéndose diferencias significativas tanto en las magnitudes como en las dependencias generales de las fracciones de carga finales con la energía de incidencia.

Con el propósito de profundizar en el entendimiento de los ingredientes físicos que determinan el estado final de carga de los proyectiles luego de colisionar con las superficies descritas, se realizaron cálculos teóricos aplicando un formalismo mecánico cuántico basado en primeros principios para describir las fracciones de carga finales en los sistemas analizados. El modelo teórico, centrado en el Hamiltoniano de Anderson, introduce el cálculo del término de acoplamiento entre los estados del sólido y los del átomo a partir de las propiedades extendidas y localizadas del sólido descritas por su matriz densidad, y los acoplamientos atómicos entre el átomo proyectil y cada átomo de la superficie capaz de interactuar con él. En este modelo se contempla también el tratamiento perturbativo hasta un segundo orden de la repulsión electrónica en el estado del proyectil. De esta forma los tres estados de carga del proyectil (positivo, negativo y neutro) son calculados teniendo en cuenta la correlación electrónica. Una limitación del cálculo de las fracciones de carga reside en que en el mismo se considera una trayectoria del proyectil perpendicular a la superficie. De aquí surge la elección de las dos configuraciones geométricas experimentales descritas arriba.

Particularmente para el sistema H/Cu(111), de la comparación directa de los resultados experimentales obtenidos para ambas configuraciones geométricas, se observa una dependencia con la energía muy sensible a los ángulos de entrada/salida, aun cuando las magnitudes de las fracciones de carga no se alteran sustancialmente. Las fracciones de iones negativos exceden a las de iones positivos en prácticamente todo el rango de energía, para cualquiera de las geometrías estudiadas, causando de este modo que la dependencia de la fracción total de iones con la energía de entrada sea fundamentalmente determinada por la fracción de iones negativos. Los resultados del cálculo dinámico de las fracciones de carga de H^+ dispersado por la superficie de Cu(111) muestran una dependencia no monótona con la energía de entrada y describen relativamente bien los resultados experimentales, especialmente las fracciones de iones negativos para la geometría de colisión especular. El comportamiento oscilatorio predicho por la teoría en el rango de bajas energías es una clara evidencia de la influencia del estado superficial localizado inmerso en el L-Gap presente en la superficie de Cu(111). Las diferencias importantes entre las mediciones y la teoría; y el análisis de tiempos característicos indican que la trayectoria de entrada del proyectil juega un papel preponderante en el problema de transferencia de carga en este sistema.

Respecto a los experimentos de transferencia de carga en colisiones de baja energía del H^+ con un recubrimiento grueso (3 monocapas) de C_{60} /Cu(111) se encontró que el porcentaje de iones totales retro-dispersados aumenta con la energía de incidencia y, contrariamente a lo que ocurre en el sistema H/Cu(111), la fracción de iones positivos es mayor que la de negativos en prácticamente todo el rango de energía estudiado. Tanto las magnitudes de las fracciones de carga como su dependencia con la energía son muy similares a las obtenidas en la dispersión de protones por HOPG, sistema previamente estudiado en nuestro grupo. Los cálculos teóricos de la fracción de iones sobre el recubrimiento grueso de C_{60} muestran un buen acuerdo con el experimento tanto para el caso de $45^\circ/90^\circ$ como para el de geometría especular. El análisis de los tiempos característicos indican claramente que existe una “pérdida de memoria” del estado de carga del proyectil para distancias pequeñas proyectil-superficie blanco que conduce a que el estado de carga final del proyectil se defina en la trayectoria de salida. De este modo se explica el mejor acuerdo entre resultados teóricos y experimentales para la geometría $45^\circ/90^\circ$. El buen acuerdo general teoría-experimento y las

similitudes con el sistema H/HOPG, permiten concluir sobre la escasa o nula influencia del sustrato en este sistema.

Relativo al estudio experimental análogo realizado en protones dispersados por una monocapa de C_{60} depositado sobre Cu(111), se obtuvo que: i) las fracciones positivas y negativas son similares en magnitud en todo el rango de energías estudiado, ii) cierta dependencia con la geometría experimental estudiada y iii) no existe una dependencia monótona definida con la energía de incidencia. Estos resultados podrían ser interpretados experimentalmente como ‘intermedios’ respecto de los dos sistemas previamente descritos. Comparando estos resultados con los calculados, las tendencias son descriptas satisfactoriamente, especialmente para la geometría $45^\circ/90^\circ$, pero no así la relación entre las magnitudes de las fracciones de iones negativos y positivos en todo el rango de energías analizadas. Resulta evidente que la interacción C_{60} -Cu(111) juega un rol significativo en este caso, y la misma debe ser descripta con mayor precisión para explicar adecuadamente los resultados experimentales obtenidos. En lo relacionado a nuestro cálculo, resulta menester considerar otros átomos dispersores de la molécula de C_{60} ya que se espera que los mismos contribuyan de manera distinta al intercambio de carga con el proyectil, dada las diferencias en las densidades de estado local encontradas.

TRABAJOS PUBLICADOS

- Quintero Riascos, Vanessa; Tacca, Marcos; Vidal, Ricardo; Gonzalez, Cesar; Goldberg, Edith; Bonetto, Fernando. *Band Structure effects on the Charge exchange processes in H^+ colliding with a Cu(111) surface*. J. Phys. Chem. C 2018, 122, 28192-28203.(2018)
- Bonetto, F; Vidal, R; Quintero, V; Bonin, C; y Ferrón, J. *Growth, thermal desorption and ion bombardment damage in C_{60} films deposited on Cu(111)*. J. Phys. Commun. 1 045004: 1-12. (2017)
- Bonetto, F; Vidal, R; Quintero, V; Bonin, C; y Ferrón, J. *Crecimiento, desorción térmica y daño por bombardeo iónico en films de C_{60} depositados sobre Cu(111)*; Anales AFA, Argentina. 27.2: 67-72. (2016)

Abstract

The formation of positive and negative ions during the charge exchange process in proton collisions with a metal surface of Cu(111) and different C₆₀ films (different thickness) deposited on Cu(111) is experimentally and theoretically analyzed. On the experimental side, the LEIS (Low Energy Ion Scattering) surface characterization technique was used to determine the charge state of the projectiles after the collision with these target surfaces. Measurements were performed in backscattering conditions (ie scattering angles greater than 90°), for a fixed dispersion angle of 135°. A wide range of projectile incident energies was analyzed, between 2 and 8 keV, and two different collision geometries were studied: 45°/90° and 67.5°/67.5° incoming/exit angles measured with respect to the target surface. Specifically, for the H⁺/Cu(111) system in the 45°/90° configuration, the dependence with the azimuthal orientation of the surface was analyzed, with no significant differences found in both, magnitudes and general dependence of the final charge fractions with the incident energy.

To gain in the understanding of the physical processes that determine the final charge state of the projectiles after colliding with the surfaces described, theoretical calculations were performed by applying a first-principles based quantum mechanical formalism. The theoretical model, centered on Anderson's Hamiltonian, introduces the calculation of the coupling terms between the states of the solid and those of the atom by including the extended and localized properties of the solid described by its density matrix, and the atomic couplings between the atom projectile and each atom of the surface able to couple with it. In our model, the electronic repulsion in the projectile is treated within a perturbation theory framework, up to a second order. The three possible charge states of the projectile (positive, negative and neutral) are calculated including electronic correlation. An important constraint of our calculation is the normal scattering assumption, i.e, perpendicular trajectories relative to the target surface in the entrance and exit paths of the projectile. The choice of the two experimental geometric configurations described above and the scattering angle are directly linked to this constraint.

Particularly for the H⁺/Cu(111) system, from the direct comparison of the experimental results obtained for both geometrical configurations, a dependence with the

energy very sensitive to the ingoing/exit angles is observed, even when the magnitudes of the charge fractions are not substantially altered. The fractions of negative ions exceed that of positive ions in practically the whole energy range analyzed, for any of the studied geometries; causing in this way that the dependence of the total fraction of ions with the incident energy to be fundamentally determined by the negative ion fraction. The results of the dynamic calculation of the H^+ charge fractions scattered over the surface of Cu(111) show a non-monotonic dependence with the incident energy. A reasonably good description of the experimental results is achieved, especially for the negative ion fractions in the specular geometry configuration. The oscillatory behavior predicted by the theory in the low energy range is a clear evidence of the influence on the process of the localized surface state immersed in the L-Gap present on the Cu(111) surface. The important differences between the measurements and the theoretical results plus the analysis of characteristic times in the collision indicate that the projectile entrance path plays a preponderant role in the studied problem.

Regarding the charge transfer experiments in low energy collisions of H^+ with a thick coating (3 monolayers) of C_{60} on Cu(111), it was found that the percentage of backscattered total ions increases with the energy of incidence and, contrary to what happens in the $H^+/Cu(111)$ system, the fraction of positive ions is greater than that of negatives in practically the entire range of energy studied. Both, the magnitudes of the charge fractions and their dependence on energy, are very similar to those obtained in the dispersion of protons by HOPG, a system previously studied by our group. The theoretical calculations of the ion fraction on C_{60} three-layer show a good agreement with the experiment for both, the $45^\circ/90^\circ$ and $67.5^\circ/67.5^\circ$ geometries. The analysis of collisional characteristic times clearly indicate that there is a "memory loss" of the projectile charge state for small projectile-surface distances that leads to the final charge state of the projectile defined in the exit part of the projectile trajectory. In this way, the best agreement between theoretical and experimental results for the $45^\circ/90^\circ$ geometry is clearly explained. The good general agreement between theoretical and experimental results plus many similarities with the H/HOPG system allow us to conclude on the little or no influence at all of the substrate (Cu(111)) in this system.

Regarding the analogous experimental study carried out on protons dispersed by a monolayer of C_{60} deposited on Cu(111), it was obtained that: i) the positive and negative

fractions are similar in magnitude throughout the range of energies studied, ii) a more marked dependence on the experimental geometric configuration and iii) non-monotonous dependence with the incident energy. These results could experimentally be interpreted as 'intermediate' with respect to the two previously described systems. Contrasting these results with those calculated we found that the ion fractions vs. energy trends are satisfactorily described, especially for the $45^\circ/90^\circ$ geometry. However, our model fails in describing the ratio between the magnitudes of the negative and positive ion fractions. It is evident that the interaction C_{60} -Cu (111) plays a significant role in this case, and it must be better included in our model to adequately explain the experimental results obtained. Regarding our calculation, we found it is crucial to consider more scattering centers on the C_{60} monolayer since we showed that they will contribute differently to the charge exchange problem, given the differences in the local state densities found, mainly due to the presence of the Cu(111) substrate.

Introducción General

En la presente tesis se pretenden estudiar los diferentes procesos físicos involucrados en la transferencia de carga que ocurren durante colisiones de baja energía entre protones (H^+) usados como ión-proyectil y tres superficies blanco distintas: Cu(111), un film grueso (tres capas) de C_{60} depositado sobre Cu(111), y una monocapa de C_{60} depositada sobre Cu(111). El objetivo general de la tesis y la elección de los sistemas estudiados están orientados a explorar la manera en que la estructura de bandas de las distintas superficies influye en el estado final de carga del proyectil y cuáles son los factores que lo determinan. El problema se aborda tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Las mediciones de transferencia de carga como la preparación de las muestras utilizadas fueron realizadas en el Laboratorio de Superficies e Interfaces del Instituto de Física del Litoral. El modelo teórico, previamente desarrollado en el Grupo Teórico de Física de Superficies del Instituto de Física del Litoral, fue adaptado para ser aplicado en los sistemas arriba mencionados. Los resultados teóricos y experimentales fueron analizados por separado y finalmente contrastados para poder dilucidar los mecanismos físicos involucrados en el proceso de transferencia electrónica estudiado.

En el Capítulo I de ésta tesis se introduce el problema de la transferencia de carga de manera general describiéndose los distintos mecanismos de intercambio de carga presentes en colisiones ión-superficie. Luego, se detalla la técnica de Dispersión de Iones de Baja Energía (LEIS por su sigla en inglés: “Low-energy Ion Scattering”); fundamental para el desarrollo de este trabajo de tesis ya que se utilizó para la determinación de las fracciones de carga (positiva, negativa y neutra) de los iones dispersados. También en este capítulo se describen de manera general otras técnicas de caracterización superficial como espectroscopía Auger y difracción de electrones de baja energía (LEED), utilizadas fundamentalmente para caracterizar las muestras crecidas en el laboratorio.

En el Capítulo II se describe el equipo experimental utilizado tanto para la fabricación de las muestras como para la medición de las fracciones de carga de los proyectiles dispersados. Luego se detalla el método experimental utilizado para la determinación de las fracciones de carga, enfatizando que la zona del espectro de tiempo de vuelo empleado difiere

sustancialmente de la usada por otros grupos que estudian el problema. También se detalla el modelo teórico utilizado. También se introduce el concepto de tiempos característicos que resulta fundamental para el análisis del problema en capítulos futuros.

En el Capítulo III se presentan los resultados experimentales para el sistema $H^+/Cu(111)$. Inicialmente se describen estos resultados, resaltando la mayor proporción de iones negativos obtenidos y la fuerte dependencia con la geometría experimental observada. Luego se presentan los resultados teóricos. Se realiza un análisis de la estructura electrónica del Cu(111) detallando sus particularidades: L-gap y estado superficial. Se evalúan las zonas de la estructura de bandas que intervienen con mayor peso de acuerdo a nuestra geometría experimental y al rango de energía de incidencia utilizado. Se contrastan los resultados teóricos y experimentales y se discuten las limitaciones del cálculo.

En el Capítulo IV se presenta el correspondiente estudio de transferencia de carga en la dispersión de H^+ por una tricapa de C_{60} (film grueso) crecida sobre Cu(111). Se enfatiza sobre la inversión del comportamiento obtenido respecto del caso H/Cu(111), relacionado a la mayor proporción de iones positivos medida y a la escasa dependencia con las geometrías de dispersión exploradas. Se introducen los resultados teóricos conjuntamente con información sobre la densidad de estados total, local y parcial de esta superficie-blanco. Los resultados son cotejados con los previamente obtenidos para el sistema H/HOPG en nuestro grupo, pudiéndose inferir, a partir de ellos, sobre la influencia de la estructura electrónica en el problema de transferencia de carga, que requiere un análisis más allá de la densidad de estados. No obstante el buen acuerdo entre resultados experimentales y teóricos obtenido, se discuten posibles maneras de mejorar el cálculo.

En el Capítulo V se presenta un estudio análogo para el caso de H^+ dispersado por una monocapa de C_{60} crecida sobre Cu(111). Se puntualiza sobre la dependencia con la geometría experimental observada y se establecen las diferencias encontradas con los resultados experimentales mostrados en el capítulo IV. Se introducen los resultados teóricos y se los coteja con los obtenidos experimentalmente. Se realiza un análisis análogo al caso anterior, examinando la estructura de bandas y los tiempos característicos. Se establecen comparaciones de la densidad de estados local de distintos átomos de carbono situados en la tricapa y monocapa de C_{60} , para analizar la influencia del sustrato (Cu(111)) en esta última superficie.

Se establecen posibles limitaciones en el cálculo que podrían explicar las discrepancias observadas entre resultados experimentales y teóricos. A partir de esta discusión, se exponen mejoras a implementar en el cálculo que posibilitarían una mejor descripción del problema.

En el Capítulo 6 se presentan los resultados experimentales y teóricos de los tres sistemas conjuntamente, discutiéndose aspectos comunes y particularidades de los mismos. Finalmente se realiza un compendio de las conclusiones globales de la tesis.

Capítulo 1: Transferencia de carga en colisiones. Técnicas experimentales utilizadas.

1.1. Transferencia de carga en colisiones

La transferencia de carga entre átomos y superficies durante interacciones dinámicas involucra procesos físicos y químicos elementales, siendo un área ampliamente explorada tanto en el pasado como en el presente [1-49]. Particularmente, la transferencia de carga durante colisiones entre iones y blancos sólidos ha sido ampliamente usada tanto para analizar como para caracterizar superficies [23, 37]. Los procesos de transferencia de carga en un experimento de colisión dependen fundamentalmente de tres factores empíricos: i) el rango de energía del proyectil incidente, ii) la geometría de dispersión y iii) la naturaleza elemental del sistema proyectil-superficie bajo estudio. Aunque experimentalmente independientes, la influencia de estos tres factores en los procesos de intercambio de carga está interconectada. Por ejemplo, la influencia de la geometría experimental en las curvas de fracción de iones vs. energía de entrada será diferente para cada sistema proyectil-blanco analizado. Distintas combinaciones de estos factores pueden dar lugar a mayores o menores valores para las fracciones de iones finales o a una mayor preponderancia de iones positivos o negativos.

El estado de carga de un ión dispersado luego de colisionar con una superficie es relevante tanto en investigación básica como en aplicada. En esta última, las principales aplicaciones se relacionan con el diseño de detectores de partículas [50, 28], la deposición de films para el diseño de nuevos materiales [40], las interacciones plasma-pared del reactor en dispositivos utilizados para investigación en fusión nuclear [16, 34], y en catálisis heterogénea en la industria química [25, 36]. Por otro lado, su interés básico fundamentalmente reside en entender completamente de qué modo entran en acción los distintos mecanismos que tienen injerencia en la transferencia electrónica durante distintos procesos dinámicos. Aun cuando se han hecho grandes avances en el área, estos mecanismos todavía no han sido plenamente comprendidos.

Si bien el intercambio de carga en colisiones entre iones lentos y superficies es un tema complejo de abordar con múltiples factores interconectados, existen mecanismos bien identificados de transferencia de carga que se describen a continuación.

1.1.1. Mecanismos de transferencia de carga

Durante una colisión, el estado de carga del proyectil fluctúa en el tiempo debido a los continuos procesos de captura y pérdida electrónica que ocurren a lo largo de la trayectoria. En los procesos que se describen a continuación se asumen energías bajas del proyectil (100eV-10keV) y grandes ángulos de scattering (dispersión) de modo tal que se considere solo una colisión entre el proyectil y un único átomo de la superficie blanco (colisión binaria).

Cuando se discute acerca de intercambio electrónico entre una superficie blanco y un ion en movimiento, se debe tener en cuenta el hecho de que los niveles electrónicos del átomo proyectil se modifican con respecto a los niveles estáticos a una distancia infinita: los niveles de los proyectiles cambian y se ensanchan debido a la interacción del proyectil con la superficie [51]. Para distancias suficientemente grandes, el corrimiento de los niveles de energía del proyectil debido a la presencia de la superficie blanco son bien descritos por el potencial imagen [52]; sin embargo, para distancias proyectil-blanco más pequeñas, los electrones del proyectil interactúan con los núcleos y electrones del sólido superficial (interacciones de corto rango), haciendo que la descripción sea mucho más compleja [21, 24, 27, 32, 35].

Los mecanismos de intercambio de carga fueron primariamente estudiados y descritos por Hagstrum para la interacción entre gases nobles (proyectiles) y superficies metálicas [1, 53]. Sin embargo, este análisis puede ser extendido a distintos sistemas ion/superficie. Los mecanismos de intercambio electrónico pueden involucrar uno o más electrones y son esencialmente [54, 7, 23]: i) procesos resonantes y ii) procesos Auger. Luego existe otro mecanismo que incluye una combinación de procesos Auger con procesos resonantes como aquellos que involucran estados excitados del proyectil (iii) y otro proceso que involucran estados internos (core) del sólido (iv). Si bien la raíz de éstos dos últimos

mecanismos son procesos Auger y resonantes, los mismos se discutirán por separado por razones de claridad.

1.1.1.1. Mecanismos de transición resonante

Estos procesos involucran solo niveles energéticos del sólido (superficie blanco) que resuenan (mismo valor del nivel de energía) con los niveles discretos del proyectil. Pueden dar lugar a procesos de pérdida o captura electrónica por parte del proyectil [7, 23].

La captura electrónica ocurre cuando el nivel electrónico de interés desocupado del átomo proyectil resuena con la banda de valencia ocupada del sólido (ver figura 1a). De este modo el electrón puede pasar del sólido al proyectil simplemente por efecto túnel. Este proceso da lugar a la neutralización del proyectil si éste se encuentra inicialmente con carga positiva y cuando el nivel involucrado en el proceso corresponde al nivel de ionización. También puede dar lugar a la formación de iones negativos, si éste nivel es el de afinidad y el proyectil no tenía carga neta inicialmente (neutro).

Por otro lado, la pérdida electrónica por parte del proyectil ocurre cuando un nivel ocupado del átomo-proyectil resuena con la banda de conducción (vacía) del sólido (ver figura 1b). Del mismo modo que en el caso anterior, el electrón del proyectil puede pasar por efecto túnel al sólido. Similarmente, este proceso puede dar lugar a una neutralización del proyectil o a la formación de iones positivos.

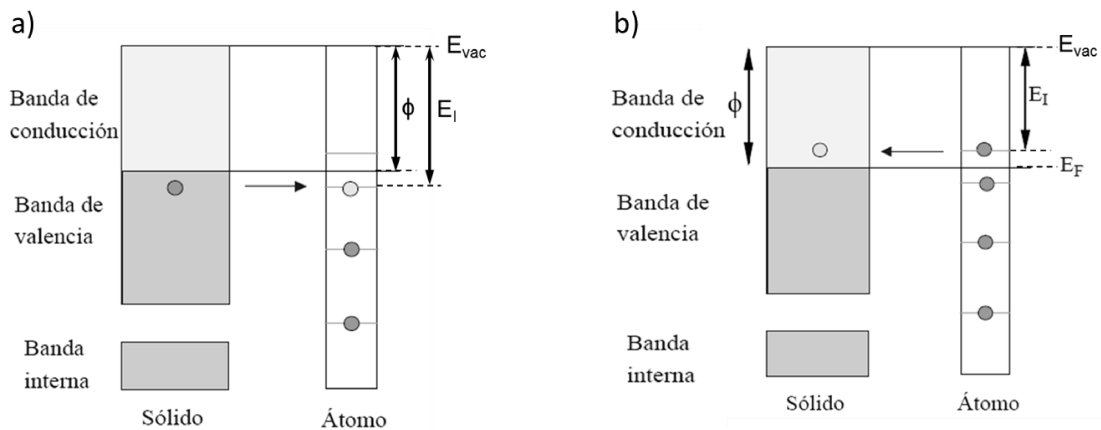


Figura 1. 1: Diagrama de procesos de transferencia de carga resonante. A la izquierda (Fig. 1.1.a)) se observa el proceso de captura electrónica. En este caso, el proyectil inicialmente positivo captura

un electrón de la banda de valencia, cuya energía es igual a la del nivel de ionización, inicialmente desocupado. En este caso, el proceso da lugar a la neutralización del proyectil. A la derecha (Fig. 1.1 b)) se esquematiza el proceso de pérdida electrónica: el proyectil, inicialmente neutro, pierde el electrón que se encuentra en el nivel de ionización, resonante con un nivel vacío de la banda de conducción del sólido, dando lugar a la formación de un ion positivamente cargado. Los niveles energéticos relevantes tales como el nivel de ionización E_i , el nivel de Fermi de la superficie del sólido E_F , el nivel de vacío E_{vac} y la función trabajo de la superficie –blanco ϕ están indicadas.

Los procesos resonantes son claramente procesos de un electrón que no involucran pérdida o ganancia de energía por parte del electrón transferido por lo que, no se produce luz (fotones) ni son eyectados electrones cuando ocurre este proceso.

Las correspondientes probabilidades de transición resonante por unidad de tiempo son tanto mayores cuanto mayores son las densidades de estado del sólido para los niveles que resuenan con los niveles del proyectil y, por tratarse de un mecanismo que involucra un proceso túnel, dependen fuertemente de la distancia ion-superficie. Generalmente las distancias en las que ocurre la transición resonante son menores que 5\AA ($\sim 10\text{a.u.}$).

Cuando existen, estos mecanismos dominan a los otros mecanismos de transferencia electrónica ya que su probabilidad de ocurrencia por unidad de tiempo suele ser mucho mayor que la de los otros mecanismos que pudiesen estar presentes [7, 23].

1.1.1.2. Procesos de transición Auger

En los procesos Auger (ver Fig. 1.2) un electrón del sólido decae a un nivel vacío profundo del proyectil y la energía liberada es usada para excitar un segundo electrón del sólido. Este proceso, que involucra dos electrones, requiere que la energía del nivel de ionización del proyectil (medida respecto del nivel de vacío) sea más del doble de la función trabajo de la superficie blanco ($E_i > 2\phi$).

Por ser un proceso que involucra dos electrones, las probabilidades de ocurrencia de estos procesos son mucho más bajas que las correspondientes a procesos resonantes, por lo que solo suelen ser importantes cuando los procesos de transición resonantes no son viables. Por otro lado se encuentra que la probabilidad de supervivencia como ión ante un mecanismo Auger de neutralización aumenta a medida que aumenta la

velocidad del proyectil [1]. El He^+ es un proyectil en la que, con varias superficies, se satisfacen los requisitos para que ocurran transiciones Auger. Las probabilidades de transición Auger son descritas utilizando un modelo de gas de electrones o modelo de jellium para describir el sólido [55] y también mediante una aproximación LCAO (combinación lineal de orbitales atómicos) que incorpora las características de la estructura de bandas de la superficie [56].

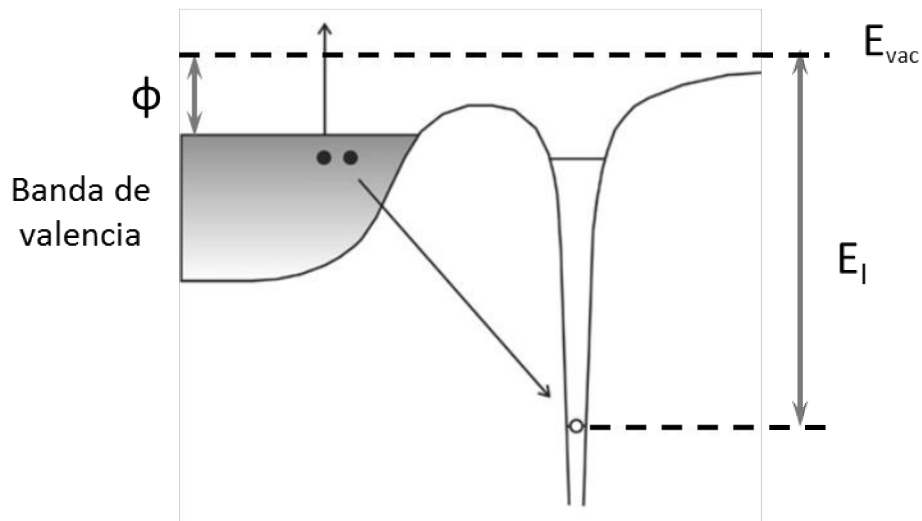


Figura 1.2: Representación del proceso de neutralización Auger. El proyectil, cuyo nivel de ionización se encuentra desocupado y no resuena con niveles de la banda de valencia del sólido, captura un electrón de la banda de valencia que posee mayor energía. En el proceso se libera energía que es absorbida por otro electrón de la banda de valencia que sale eyectado de la superficie si se satisface que $E_i > 2\phi$, como ocurre en el gráfico. Los niveles energéticos relevantes como el nivel de ionización E_i , el nivel de vacío E_{vac} y la función trabajo de la superficie blanco ϕ están indicadas.

1.1.1.3. Procesos que involucran estados excitados del proyectil

Los procesos de transición resonante pueden ocurrir también con los estados excitados del proyectil. Sin embargo, los estados metaestables producidos de este modo tienen vida media corta por lo que su contribución a los estados de carga final del proyectil suelen ser menores. No obstante, la formación de estos estados metaestables puede estar seguida de un inmediato decaimiento al estado fundamental del proyectil, con la consecuente emisión de luz o excitación de un segundo electrón del blanco (desexcitación Auger) (ver Fig. 1.3).

En este proceso, la presencia de los estados excitados introduce indirectamente un nuevo canal de neutralización al estado fundamental. Se ha demostrado que este tipo de procesos contribuye significativamente en colisiones de He^+ sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) donde se observa una altísima probabilidad de neutralización para un amplio rango de energías de incidencia [57-59].

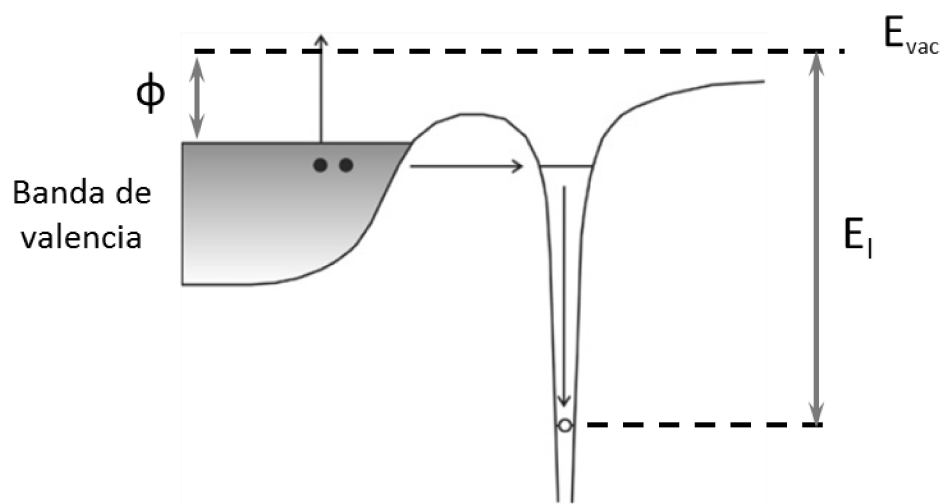


Figura 1.3: Proceso de neutralización que involucra estados excitados. El proyectil, con estados excitados resonantes con la banda de valencia del sólido, captura un electrón por tunelamiento resonante. Inmediatamente el electrón decae al estado fundamental (vacío) liberando energía que es absorbida por otro electrón del sólido (electrón Auger) que es liberado de la superficie si la diferencia entre el estado excitado involucrado y el estado fundamental es mayor a la función trabajo de la superficie. Los niveles energéticos relevantes están indicados.

1.1.1.4. Procesos que involucran estados internos del sólido

Estos procesos, llamados también procesos inducidos por la colisión, ocurren para distancias proyectil-superficie pequeñas (del orden de 1\AA) y para proyectiles con niveles de ionización muy profundos. En este caso, la interacción del nivel profundo de ionización del proyectil con los niveles de los electrones internos (core) del sólido, genera un nivel antibonding que resuena con la banda de valencia, posibilitando de este modo la captura electrónica. Este tipo de procesos ha sido observado en varios sistemas proyectil-blanco [60] y son más probables cuanto menor es la energía del proyectil (mayores tiempos de colisión) [61].

Los procesos de transferencia de carga descritos anteriormente tienen lugar para energías de colisión entre 100eV y 10keV. Estas energías corresponden a velocidades del proyectil lo suficientemente altas como para lograr un acercamiento adecuado con los átomos del blanco, y lo suficientemente bajas como para que el tiempo de interacción proyectil-átomo posibilite la transferencia electrónica. Para estudiar experimentalmente estos procesos se debe determinar el estado de carga del proyectil luego de ser dispersado por una superficie determinada. La técnica llamada Dispersión de Iones de Baja Energía (Low Energy Ion Scattering, LEIS) ha sido ampliamente utilizada para este fin en numerosos sistemas, y en particular en esta tesis, todos los resultados han sido obtenidos mediante su utilización. En la siguiente sección se ofrece una detallada descripción de la misma.

1.2. Dispersión de iones de baja energía (LEIS)

En esta sección se describen las principales características de la técnica de dispersión de iones de baja energía con detección por tiempo de vuelo (LEIS-TOF) [62, 23, 63, 64], que nos permite estudiar desde el punto de vista experimental los procesos de transferencia de carga entre un ión-proyectil y una superficie-blanco, descritos en la sección anterior. Para el caso particular de esta tesis, los proyectiles usados fueron protones (H^+) y las superficies-blanco utilizadas fueron Cu(111) y distintos espesores de films de C_{60} depositados sobre un sustrato de Cu(111). Además, se detallan otras técnicas analíticas de superficies usadas en esta tesis y disponibles en la misma cámara de ultra alto vacío (UHV) donde se encuentra montada la técnica LEIS-TOF. Estas técnicas son espectroscopia de electrones Auger [65] y difracción de electrones lentos (LEED).

LEIS esencialmente consiste en hacer colisionar un haz de iones en el rango de bajas energías (0.5-10keV, aprox.), con una superficie-blanco. Este haz puede dispersarse elásticamente o no en esta superficie. Debido a las energías involucradas en el proceso de colisión, LEIS es una técnica con una altísima sensibilidad superficial: la señal de LEIS proviene solo de las primeras (más externas) capas atómicas de la superficie. Como veremos en detalle más adelante, con esta técnica es posible obtener información tanto acerca de la composición elemental como de la estructura de la superficie.

El proceso de dispersión entre partículas energéticas y una superficie sólida que ocurre en un experimento de LEIS puede describirse asumiendo lo siguiente [63, 64]:

- a) Como las longitudes de onda de DeBroglie de los iones con energías entre 0.5 y 10keV son mucho más pequeñas que las distancias interatómicas, la interacción entre el ion y la superficie se puede tratar clásicamente, por lo que los efectos cuánticos pueden ser despreciados
- b) El proceso de dispersión, bajo condiciones de ángulo de scattering grande, puede considerarse como una colisión o una serie de colisiones entre el ion y los átomos individuales del blanco (aproximación de colisión binaria)
- c) La excitación y ionización de electrones solo son consideradas como fuentes de pérdida de energía, pero no influyen en la dinámica de la colisión. Es decir, se desprecian los efectos de la excitación electrónica en la colisión dinámica, ya que se asume que la energía transferida a los electrones es pequeña comparada con el cambio de energía cinética entre los átomos.
- d) Se desprecia el movimiento térmico de los átomos, ya que la diferencia entre los tiempos característicos de una colisión (10^{-14} - 10^{-15} s) y el período de una vibración térmica (10^{-13} s) hace que el acoplamiento con los fonones sea muy débil (la red no puede responder en el tiempo que dura la colisión). En este contexto, el átomo blanco se puede considerar en reposo durante la colisión.
- e) Se desprecian también la energía de ligadura entre los átomos del sustrato, pérdidas inelásticas y efectos cuánticos.

Dicho esto, procedemos a describir los principios fundamentales de LEIS.

1.2.1. Fundamentos de LEIS

Como se mencionó arriba, LEIS es una técnica analítica que puede ser usada para i) determinar la composición elemental y ii) la estructura de una superficie. La composición elemental puede ser deducida de la energía cinética perdida por los iones dispersados por la superficie-blanco. Debido a que la masa y energía del ión incidente, y el ángulo de dispersión son conocidos en un experimento de LEIS, la masa del átomo de la superficie puede ser calculada una vez medida la energía cinética de los iones dispersados

después de la colisión. Por otro lado, información estructural de la superficie puede ser obtenida analizando los cambios producidos en los espectros experimentales medidos en función de la dirección azimutal y el ángulo de incidencia. Estos cambios están íntimamente relacionados con los efectos de sombra y de bloqueo, a los cuales nos referiremos más adelante.

Cuando se usan como proyectiles Ar^+ , Ne^+ , He^+ (gases inertes) a energías moderadas, la información composicional que proviene de la superficie está limitada a las primeras capas atómicas. Sin embargo, la sensibilidad de LEIS varía con el elemento a detectar y depende fuertemente de la combinación ión - átomo blanco.

El frenamiento nuclear es el mecanismo dominante en el rango de energías involucrados en LEIS [66]. Los proyectiles se frenan a distancias internucleares (núcleo ion-núcleo átomo blanco) del orden del Angstrom aumentando el tiempo en que ambos átomos se encuentran a distancias muy próximas, logrando de ese modo, que los procesos de intercambio de electrones entre el ión y la superficie ocurran con mayor probabilidad.

1.2.1.1. Modelo de colisión binaria

En el modelo de colisión binaria, como se esquematiza en la figura 1.4, si un proyectil de masa m_{ion} y energía primaria E_0 colisiona con un átomo blanco de masa m_{blanco} en reposo, la energía final del ion dispersado E_f solo depende del ángulo de dispersión θ y del cociente q entre las masas de los átomos del blanco y del proyectil. Esta dependencia está descrita por la ecuación (1.1), que se obtiene a partir de las leyes de la conservación de momento y energía [67]:

$$E_f = E_o \left(\frac{\cos(\theta) \pm \sqrt{q^2 - \sin^2(\theta)}}{1 + q} \right)^2, \quad (1.1)$$

donde $q = \frac{m_{blanco}}{m_{ion}}$

En ésta expresión si el valor q es mayor que 1 solo vale el signo + en la raíz de la expresión y θ varía entre 0° y 180° . Si q es menor que 1 ambos signos de la raíz valen y hay un ángulo de dispersión máximo.

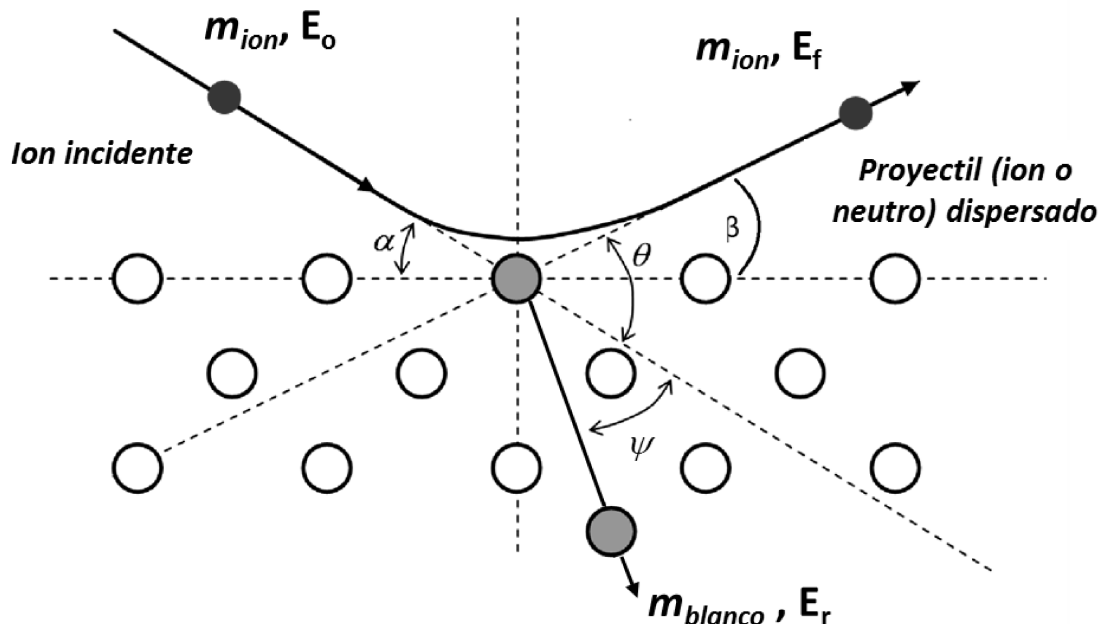


Figura 1.4: Representación esquemática de una colisión binaria entre el ion proyectil (representado por un círculo de color rojo) y un átomo de la superficie (círculo de color gris). Los ángulos de entrada y salida del proyectil respecto de la superficie (α y β respectivamente), el ángulo de dispersión del proyectil (o ángulo de scattering) ϑ y el ángulo de dispersión del átomo recoil ψ están indicados.

El factor cinemático κ , se define como la razón $\kappa = E_f/E_o$, y representa el factor de pérdida de energía en la colisión. Si el ángulo de dispersión del proyectil (parámetro relacionado con la geometría del experimento), la masa y la energía inicial del ion proyectil son conocidos, midiendo la energía final del proyectil se puede determinar la masa del átomo blanco, obteniendo de este modo información acerca de la composición elemental de la superficie.

En la figura 1.4 se muestra también la posible emisión de un átomo de la superficie debido a la colisión con el ión-proyectil. De manera análoga a la ecuación (1.1), la energía del átomo emitido o recoil E_r , puede ser obtenida planteando conservación de momento y energía:

$$E_r = E_0 \frac{4q}{(1+q)^2} \cos^2 \psi \quad (1.2)$$

Donde ψ es el ángulo de dispersión de los átomos del blanco emitidos respecto de la dirección incidente del haz de iones y $0^\circ \leq \psi \leq 90^\circ$.

De este modo y análogamente a lo indicado para el proyectil, midiendo la energía del recoil, también es posible obtener información acerca de la composición elemental de la superficie.

Otro resultado importante relacionado a este punto indica que la resolución en masa en un experimento de LEIS es mayor para ángulos de dispersión (θ) grandes y para valores de q del orden (pero menores) que 1. Es decir que para estos valores de q y θ se pueden distinguir con mayor precisión elementos con masas atómicas muy próximas presentes en la superficie blanco [67, 25, 64].

1.2.1.2. Conos de sombra y de bloqueo

Los conos de sombra y de bloqueo son conceptos interrelacionados que tienen el mismo origen físico: para cortas distancias ion-superficie, la interacción nuclear entre el proyectil y el átomo dispersor del blanco es de naturaleza repulsiva. De este modo cuando un haz de iones es dispersado por un átomo de una superficie se crea una región del espacio alrededor del átomo dispersor, llamado cono de sombra, inaccesible para el haz de iones incidente (ver fig. 1.5). Por supuesto, el volumen de esta región inaccesible será menor cuando mayor sea la energía de incidencia y su forma dependerá de la combinación proyectil-blanco.

Por otro lado, y como una superficie involucra la presencia de más de un átomo, el cono de sombra generado por un átomo de la superficie vecino al dispersor produce que los proyectiles no puedan ser dispersados en determinadas direcciones. Así, el cono de sombra de los átomos vecinos “bloquea” ciertas direcciones de dispersión, por lo que no se detectarán proyectiles dispersados para ángulos de salida menores a un ángulo crítico α_{crit} . Al cono de sombra que impide la dispersión de proyectiles en determinadas direcciones se lo denomina cono de bloqueo (ver fig. 1.5).

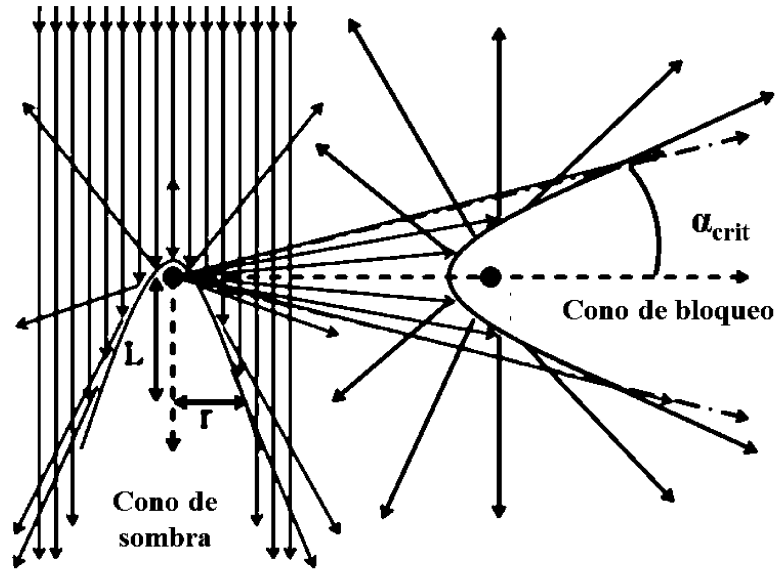


Figura 1.5: Conos de sombra (izquierda) y conos de bloqueo (derecha). La diferencia entre ambos reside en que mientras el cono de sombra es formado por el átomo dispersor y está relacionado con la trayectoria de entrada del proyectil, el cono de bloqueo se forma alrededor de átomos vecinos al dispersor y se relaciona con la trayectoria de salida del proyectil.

La forma del cono de sombra dependerá fuertemente del potencial de interacción entre el ion colisionante y el átomo dispersor. Asumiendo un potencial de interacción coulombiano entre ambos, se puede demostrar que la forma del cono de sombra es un paraboloides de radio r cuyo perfil satisface la siguiente relación [67]:

$$r = 2\sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 L}{E_0}} \quad (1.3)$$

donde L es la distancia al centro de dispersión (indicado en la Fig. 1.5), E_0 es la energía de incidencia; y Z_1 y Z_2 son los números atómicos del átomo proyectil y átomo blanco respectivamente.

Los conos de sombra y conos de bloqueo conducen a que existan direcciones de dispersión para las cuales el flujo de iones dispersados es mayor. De este modo, la señal de LEIS tendrá un máximo para estos ángulos. Estos efectos, llamados de enfoque, son claves para obtener información topográfica y cristalográfica de las primeras capas atómicas de la superficie blanco (ver fig. 1.6). Existe una técnica variante de LEIS, llamada ICISS (por Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy), que se concentra en estos

efectos para obtener información precisa acerca del espaciado interatómico entre las primeras (1 o 2) capas atómicas de la superficie [68-71].

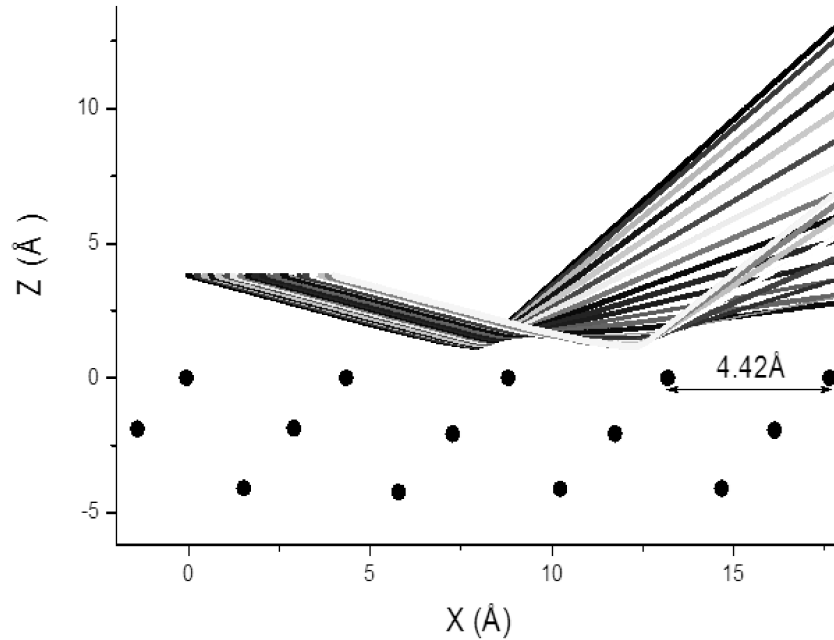


Figura 1.6: Simulaciones de dinámica molecular en LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) de iones de Ar^+ de 3keV colisionando con Cu(111) para un ángulo de entrada de 20° , respecto del plano de la superficie blanco. Aquí se ve claramente como el perfil del cono de sombra es formado. También se puede advertir que, para ciertas direcciones de salida, la densidad de trayectorias es mayor (efecto de enfoque).

1.2.1.3. Sección eficaz diferencial de scattering en LEIS

La probabilidad de que una partícula sea dispersada en una determinada dirección es proporcional a la sección eficaz de scattering, definida como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{\Delta n(\theta)}{IN\Delta\Omega(\theta)} \quad (1.4)$$

donde $\Delta n(\theta)$ es el número de partículas dispersadas en el ángulo θ en un diferencial de ángulo sólido $\Delta\Omega(\theta)$, I es el número de partículas incidentes y N es el número de átomos blanco por unidad de superficie (ver fig. 1.7).

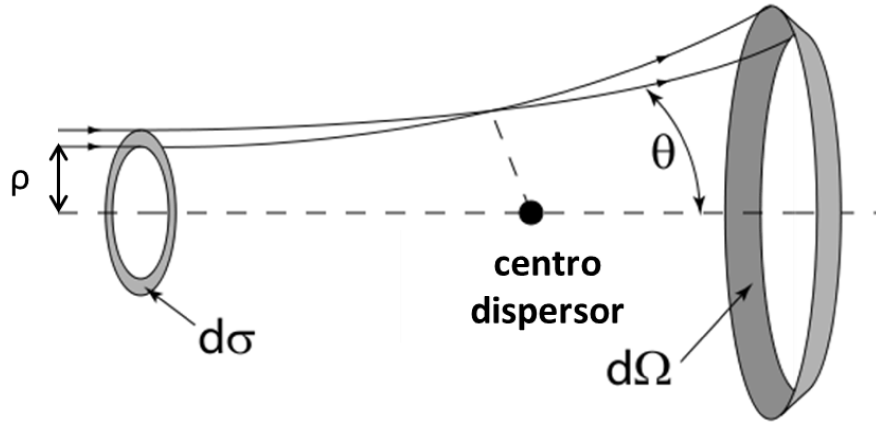


Figura 1.7: Representación que ayuda a la interpretación física de la sección diferencial de scattering. Las cantidades relevantes tales como el parámetro de impacto p y el ángulo de dispersión ϑ están indicados.

La sección diferencial de scattering para un potencial coulombiano (sección eficaz de Rutherford) está dado por [67]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E) = \left(\frac{Z_1 Z_2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (1.4)$$

Sin embargo, debido al rango de energía explorado en LEIS, la interacción entre el ion proyectil y el átomo blanco no es simplemente coulombiana (debida a la repulsión electrostática entre las cargas nucleares), ya que los electrones logran apantallar en mayor o menor medida esta repulsión y este efecto de apantallamiento debe ser tenido en cuenta. Para el cálculo de secciones eficaces en LEIS, existen varias propuestas de potenciales apantallados que funcionan razonablemente bien para varios sistemas ion-proyectil, entre los cuales los más aceptados (y usados) son el potencial de Moliere aplicado conjuntamente con el modelo de Thomas-Fermi [72] y el potencial de ZBL (Zigler-Biersack-Littmark) [73].

1.3. Otras técnicas de caracterización superficial utilizadas.

Si bien los experimentos de transferencia de carga fueron determinados con exclusividad mediante LEIS, otras técnicas de uso extendido en física de superficies han sido utilizadas para caracterizar las muestras obtenidas. Los fundamentos de éstas se describen a continuación.

1.3.1. Espectroscopía Auger

La espectroscopia de electrones Auger (AES del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) es una técnica sensitiva de análisis de superficies de sólidos muy utilizada en las Ciencias de Superficies [74, 75]. En AES, la excitación del analito es producida por un haz de electrones de energía conocida. Los electrones emitidos son colectados por un analizador de energía de electrones, pudiéndose adquirir espectros integrados de energía ($N(E)$: número de electrones vs. energía) o espectros derivados, que consisten en tomar la derivada de $N(E)$.

La emisión de electrones Auger es un proceso de desexcitación no radiativa que se da en dos etapas: i) la primera implica la ionización de un átomo con la generación de una vacancia en un nivel interno (esto puede realizarse mediante una partícula energética que puede ser un electrón de alta energía, un ion, o un fotón (rayos X)) y ii) una posterior desexcitación mediante la emisión de un electrón que se denomina “electrón Auger”.

Mediante esta técnica es posible detectar desde litio (número atómico 3) hasta uranio (número atómico igual a 92). Cada elemento químico, dentro de este rango de números atómicos, tiene un espectro de emisión de electrones Auger característico, haciendo posible, de este modo, establecer una base de datos de espectros Auger de elementos puros.

En el presente trabajo se utilizó la espectroscopía Auger para: i) medir la contaminación superficial y verificar la calidad de la superficie original del Cu(111); ii) detectar y cuantificar la cantidad de C_{60} depositado en la superficie de Cu(111) [76] (ver figura 1.8). Resulta importante aclarar que esta técnica se encuentra montada en la misma cámara de vacío que el evaporador utilizado para crecer las muestras y que la técnica de LEIS.

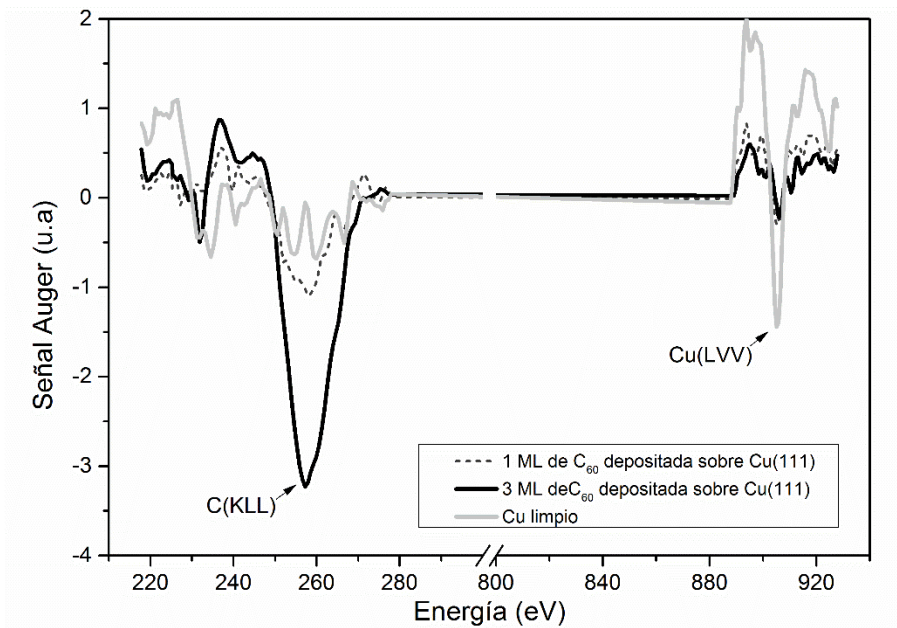


Figura 1.8: Espectros Auger de la muestra de Cu(111) limpio (línea gris claro), luego de depositar una monocapa de C_{60} sobre la misma (línea gris punteada) y luego de depositar 3 monocapas conformando un film grueso (línea negra). Los picos correspondientes al carbono y al cobre están indicados [76].

1.3.2. Difracción de electrones de baja energía (LEED).

La difracción de electrones de baja energía consiste básicamente en bombardear una superficie con un haz colimado de electrones con energías entre 20eV y 200eV y observar el patrón de difracción en una pantalla fluorescente [77]. El rango de energías explorado está relacionado con la longitud de onda de DeBroglie de los electrones

($\lambda[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150}{E[eV]}}$) necesaria para observar patrones de difracción, considerando las típicas

distancias interatómicas en un sólido cristalino (1 \AA -10 \AA , aprox.).

LEED puede ser usado tanto cualitativa como cuantitativamente. En el primer caso, las posiciones de los spots del patrón de difracción son utilizadas para obtener información acerca de la estructura cristalina de la superficie. En el segundo caso, se estudia la dependencia de las intensidades del patrón de difracción con la energía incidente de los electrones. De estas curvas se puede obtener información precisa acerca de la posición de los átomos en la superficie, cuando las mismas son contrastadas con curvas teóricas.

Para un haz de electrones con vector de onda \vec{k}_o ($|\vec{k}_o| = 2\pi/\lambda_o$) y vector de onda dispersado \vec{k} ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$), la condición de máxima intensidad en el patrón de difracción está dada por la condición de Laue: $\vec{k} - \vec{k}_o = \vec{T}_{hkl}$, donde \vec{T}_{hkl} es un vector de red recíproca. Dado que el camino libre medio de los electrones de baja energía es de unos pocos Angstroms, la señal de LEED proviene solo de las primeras capas atómicas por lo que no existe condición de difracción en la dirección perpendicular a la superficie. De este modo la condición de Laue se lleva a su equivalente 2D: $\vec{k} - \vec{k}_o = \vec{T}_{hk}$, donde \vec{T}_{hk} es un vector de la red recíproca de la superficie bidimensional.

En caso de adsorbatos depositados sobre sustratos, la técnica puede utilizarse para obtener información acerca del tamaño y alineamiento rotacional de la celda unidad del adsorbato relativa a la del sustrato. En la fig. 1.9 se observa cómo cambia el patrón de LEED cuando se agrega un adsorbato sobre un sustrato. Sin embargo la técnica no puede usarse para establecer la posición de los sitios del sustrato donde los átomos fueron adsorbidos. Por ejemplo, se obtendrá el mismo patrón de LEED para una estructura adsorbida encima de los átomos del sustrato (on-top) que para la misma estructura adsorbida sobre otra posición.

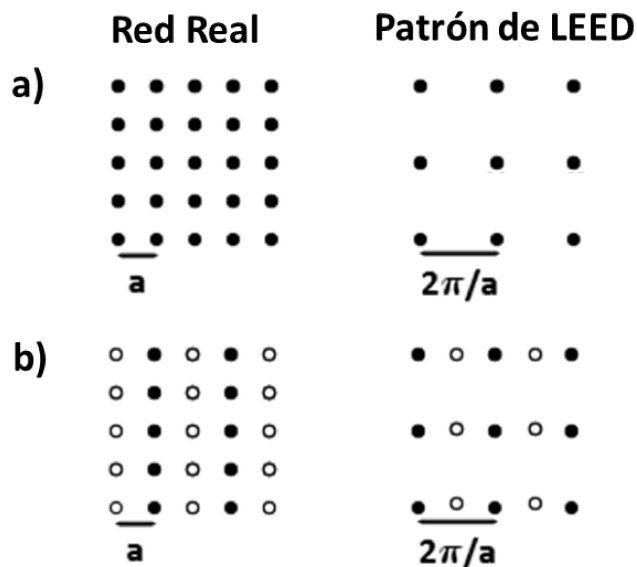


Figura 1.9: a) Red cristalina cuadrada y su correspondiente patrón de LEED. b) A la izquierda se observa la red cristalina de los átomos del adsorbato (círculos huecos) depositados “on top” sobre algunos átomos del sustrato (círculos negros). Como la distancia entre los átomos del adsorbato es igual a la de los átomos del sustrato en una dada dirección (vertical en este caso) y duplica a la distancia entre los átomos del sustrato en la dirección perpendicular (horizontal), a este arreglo se lo conoce como superestructura (2x1). A la derecha se observa el correspondiente patrón de LEED, siendo los círculos huecos los nuevos spots que aparecen respecto del patrón de LEED del sustrato.

En el presente trabajo de tesis y como se muestra en la figura 1.10, se utilizó la técnica de manera cualitativa para dos fines específicos independientes: i) orientar el monocristal de Cu(111) previo a los experimentos de transferencia de carga y ii) establecer el crecimiento de los distintos espesores de films de C₆₀ sobre el sustrato de Cu(111) [76].

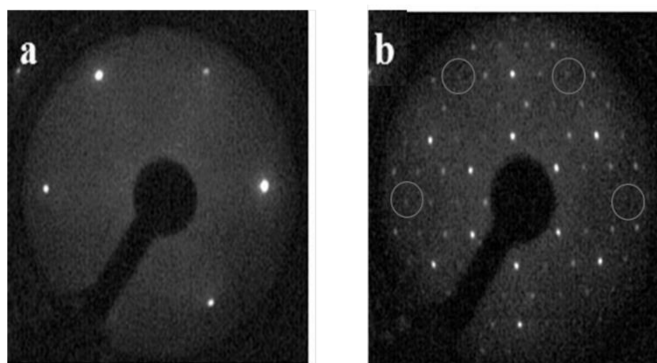


Figura 1.10: a) Patrón de LEED de Cu(111) limpio. La estructura observada corresponde a una red recíproca 2D de la cara (111) de la estructura fcc del Cu. b) Patrón de LEED observado cuando una monocapa de C₆₀ es depositada sobre Cu(111). El patrón observado corresponde a una típica superestructura (4x4) (la estructura (1x1) original del sustrato de Cu(111) se marca con pequeños círculos grises): las moléculas de C₆₀ se depositan formando una red real 2D que copia la red cristalina del Cu(111), pero su parámetro de red es 4 veces mayor (la distancia entre puntos de la red recíproca es 4 veces menor). Los patrones de LEED fueron tomados a una energía primaria de 100eV.

De acuerdo a lo observado en el patrón de LEED mostrado en la figura 1.10, la monocapa de C₆₀ se adsorbe sobre la superficie de Cu(111) “copiando” la cara fcc(111) del sustrato con una superestructura (4x4), favorecida por el hecho de que la distancia de ~10Å entre las moléculas del cristal de C₆₀ es muy similar a cuatro veces la distancia interatómica (2.56Å) de la cara (111) de la red fcc del Cu [78]. Fue observado también que la monocapa de C₆₀ se encuentra fuertemente ligada al sustrato de Cu(111) de modo que la misma no puede ser desorbida térmicamente [76] y que las moléculas de C₆₀ se ubican en cavidades de 7 átomos formadas en la primera capa atómica del Cu(111) [78].

Capítulo 2: Equipo y método experimental. Enfoque teórico.

2.1. Equipo experimental

El equipo experimental montado en el laboratorio de Física de Superficies e Interfaces (LASUI) del Instituto de Física del Litoral para implementar la técnica LEIS discutida en el capítulo anterior, básicamente consiste de una cámara de ultra alto vacío (UHV), una fuente de iones y un sistema de detección por tiempo de vuelo. Dentro de la misma cámara se dispone de un equipo para aplicar las técnicas de LEED y Auger, como así también de un evaporador y un analizador de gases cuadrupolar. Nuestro equipo tiene la limitación de que los tubos de vuelo son fijos y han sido dispuestos de forma tal que los experimentos de dispersión de iones pueden efectuarse en dos configuraciones posibles: *i*- experimentos de retrodispersión (*backscattering*) con un ángulo de scattering θ fijo de 135° y *ii*- experimentos de dispersión hacia adelante (*forward-scattering*) con un ángulo de dispersión fijo de 45° . Todos los experimentos de transferencia de carga presentados en esta tesis se realizaron en configuración backscattering por tratarse de la geometría más próxima a las condiciones asumidas en el modelo teórico: colisión y detección frontal, es decir, ángulo de scattering de 180° .

A diferencia de muchos de los equipos de LEIS que utilizan un analizador electrostático para separar las partículas dispersadas con distinta energía, nuestro equipo tiene acoplado un sistema de análisis por tiempo de vuelo (TOF) [79] que básicamente consiste en medir el tiempo t_{disp} que tardan los proyectiles en recorrer la distancia L desde la muestra hasta el detector (aproximadamente igual a la longitud del tubo de vuelo). Ya que esta distancia es conocida (y fija) por tratarse de un parámetro de construcción del equipo, dicho tiempo está asociado a la energía de la partícula dispersada y su masa de acuerdo a la siguiente expresión:

$$t_{disp} = \sqrt{\frac{ML^2}{2E_f^{part}}} \quad (2.1)$$

Esta ecuación nos indica que separando las partículas dispersadas para distintos tiempos de vuelo, equivale a separarlas para distintas energías de dispersión (este punto será desarrollado en detalle más adelante). En la ecuación (2.1), M puede corresponder tanto a la masa del átomo proyectil como a la masa del átomo blanco (recoil) por lo que la dependencia de la energía de la partícula dispersada E_f^{part} con el ángulo de dispersión estará dada por las ecuaciones (1.1) o (1.2) según se trate del átomo-proyectil o el átomo-blanco respectivamente.

2.1.1. Componentes del equipo

El equipo LEIS-TOF utilizado en las mediciones se esquematiza en la figura 2.1 y fundamentalmente está compuesto por:

- Una cámara de ultra alto vacío (UHV) con tubos de vuelo y manipulador de muestra.
- Un cañón de iones, que incluye una fuente de iones, lentes de enfoque y filtro de masas.
- Sistema de detección por tiempo de vuelo. Adquisición de datos.

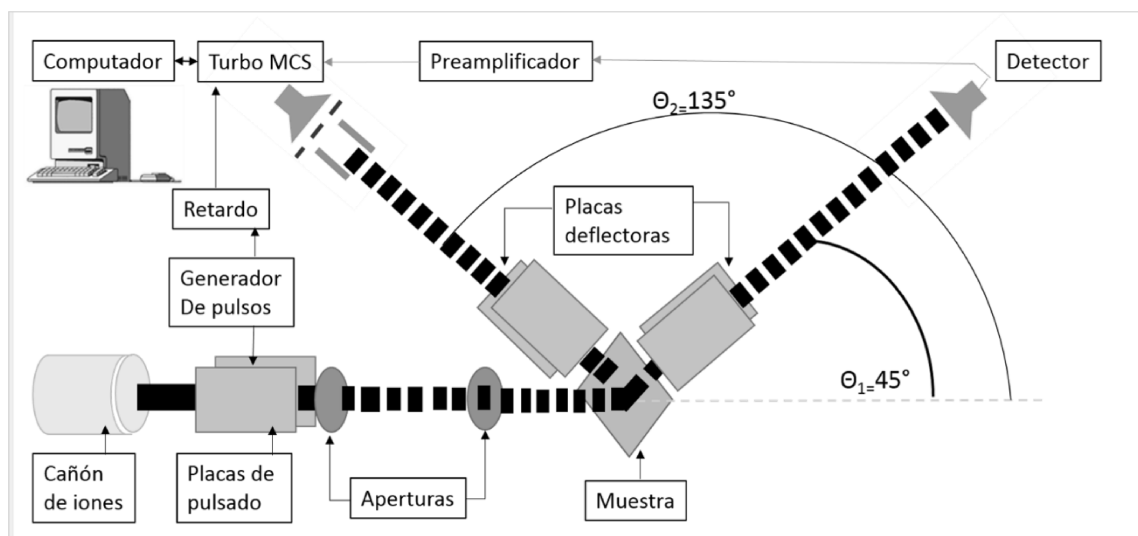


Figura 2.1: Esquema del equipo de dispersión de iones presente en el LASUI-IFIS. Aquí se detallan a grandes rasgos las distintas partes del equipo y los dos ángulos de dispersión (fijos) asequibles en el equipo.

2.1.1.1. Cámara de UHV. Tubos de vuelo y manipulador.

El interior de la cámara de UHV es el lugar físico donde se encuentra posicionada la muestra y donde ocurre la colisión. Para poder realizar experimentos en forma reproducible se necesitan niveles de ultra alto vacío (UHV). En nuestro equipo se alcanzan niveles de vacío del orden de los 10^{-10} Torr. El mismo se efectúa en tres etapas que incluyen un vacío inicial por medio de bombas mecánicas (1° etapa, presiones $\sim 10^{-2}$ Torr), luego mediante bombas turbomoleculares (2° etapa, presiones $\sim 10^{-7}$ Torr) y mediante bombas iónicas (3° etapa, presiones $\sim 10^{-8}$ Torr). Para disminuir aún más la presión se debe calentar la cámara a una temperatura de 150°C durante 24hs aproximadamente para remover el gas de las paredes internas de la cámara. De ese modo la presión de la cámara llega a valores próximos a los 10^{-10} Torr; presión que es mantenida en ese rango de valores mediante bombas iónicas y sublimaciones periódicas con una bomba de Titanio.

La cámara de UHV, construida con acero no magnético, posee anexados dos tubos de vuelo correspondientes a las dos configuraciones de dispersión mencionadas arriba. La distancia muestra-detector es 143,8cm para la configuración de forward-scattering ($\theta=45^{\circ}$) y de 157.2cm para backscattering ($\theta=135^{\circ}$). Tanto la cámara como los tubos de vuelo se encuentran rodeados por filamentos calefactores que se emplean para el desgase térmico de las paredes, anteriormente mencionado. En la figura 2.2 se ofrece un diagrama de la cámara UHV vista desde arriba donde se pueden observar los distintos dispositivos montados sobre la misma.

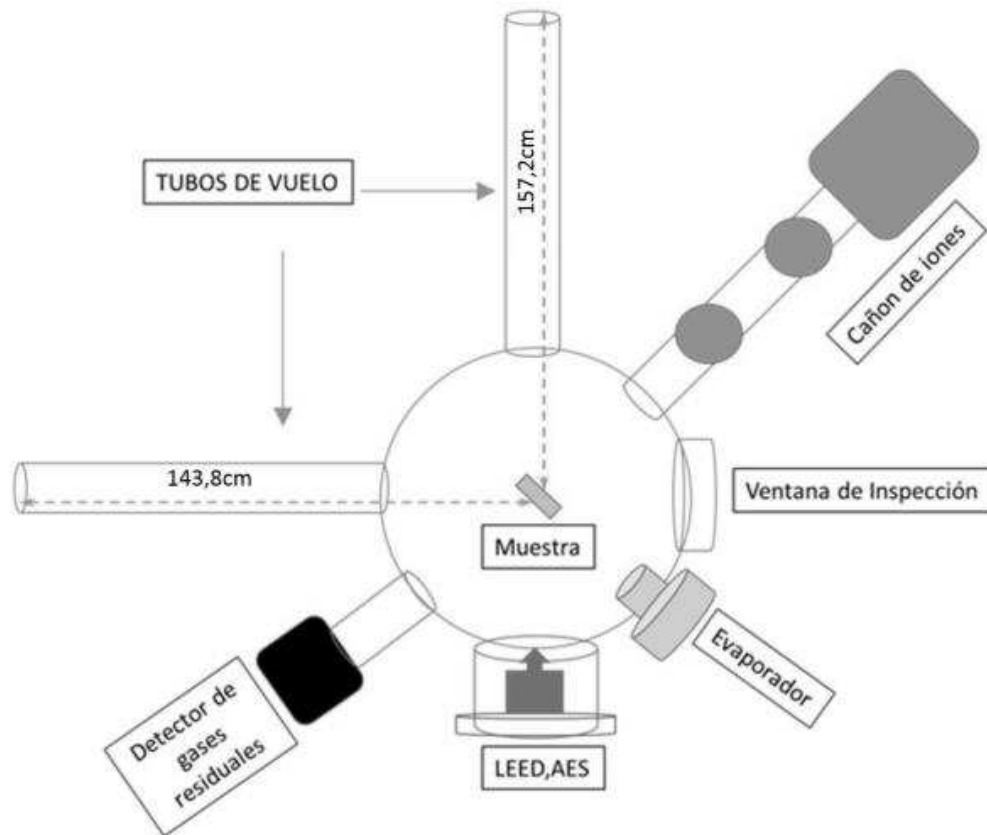


Figura 2. 2: Vista desde arriba de la cámara de UHV. Donde se muestra el posicionamiento de los dispositivos montados sobre la misma.

La cámara posee acopladas distintas facilidades para el análisis de superficies: un equipo (VG Microtech rear view LEED (RVL)) permite analizar la muestra via LEED y Auger dentro de la misma cámara. El sistema posee un analizador de campo retardado que básicamente consiste de 4 rejillas semiesféricas concéntricas, una pantalla de cristal semiesférica recubierta de fósforo fluorescente, un sistema óptico de armazón retráctil y un cañón de electrones coaxial miniatura (VG model RVL 900) [80]. Este equipo puede ser configurado de dos maneras distintas: modo LEED o modo Auger [65], cambiando la energía de los electrones incidentes y la forma en que se detectan los electrones difractados o los electrones Auger. El equipo en modo AES también puede ser utilizado para realizar experimentos de espectroscopía de pérdida de electrones (EELS) que consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra de material y analizar la pérdida inelástica de energía de éstos electrones cuando son dispersados por el material [81]. Esta técnica provee información acerca de la estructura electrónica del material que son muy útiles para analizar

el crecimiento de films o evaluar daños por irradiación, tal como se utilizó en el presente trabajo de tesis [76].

En la parte superior, la cámara posee una brida para el montaje de un manipulador de precisión (ver fotografía y esquema de la figura 2.3) que permite que el portamuestras realice tres movimientos traslacionales y dos rotacionales, todos ellos independientes. Los tres movimientos traslacionales corresponden a tres direcciones perpendiculares del espacio: dos de ellas en el plano horizontal (plano de incidencia) y la restante en la dirección vertical (perpendicular al plano de incidencia). Las dos orientaciones rotacionales permiten: *i*- cambiar el ángulo de entrada/salida del haz ya que la rotación se realiza alrededor del eje perpendicular al plano de incidencia (vertical) y *ii*- variar la orientación azimutal de la muestra sin cambiar el ángulo de entrada/salida ya que esta rotación se efectúa alrededor del eje normal a la superficie de la muestra (ver figura). Esta última rotación permite estudiar la dependencia del experimento de LEIS con las distintas orientaciones cristalográficas de la superficie-blanco.

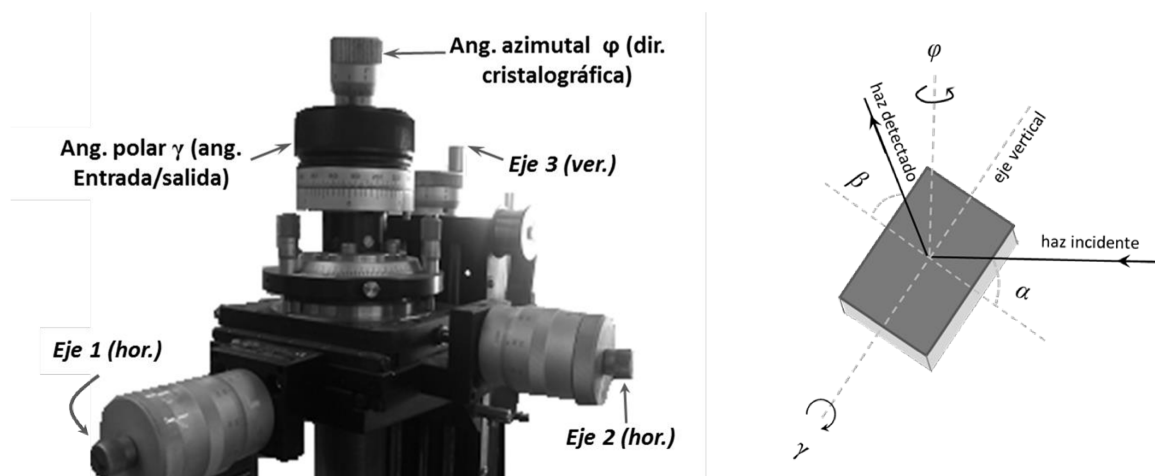


Figura 2.3: Izquierda: fotografía del manipulador de precisión que permite 5 tipos de movimientos del portamuestra: 3 traslacionales (2 en la plano horizontal de incidencia y 1 vertical) y 2 rotacionales. Derecha: diagrama de los posibles movimientos del portamuestra respecto del plano de incidencia del haz. Una rotación en γ modifica los ángulos de entrada salida α/β . Una rotación en el ángulo azimutal ϕ provoca un cambio en la orientación cristalográfica de la superficie respecto del haz incidente.

El portamuestra está construido en Mo con abrazaderas de Ta que permiten fijar la muestra. Detrás del portamuestra se encuentra un filamento calefactor de

tungsteno que posibilita el calentamiento de la muestra tanto por radiación como por bombardeo electrónico. La temperatura de la muestra se controla mediante una termocupla en contacto directo con el portamuestra. Todos los materiales que conforman el manipulador tienen una respuesta magnética débil (materiales no magnéticos) para evitar cualquier tipo de alteración en el haz incidente o dispersado. Debajo del portamuestra se encuentra montada una copa de Faraday que permite monitorear la corriente del haz incidente que llega a la muestra.

Además, la cámara posee incorporado un analizador de gases residuales cuadrupolar (Extorr XT) y un evaporador que se montó especialmente para este trabajo. El evaporador (celda de Knudsen) se utilizó para crecer las películas de C_{60} sobre $Cu(111)$ utilizadas en este trabajo.

En una de las bridas, situada en el mismo plano horizontal que los tubos de vuelo, se encuentra acoplado el cañón de iones (donde se genera el haz de iones incidente) que se describirá a continuación.

2.1.1.2. Generación, filtrado y enfoque del haz de iones.

Un cañón de iones de la marca COLUTRON [82] es empleado para realizar las etapas de generación, aceleración, filtrado y enfoque del haz incidente (ver esquema en la fig. 2.4).

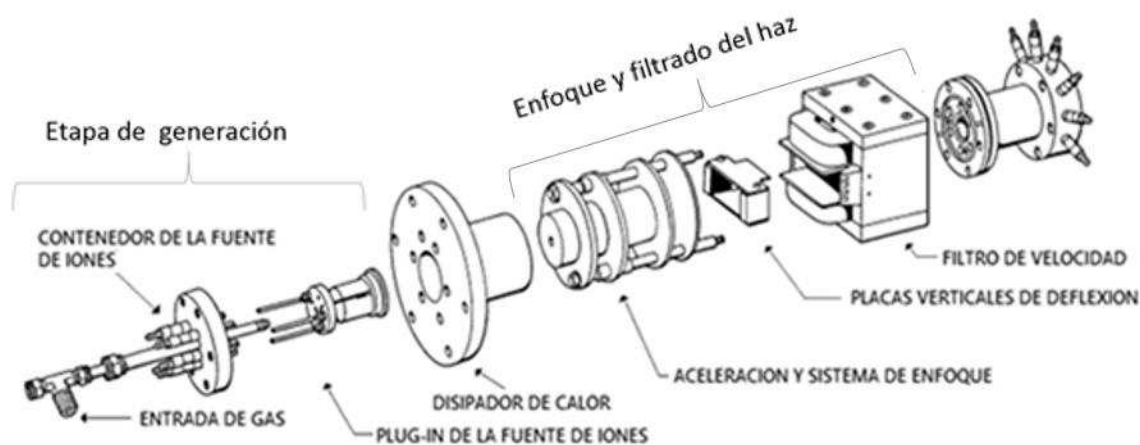


Figura 2.4: Etapa de generación, enfoque y filtrado del haz incidente mostrado a través de las distintas partes de la fuente de iones.

La etapa de generación se lleva a cabo dentro de una cámara de ionización donde un filamento caliente de W emite electrones (por emisión termoiónica) que son acelerados hacia un ánodo polarizado positivamente respecto del filamento (~150V). En su trayectoria hacia el ánodo los electrones ionizan el gas presente. Un esquema y una foto de la fuente de iones puede ser vista en la fig. 2.5.

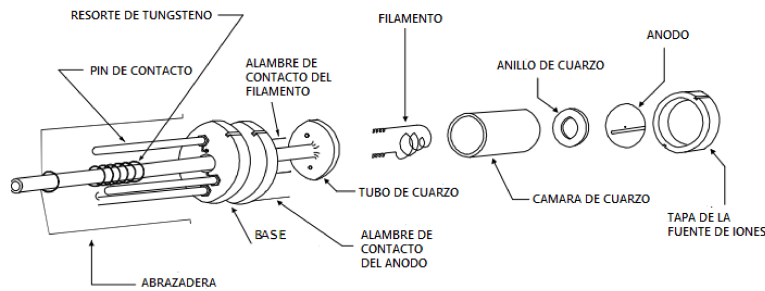


Figura 2.5: Partes principales de la fuente de iones donde el haz es generado.

Una vez generados, los iones son extraídos de la fuente de iones, acelerados y focalizados por medio de lentes de focalización. Finalmente el haz de iones pasa por un filtro de Wien que se encarga de seleccionar (dejar pasar) solo a las partículas que presentan una relación carga/masa determinada. Este filtro consiste en un electroimán y un par de placas de deflexión electrostática. Ambos producen un campo eléctrico y magnético mutuamente perpendiculares, y perpendiculares a la dirección de movimiento del haz. Luego, para que no sea deflektado el haz de iones, la fuerza neta sobre el mismo (fuerza de Lorentz) se debe anular. Por lo tanto:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = 0 \quad \Rightarrow \quad |\vec{v}| = \frac{|\vec{E}|}{|\vec{B}|}$$

Por otro lado, si el haz es previamente acelerado en por un potencial V , el mismo alcanzará una velocidad $|\vec{v}| = \sqrt{\frac{2qV}{m}}$. Usando la ecuación anterior, los iones incidentes pasarán el filtro

solo si $\sqrt{\frac{2qV}{m}} = \frac{|\vec{E}|}{|\vec{B}|}$. Esto implica que, para un potencial de aceleración fijo V (energía de

incidencia) solo existirán algunos valores discretos del cociente $\frac{|\vec{E}|}{|\vec{B}|}$ para los cuales los

iones incidentes podrán pasar el filtro sin ser alterados. Luego, escogiendo uno de estos valores del cociente $\left| \vec{E} \right| / \left| \vec{B} \right|$, se estará seleccionando un único valor de la relación carga-masa de los iones que componen el haz incidente.

Una vez filtrado y antes de ingresar a la cámara de UHV, el haz es colimado por un diafragma de entrada y uno de salida, logrando que el haz tenga un diámetro aproximado de 1mm. Es importante mencionar que la zona de generación del haz presenta un bombeo diferencial respecto de la cámara de UHV, obteniéndose un vacío en esta zona del orden de 10^{-7} Torr.

Previamente a ser colimado el haz es pulsado. Esta acción está directamente relacionada al sistema de detección por tiempo de vuelo que se detallará a continuación.

2.1.1.3. Detección por tiempo de vuelo. Adquisición de datos.

La detección por tiempo de vuelo [79] fundamentalmente consiste en medir el tiempo que tardan las partículas desde que colisionan con la superficie blanco hasta llegar al detector. Para ello es necesario que el haz incidente esté constituido por un tren de pulsos. Esto se logra mediante el pulsado del haz utilizando un par de placas paralelas (ubicadas antes de una apertura de colimación) que generan un campo eléctrico vertical, perpendicular a la dirección del haz (horizontal). Estas placas están conectadas a un generador de onda cuadrada cuya amplitud varía entre $\pm 40V$ y su período puede variarse entre $10\mu s$ y $100\mu s$. Durante casi toda la duración del pulso, el haz es deflectado y no pasa por la apertura de colimación, pero cuando la señal de voltaje pasa por $V=0$, durante los flancos de subida y bajada del pulso, el haz puede pasar por esta apertura y se genera un pulso de corta duración ($\sim 100ns$). Como es de presumir, cuanto menor sea el ancho de pulso, mejor será a resolución temporal del experimento; sin embargo, un pulso muy angosto también implica un menor número de partículas incidentes/dispersadas, es decir, una peor relación señal/ruido para el mismo tiempo de adquisición. Por otro lado, el uso de un haz pulsado en la técnica de tiempo de vuelo (TOF) reduce enormemente el daño en la superficie. En estos casos la dosis necesaria para obtener un espectro por tiempo de vuelo es del orden de 10^{11} -

10^{12} iones/cm² que, dependiendo del sistema ion-superficie, produce un daño relativamente bajo en la muestra bombardeada durante el proceso de medición.

El paquete de partículas (iones o átomos) dispersado en la dirección del tubo de vuelo, finalmente llegan al detector que se encuentra al final del mismo. Micro-channel plates (MCP) dispuestos en configuración chevron fueron los detectores utilizados en esta tesis. Las mismas son esencialmente multiplicadores de electrones que intensifican la señal producida cuando una partícula llega al detector vía emisión de electrones secundarios. Estos electrones secundarios son luego colectados por un sistema de ánodos (3) colocados detrás de la MCP y generan un pulso de electrones que es amplificado por un preamplificador (ORTEC VT120). Es importante notar que, si bien la eficiencia de detección en estos dispositivos puede depender de si se detectan partículas neutras o iones [83], ésta diferencia es despreciable cuando se trabaja con energías mayores a 1keV [11], como las usadas en esta tesis. Antes del detector MCP se encuentra un sistema de chapas deflectoras (2^{das} placas de deflexión) que permiten separar las partículas positivas, negativas y neutras, las cuales son detectadas en cada uno de los ánodos situados detrás de las MCP's. Las 1^{ras} placas de deflexión, ubicadas a la entrada del tubo de tiempo de vuelo, permiten separar las partículas neutras de las cargadas y son utilizadas cuando se desea estimar la fracción total de iones.

Con la finalidad de poder medir el tiempo de vuelo, la misma señal del generador de pulsos que va a las placas deflectoras (generadoras del tren de pulsos) es usada como pulso de start en un analizador multicanal (Ortec, MCS). De este modo, cada partícula dispersada por la muestra que alcanza el detector genera un pulso que es acumulado en un canal específico (*bin*) de tiempo del analizador MCS. La distribución en tiempos de vuelo de las partículas dispersadas es luego generada, mostrada y guardada como un histograma, llamado espectro por tiempo de vuelo, por una computadora. El inicio del espectro (“tiempo cero”) se sincroniza con el pulsado del haz incidente. Cada ciclo de la onda cuadrada de pulsado genera un pulso de iones sobre la muestra y un espectro de tiempo de vuelo. Para mejorar la estadística en torno al número de partículas por canal, este ciclo se repite sumando los espectros generados por una cierta cantidad de pulsos de iones. Los espectros por TOF se analizarán en la siguiente sección. Un diagrama de la electrónica utilizada en la detección

conjuntamente con un diagrama típico de experimento de transferencia de carga puede observarse en la figura 2.6.

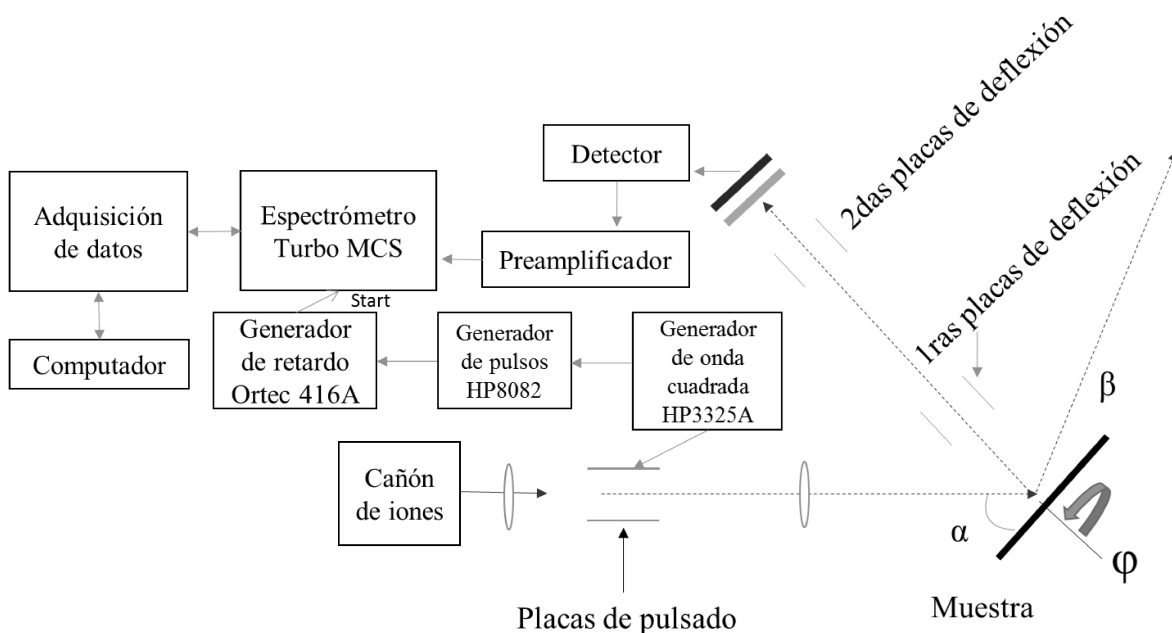


Figura 2.6: Esquema de las partes principales del equipo involucradas en la detección por tiempo de vuelo. También se esquematizan los principales componentes del equipo involucrados en un experimento de transferencia de carga.

2.1.2. Descripción de un experimento típico de LEIS. Espectros por tiempo de vuelo.

En un experimento de LEIS-TOF, el haz incidente es acelerado a una energía que en nuestro caso fue variada en el rango de 2keV a 8keV, luego colisiona con la muestra y las partículas dispersadas en un dado ángulo de scattering (135° , en este trabajo de tesis) son detectadas y separadas de acuerdo al tiempo, dado por la ec. (2.1), que les tomó recorrer la distancia L desde la muestra al detector.

En estos experimentos, toda la información relevante del problema se extrae de los espectros de tiempo de vuelo que básicamente son gráficos de intensidad de señal detectada (número de cuentas, el cual es proporcional a la cantidad de partículas dispersadas en un dado ángulo de scattering) vs. tiempo de vuelo muestra-detector (que se puede convertir a energía de la partícula dispersada).

2.1.3. Espectros en un experimento de LEIS

Si bien ya hemos discutido que la posición en tiempo de vuelo de un dado pico está relacionada con la presencia de átomos en la superficie de un elemento particular, aún no hemos analizado la intensidad del mismo.

En un experimento de LEIS con detección por tiempo de vuelo, la intensidad de la señal I para proyectiles dispersados por el elemento i con una energía de salida E_i y a un ángulo de scattering θ , está dado por [23]:

$$I(E_i, \theta) = I_0 N_i S_i T \frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (2.2)$$

donde I_0 es el flujo de proyectiles primario, N_i concentración superficial del elemento i , S_i la probabilidad de que el átomo i sea impactado por el proyectil (efecto de sombra), T factor de transmisión del analizador que incluye la eficiencia del detector, $\Delta\Omega$ ángulo sólido de entrada al detector y $d\sigma/d\Omega$ sección eficaz de interacción elástica entre el proyectil y el átomo i .

Si además se están detectando solo partículas con una carga eléctrica específica, esta intensidad deber ser multiplicada por la probabilidad P^x ($x = +, -, n$) de que el proyectil emerja de la colisión con una carga neta positiva (+), negativa (-) o neutra (n).

En un espectro de LEIS, la mayor intensidad de señal corresponde al pico elástico previamente discutido. Sin embargo, es frecuente obtener contribuciones a la señal tanto para mayores como para menores energías de la correspondiente al pico elástico. Las contribuciones a energías mayores (menores TOF) corresponden a scattering doble (o múltiple) con átomos de la primera capa atómica, mientras que la señal obtenida a energías menores corresponde a proyectiles que penetran e interactúan inelásticamente con átomos de las capas más profundas del blanco [84]. En la figura 2.7 se observa un espectro de tiempo de vuelo de H^+ incidiendo sobre 3 capas de C_{60} crecidas sobre Cu(111) donde se muestran las distintas regiones del espectro.

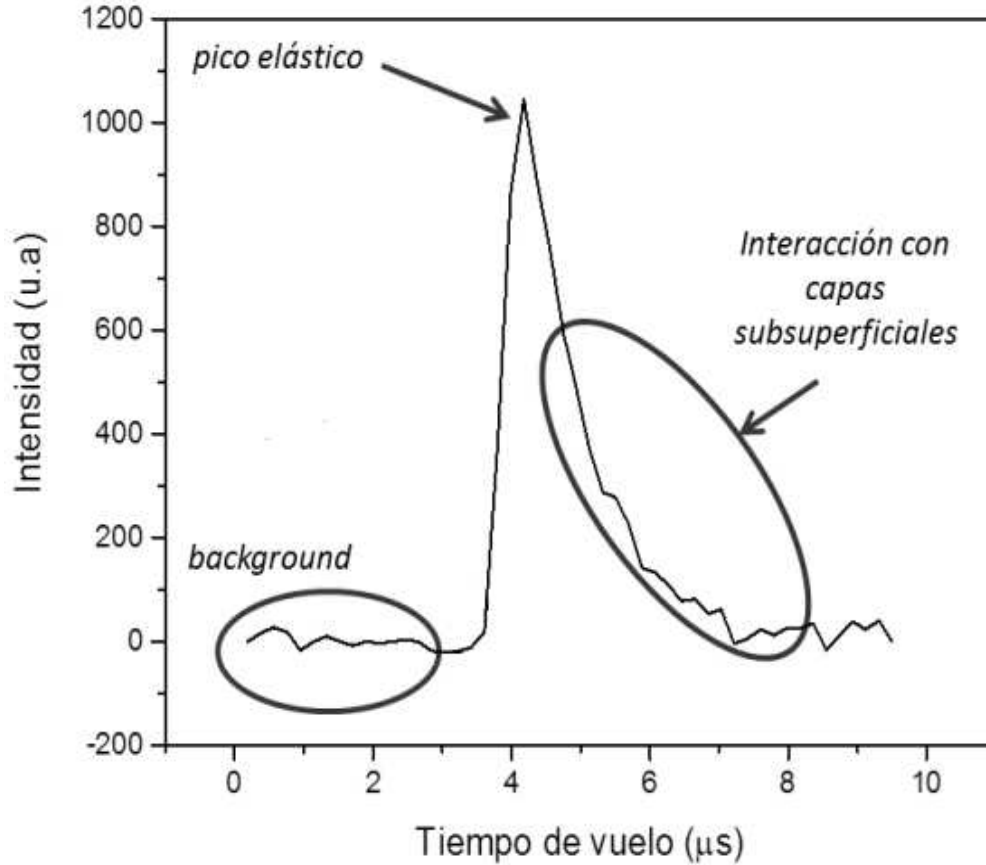


Figura 2.7: Espectro LEIS-TOF de H⁺ incidiendo (E_i=2keV, α/β=67.5°/67.5°) sobre un film grueso de C₆₀. En él se muestran las regiones correspondientes al background (ruido), posibles colisiones múltiples en la 1ª capa atómica, pico elástico y penetración de los proyectiles en las capas subsuperficiales.

Para pasar de un espectro de tiempo de vuelo a uno de energía se debe tener en cuenta que si $g(t)$ representa la distribución de partículas para el tiempo de vuelo t , el diferencial de área $g(t)dt$ representa el número de partículas dispersadas con un tiempo de vuelo entre t y $t+dt$. Luego, si $f(E)$ representa la distribución en energía, por conservación del número de partículas se debe satisfacer que:

$$g(t)dt = f(E)dE \quad (2.3)$$

Pero como por (2.1):

$$E = \frac{ML^2}{2t^2} \quad \Rightarrow \quad |dE| = \frac{ML^2}{t^3} dt \quad \Rightarrow \quad dt = \frac{t^3}{ML^2} |dE| \quad (2.4)$$

Luego:

$$g(t)dt = g(t)\frac{t^3}{ML^2}dE = f(E)dE \quad \Rightarrow \quad f(E) = g(t)\frac{t^3}{ML^2} \quad (2.5)$$

Por lo tanto la intensidad $f(E)$ en el espectro en energía se obtendrá a partir de la intensidad medida $g(T)$ en el espectro TOF usando la ec.(2.5).

Por otro lado, el incremento en tiempo de vuelo constante dt (ancho de canal en el experimento) se traduce en un incremento variable en el espectro de energía dado por la ec. (2.4)

$$|dE| = \frac{ML^2}{t^3} dt \quad (2.6)$$

Si el tiempo se mide en μs , la masa del ion en u.m.a., la distancia L en metros y la energía en keV, todas estas ecuaciones se pueden escribir como:

$$E[keV] = \frac{5.189}{(t[\mu s])^2} (L[m])^2 \quad |dE[keV]| = \frac{10.378}{(t[\mu s])^3} (L[m])^2 dt[\mu s] \quad f(E) = \frac{g(t)(t[\mu s])^3}{10.378(L[m])^2}$$

Para nuestro caso particular en que $L=1.572m$, estas ecuaciones quedan:

$$E[keV] = \frac{12.82}{(t[\mu s])^2} \quad |dE[keV]| = \frac{25.65}{(t[\mu s])^3} dt[\mu s] \quad f(E) = \frac{g(t)(t[\mu s])^3}{25.65} \quad (2.7)$$

En la figura 2.8 (izquierda) se muestra un espectro TOF de H^+ incidiendo sobre Cu(111) con una energía de incidencia de 2keV, trasladado a espectro en energía en la figura 2-8 (derecha) por medio del set de ecuaciones (2.7).

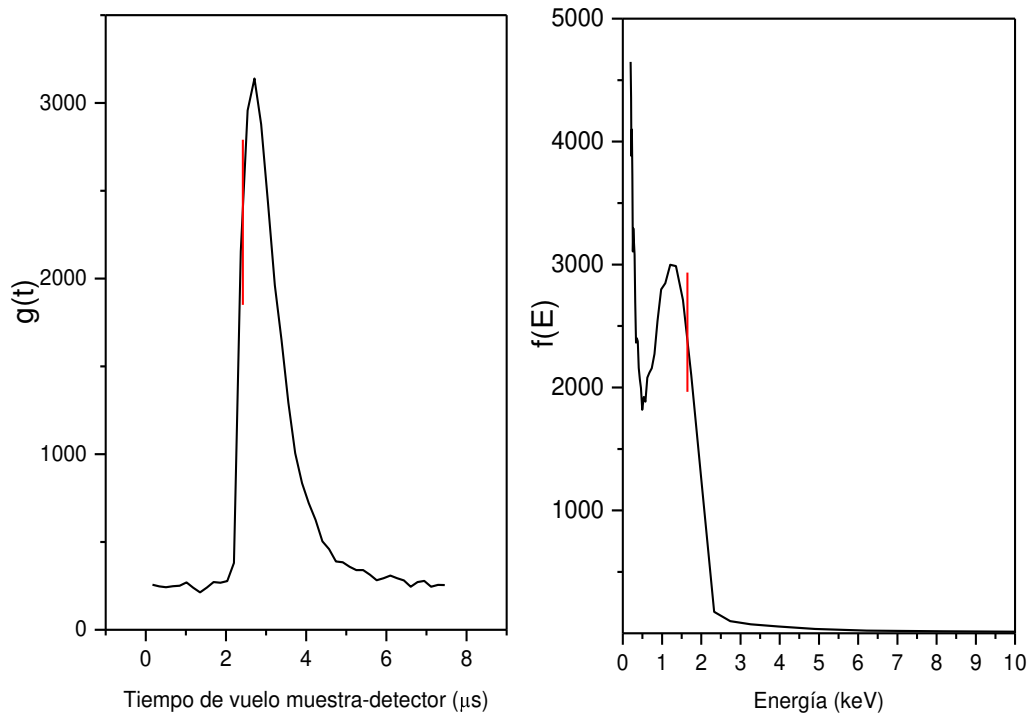


Figura 2.8: Izquierda: espectro LEIS-TOF de H^+ incidiendo sobre $\text{Cu}(111)$ a 2keV . Derecha: el mismo espectro pasado a escala de energía usando el set de ecuaciones (2.7). Los valores teóricos del pico elástico de acuerdo a las ecuaciones (2.1) y (1.1) están indicadas mediante una línea roja. La señal intensa observada a bajas energías se debe al factor t^3 en la expresión para $f(E)$ (ec. (2.7)).

Si bien en nuestros experimentos solo usamos espectros TOF, todos ellos pudieron haber sido trabajados del mismo modo pasándolos a espectros en energía.

En la figura 2.9 se muestran espectros de tiempo de vuelo normalizados de H^+ incidiendo a 2keV para las tres muestras utilizadas: $\text{Cu}(111)$ limpio, un film grueso (3 monocapas) de C_{60} depositadas sobre $\text{Cu}(111)$ y una monocapa de C_{60} depositada sobre $\text{Cu}(111)$.

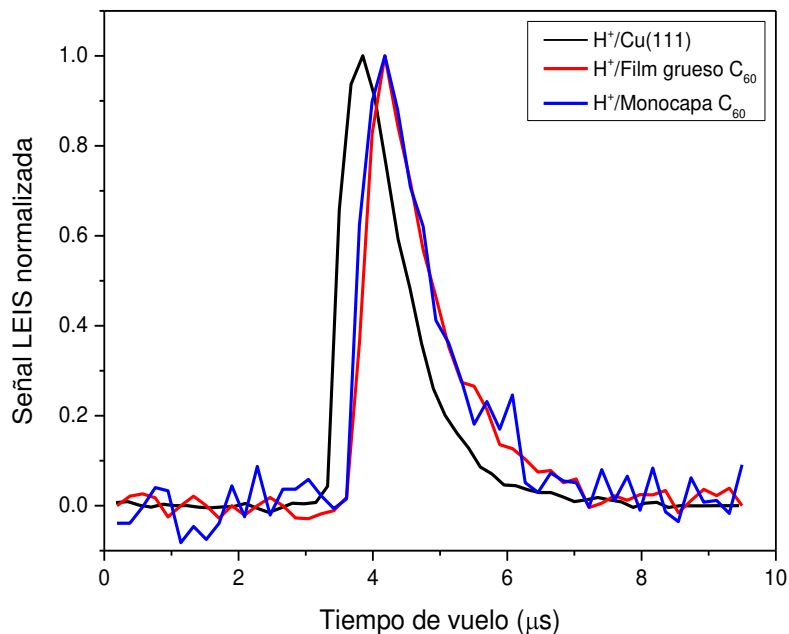


Figura 2.9: Espectros normalizados LEIS-TOF de H^+ incidiendo sobre las tres muestras estudiadas. Las diferencias en tiempo de vuelo, relación señal-ruido y anchos en el espectro evidencian la colisión del proyectil con uno y otro átomo.

Para esta energía de incidencia y para nuestra geometría experimental, las posiciones de los picos elásticos usando la ec. (2.1) corresponden a $3.71\mu s$ y a $3.40\mu s$ (tiempo total de vuelo desde las placas deflectoras al detector) para iones dispersados por átomos de C y Cu, respectivamente. Si bien esta diferencia no es considerable, puede ser apreciada claramente en la figura. Otros aspectos distintivos son la menor relación señal-ruido (relacionada a una menor sección eficaz de scattering) y espectros ligeramente más anchos (mayor penetración de los proyectiles de H en las capas subsuperficiales) para el caso de dispersión por la superficie compuesta por moléculas de C_{60} .

2.2. Método experimental

Nuestros experimentos consistieron en preparar las distintas muestras [Cu(111), $C_{60}/Cu(111)$], y luego medir el intercambio de carga en colisiones de protones con estas muestras utilizando la técnica LEIS-TOF bajo diferentes condiciones (energía primaria, ángulo de incidencia, ángulo azimutal). Los métodos usados se detallan a continuación.

2.2.1. Crecimiento y diseño de las muestras utilizadas

El sustrato utilizado en todos los casos consistió de un monocristal comercial de Cu(111) de 1cm de diámetro (Surface Preparation Lab, Zaandam, Holanda; 99,99% de pureza). Antes de cada experimento de transferencia de carga de H^+ sobre Cu(111) se efectuó la limpieza de la muestra mediante bombardeo con iones de Ar^+ acelerados a 6keV con un ángulo de incidencia de 30° medido respecto de la superficie (la corriente total medida en la copa de Faraday para esta energía es del rango de 400 a 600nA). Para un ángulo azimutal fijo, inicialmente se deja que el haz de iones impacte en el centro de la muestra (valor calibrado con anterioridad) y luego de 30 minutos de bombardeo se varía la altura de la muestra en 2mm, hasta barrer toda la muestra. Luego, se varía el ángulo azimutal y se inicia un nuevo ciclo de bombardeo, que se detiene una vez completados todos los puntos de limpieza de la muestra. La superficie de Cu(111) es luego reconstruida con un tratamiento térmico de $550^\circ C$ durante 5 minutos.

La calidad del proceso de preparación de la superficie ejecutado es finalmente verificada: i) observando la ausencia de los picos de recoil de las principales impurezas del Cu (H, O, C) en los espectros de LEIS medidos con Ar como proyectil; y ii) mediante espectroscopía Auger, contrastando los picos de los contaminantes usuales (C, S, O) con los correspondientes al Cu. En caso de presencia importante de contaminantes, los ciclos de limpieza se repiten tantas veces como sea necesario. Finalmente mediante LEED se verifica la correcta reconstrucción cristalina de la superficie.

Este procedimiento se efectuó también antes de la evaporación del C_{60} para el crecimiento del film grueso (3 capas) y de la monocapa de C_{60} sobre Cu(111).

2.2.1.1. Evaporación de C_{60}

Con la certeza de poseer una superficie limpia y bien reconstruida de Cu(111), la misma se posiciona en frente de una celda de Knudsen (evaporador), como se observa en la fotografía mostrada en la figura 2.10, con el fin de crecer los films de C_{60} sobre el sustrato de Cu(111) en la misma cámara de UHV donde se realizan los experimentos de transferencia de carga.

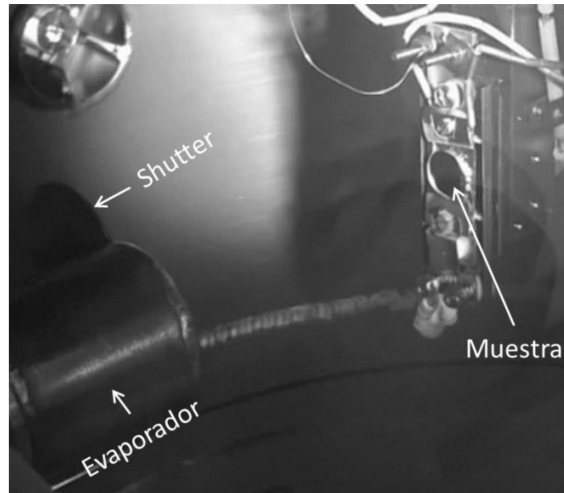


Figura 2.10: Fotografía que muestra el posicionamiento de la muestra frente al evaporador durante la deposición de C_{60} .

El evaporador consiste de una celda, calentada mediante un filamento de tungsteno, que tiene incorporada una termocupla que permite controlar la temperatura de su interior. La celda se llena previamente con el C_{60} (SES Research, 99.95% de pureza). La temperatura de sublimación de este material es de 350°C . El evaporador está provisto de un obturador (*shutter*) magnético. Una vez alcanzada la temperatura de sublimación el *shutter* se abre, mediante un controlador externo, permitiendo la difusión del vapor hacia el exterior (fotografía de la fig. 2.10). Una vez transcurrido el tiempo necesario para la formación del film de C_{60} con el espesor deseado, el shutter es cerrado nuevamente.

El espesor del film a crecer está directamente relacionado con el tiempo de deposición de C_{60} sobre el sustrato. Por ejemplo, con nuestras condiciones experimentales, para la formación de un recubrimiento grueso (tricapa) se evapora C_{60} durante 80 minutos, mientras que para la formación de una monocapa de C_{60} , 30 minutos es suficiente. Estas condiciones se obtuvieron de estudios experimentales previamente realizados donde se usa espectroscopia Auger para caracterizar el crecimiento de distintos espesores de films de C_{60} sobre un sustrato de Cu(111) monocristalino [76].

Finalizada la evaporación de C_{60} sobre el sustrato de Cu, se posiciona la muestra frente al cañón de electrones del sistema LEED-Auger, se ajusta el equipo para adquirir espectros AES y verificar su crecimiento. También se toman imágenes de patrones

de difracción para observar el ordenamiento atómico del adsorbato sobre el sustrato [76] (ver figura 1.10). Siempre que se termina un set de experimentos de transferencia de carga correspondientes a una energía dada, se limpia la superficie de Cu(111), se reconstruye y crece el film de C₆₀, para iniciar un nuevo experimento.

2.2.2. Experimentos de intercambio de carga.

Para las mediciones realizadas en esta tesis, el haz de protones se genera a partir de la inserción de gas hidrógeno (Linde gas, pureza 99.999%) a presiones adecuadas (500mTorr) dentro de la cámara de ionización descrita en la sección 2.1.1.2. Los iones producidos de esta manera se aceleran a la energía deseada y luego atraviesan un filtro de Wien que separa los protones positivamente cargados (H⁺) de otros iones de diferente relación carga/masa (H₂⁺, por ejemplo). El rango de energía utilizado en todos los experimentos realizados fue de 2 a 8 keV con variaciones de 1keV.

Antes de ser dispersados por la muestra, el haz es pulsado para generar una referencia temporal y espacial) y los paquetes de iones incidentes son colimados por un par de aperturas y lentes de focalización. De este modo, se logra un diámetro del haz del orden de *1mm* justo antes de colisionar con la superficie. Luego de la colisión, el paquete de iones dispersado hacia la dirección de detección se dirige a lo largo del tubo de vuelo hasta alcanzar el detector. La distancia de la muestra al detector es de 157,8cm y los ángulos de entrada/salida (α/β), que se ajustan mediante el manipulador descrito en la sección 2.1.1.1, usados en el presente estudio fueron de 45°/90° y 67.5°/67.5° medidos respecto a la superficie. Como se mencionó previamente, el ángulo de dispersión (suma de ángulos de entrada y salida) en nuestro espectrómetro es fijo e igual a $\theta=135^\circ$. Estas geometrías de dispersión fueron particularmente elegidas para contrastar con los resultados teóricos en donde se asume scattering normal ($\alpha=\beta=90^\circ$, $\theta=180^\circ$).

Una vez dispersados el haz de iones llega al detector, que básicamente consta de tres ánodos independientes (electrodos) colocados detrás de placas deflectoras (ver figura 2.1). Para determinar la fracción de carga positiva, neutra y negativa dispersada se miden 4 espectros provenientes de dos experimentos independientes.

En el primero de estos experimentos se determina la fracción de partículas neutras dispersadas y/o fracción de iones totales dispersados. Para ello, el haz dispersado pasa a través de un par de placas deflectoras ubicadas a la entrada del tubo de vuelo, de modo de separar las partículas cargadas (deflectadas) de las partículas neutras y luego detectadas por el ánodo central del detector. De este modo, aplicando y no aplicando un voltaje adecuado a estas placas deflectoras se obtienen el par de espectros correspondientes a las partículas neutras (H^0) y al total ($H^0 + H^- + H^+$) de las partículas dispersadas.

Para el segundo experimento solo se usan las placas deflectoras ubicadas justo antes del detector y uno de los ánodos laterales. Aplicando un voltaje adecuado y previamente calibrado de deflexión V_d a estas placas se logra que solo las partículas cargadas de un signo particular lleguen a uno de los ánodos laterales y así, el espectro correspondiente a estas partículas cargadas es obtenido. Para obtener el espectro correspondiente a las partículas cargadas del signo opuesto, simplemente se invierte el voltaje aplicado a las placas deflectoras. En ambos casos, las partículas dispersadas neutras llegan al ánodo central pero no son detectadas. Si bien algo tedioso, al involucrar en ambos casos el mismo ánodo de detección y dado que la intensidad en los espectros de LEIS depende de la eficiencia del detector (ec. (2.2)), éste método de determinación de fracciones de carga evita inconvenientes y arbitrariedades en el tratamiento de datos relacionados con distintas eficiencias y características de los detectores usados para los distintos espectros,

En ambos experimentos independientes, los espectros de partículas totales y neutras (o positivas y negativas) se adquieren de forma alternada para compensar el posible error generado por las oscilaciones típicas en la corriente de incidencia.

Con la finalidad de optimizar los tiempos y calidad de la medición se automatizó la variación de voltaje en ambas placas deflectoras, sincronizándolas con el fin de la obtención de cada espectro.

Para cada experimento independiente se tomaron 20 o más espectros, dependiendo de la calidad de los mismos. Cada experimento se repitió tres veces. Se tuvo especial cuidado en el control de todos los parámetros iniciales del experimento que pudiesen

alterar la medición tales como la corriente total de iones que llega a la muestra o posibles alteraciones bruscas en los parámetros de generación del haz.

2.2.2.1. Determinación de la fracción de iones

Dado que el interés de este trabajo reside en tratar de dilucidar los mecanismos que determinan la transferencia de carga que ocurren en colisiones binarias, la fracción de iones se obtiene integrando un intervalo de tiempo de vuelo alrededor de la posición del pico elástico (región gris sombreada de la figura 2.11) observada en los espectros. Como criterio uniforme para tratar todos los espectros se estableció que el ancho total de la región a integrar sea del orden del 10% de la energía correspondiente al pico elástico. La región del espectro con tiempos de vuelo más largos corresponde a partículas que penetraron en la superficie efectuando colisiones múltiples donde intervienen distintos y complejos procesos de intercambio de carga que no son considerados por nuestro modelo teórico. Las regiones con tiempos de vuelo más corto corresponden a posibles colisiones múltiples en la primera capa atómica, tampoco tenidos en cuenta en nuestro modelo.

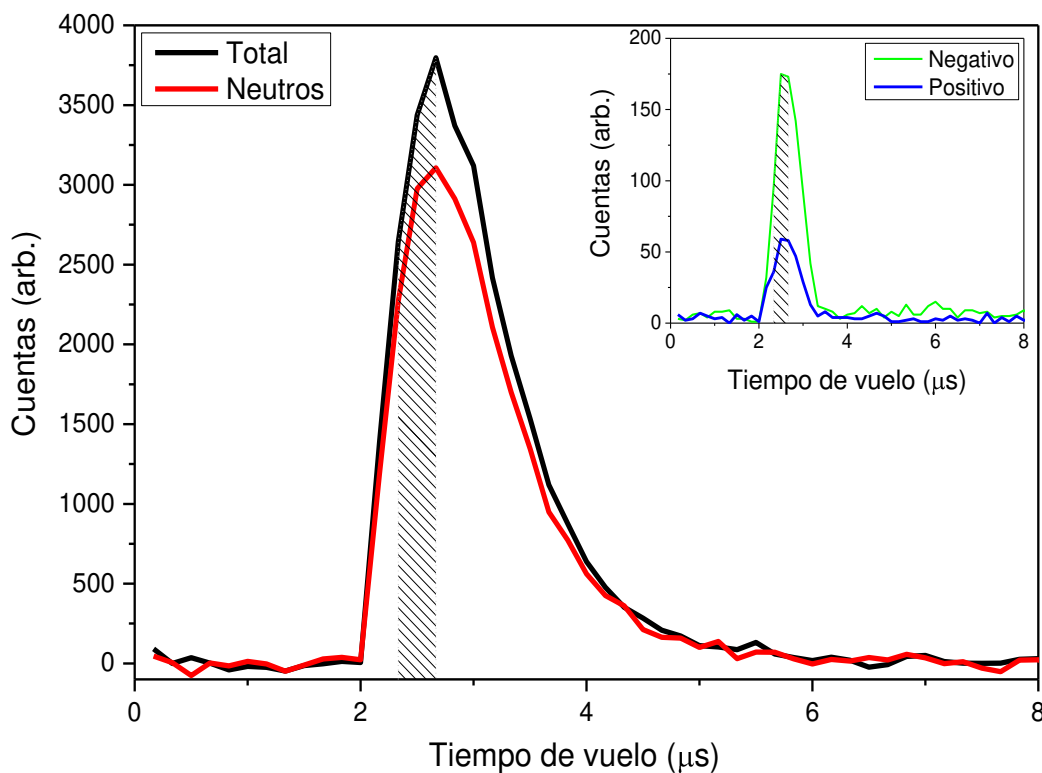


Figura 2. 11: Espectros LEIS-TOF de H incidiendo sobre Cu(111) a 5keV para el total de las partículas dispersadas (negro) y cuando solo las partículas neutras llegan al detector (rojo). En el gráfico insertado se muestran los espectros TOF análogos cuando solo iones positivos (azul) y negativos (verde) llegan al detector. Los tiempos de vuelo graficados corresponden a la distancia placas-detector. La región sombreada corresponde a la región integrada para determinar las intensidades de cada pico.

Una vez adquiridos los espectros en tiempo de vuelo de todas las cargas, se puede cuantificar las fracciones de iones totales (F) contrastando los espectros de partículas totales dispersadas y neutras mediante la relación:

$$F = 1 - \frac{N}{T} \quad (2.8)$$

donde N y T son las intensidades (número de cuentas) del espectro de partículas neutras y totales respectivamente, que se obtiene integrando en la región sombreada del espectro.

Con el valor de las fracciones totales y los espectros de iones positivos y negativos adquiridos se puede obtener la fracción de iones positivos y negativos a partir del siguiente razonamiento. Sea F^+ y F^- la fracción de iones positivos y negativos dispersados respectivamente. Luego:

$$F^+ = \frac{I^+}{I^+ + I^- + N} = \frac{I^+}{T} \quad (2.9)$$

$$F^- = \frac{I^-}{I^+ + I^- + N} = \frac{I^-}{T} \quad (2.10)$$

$$F = F^+ + F^- = \frac{I^+ + I^-}{T} \Rightarrow T = \frac{I^+ + I^-}{F} \quad (2.11)$$

Insertando (2.11) en (2.9) y (2.10) se llega a:

$$F^+ = \frac{F}{1 + \frac{I^-}{I^+}} \quad F^- = \frac{F}{1 + \frac{I^+}{I^-}} \quad (2.12)$$

donde I^+ e I^- son las intensidades de los espectros de iones positivos y negativos promediada en la región alejada al pico elástico. Para calcular la relación I^+/I^- (o I^-/I^+) se usan

las regiones sombreadas de los picos tal como se muestra en el gráfico insertado de la Fig. 2.11.

Luego, de acuerdo a las ecuaciones (2.12) y (2.8), las fracciones de carga dispersadas positivas, negativas y totales pueden ser determinadas a partir de los cocientes de intensidades N/T e I^+/I^- obtenidos en los experimentos independientes descriptos.

2.3. Enfoque teórico.

Teniendo en cuenta que los niveles de ionización y afinidad del hidrógeno caen dentro de las bandas de conducción de todas las superficies consideradas en este trabajo, el mecanismo de intercambio de carga más eficiente es el resonante. La neutralización Auger además de ser, frente al resonante, un mecanismo más ineficiente, es poco probable en el rango de velocidades altas del protón con energías entre 2 y 8 keV [1].

El protón interactúa con la superficie durante la colisión, puede neutralizarse y luego ganar un nuevo electrón para formar un anión hidrógeno [85]. Los procesos de captura y pérdida electrónica por parte del proyectil se resumen en las fluctuaciones de carga positivo-neutro ($H^+ \leftrightarrow H^0$) y neutro-negativo ($H^0 \leftrightarrow H^-$). Y sólo consideraremos los estados de menor energía, es decir, la neutralización al estado fundamental ($1s^1$) y la formación de negativos en la configuración $1s^2$.

Si bien existe una probabilidad no nula de neutralización y formación de negativos involucrando los estados excitados del proyectil, la energética de estos estados comparada con los fundamentales hace que la probabilidad de ocurrencia de los mismos sea baja.

El Hamiltoniano de Anderson Newns,

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\sigma} (\varepsilon_I + U \hat{n}_{a\sigma}) \hat{n}_{a-\sigma} + \sum_{\vec{k}, \sigma} (V_{\vec{k}, a} \hat{c}_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a, \sigma} + c.c) \quad (2.13)$$

permite estudiar adecuadamente el proceso de intercambio de carga resonante que ocurre debido a la interacción de un átomo de valencia s (caso del hidrógeno) con una superficie ya sea metálica, semiconductor o aislante. En (2.13), \vec{k} es el índice de banda del estado del sólido $\Psi_{\vec{k}}$ con energía $\varepsilon_{\vec{k}}$, el índice a se refiere al orbital de valencia tipo s del

átomo proyectil que tiene una energía de ionización \mathcal{E}_I y U representa la repulsión electrónica en el mismo orbital. Los operadores de creación $\hat{c}_{a,\sigma}^+$ o destrucción $\hat{c}_{a,\sigma}$ crean o destruyen un electrón con proyección de spin σ en el estado a ; $\hat{n}_{a,\sigma}$ es el operador número de ocupación y $V_{\vec{k},a}$ es el término de acoplamiento que tiene en cuenta la interacción entre los estados del sólido y los estados del átomo proyectil.

La aplicación exitosa de este modelo depende de un buen cálculo del término de $V_{\vec{k},a}$ [86, 87]. Usando una expansión de los estados de sólido en una base atómica centrada

en los átomos del mismo, $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\alpha, \vec{R}_m} c_{\alpha, \vec{R}_m}^{\vec{k}} \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_m)$, el término $V_{\vec{k},a}$ puede ser calculado

como:

$$V_{\vec{k},a} = \langle \Psi_{\vec{k}} | V | \phi_a \rangle = \sum_{\alpha, m} c_{\alpha, m}^{\vec{k}} \langle \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_m) | V | \phi_a(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \quad (2.14)$$

donde el término de acoplamiento átomo-átomo $V_{\alpha m, a}(\vec{R}) = \langle \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_m) | \hat{H} | \phi_a(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$ está referido a un *set* de bases atómicas simétricamente ortogonalizadas [88] en el espacio dimérico formado por el átomo proyectil en la posición \vec{R} y el átomo de la superficie en \vec{R}_m (ambas posiciones son medidas con respecto a un origen común elegido en el átomo dispersor de la superficie).

A su vez, el conjunto de funciones $\varphi_{\alpha m} = \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_m)$ constituye también una base atómica simétricamente ortogonalizada. Esto es, dichos orbitales tienen información de todos los orbitales atómicos $\varphi_{\beta}^0(\vec{r} - \vec{R}_m)$ centrados en los distintos átomos del sólido a través del proceso de ortonormalización simétrica [88]: $\varphi_{\alpha m'} = \sum_{\beta, m} (S)_{\alpha m, \beta m'}^{-1/2} \varphi_{\beta m'}^0$, siendo $(S)_{\alpha m, \beta m'}$ la matriz de overlap entre los distintos orbitales atómicos. De esta forma los acoplamientos ortogonalizados $V_{\alpha m, a}(\vec{R})$ incorporan las características topológicas de la superficie donde están los átomos que la constituyen. Como consecuencia, los acoplamientos con un átomo de carbono en una superficie de HOPG o con el mismo átomo de C en una superficie de C₆₀

serán diferentes. Por otro lado, las integrales de acoplamiento átomo-átomo se calculan a partir del modelo *de enlaces de a pares* desarrollado en nuestro grupo, que incluye las interacciones electrón-núcleo y electrón-electrón en aproximación de campo medio [86].

De acuerdo a la ecuación (2.14), se requiere conocer las funciones de onda $\Psi_{\vec{k}}$. Sin embargo, en nuestro cálculo de transferencia de carga entre átomos y superficies, ésta información entra a través de la matriz densidad del sólido definida como:

$$\rho_{i,j,\alpha,\beta}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} c_{\alpha,i}^{\vec{k}} c_{\beta,j}^{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (2.15)$$

Luego, primero se necesita un buen conjunto de bases atómicas [89, 90] para calcular los términos de acoplamiento átomo-átomo $V_{\alpha m,a}(\vec{R})$ y luego se requiere un buen cálculo de la matriz densidad del sólido (2.15). Esta matriz es calculada en la aproximación de la teoría del funcional densidad (DFT) utilizando el código FIREBALL [65, 91, 92], basado en una aproximación LCAO de los estados del sólido consistente con nuestro modelo para el cálculo de los parámetros del Hamiltoniano.

La dispersión de iones en una superficie es un proceso dependiente del tiempo debido al movimiento del ión proyectil con una velocidad finita \vec{v} . Las energías cinéticas analizadas son suficientemente grandes como para poder considerar el movimiento del ión como clásico. Resulta además una buena aproximación considerar al ión moviéndose a lo largo de trayectorias rectilíneas con velocidad constante dadas por $\vec{R}(t) = \vec{R}_p + \vec{v}_{in(out)}|t|$, donde $\vec{v}_{in(out)}$ es la velocidad a lo largo de la trayectoria de entrada (salida) del ión, \vec{R}_p es el punto de retorno que ocurre a la distancia más cercana de aproximación a la superficie y $t = 0$ es elegido como el tiempo para el cual el proyectil alcanza el punto de retorno.

La correcta condición asintótica del estado atómico centrado en el átomo que se mueve con velocidad constante respecto de la superficie, se obtiene multiplicando la función de onda atómica $\phi_a(\vec{r} - \vec{R}(t))$ por el llamado factor de traslación:

$$\phi_a(\vec{r} - \vec{R}(t)) \equiv \phi_a(\vec{r} - \vec{R}(t)) e^{i(\vec{v} \cdot \vec{r} - v^2 t/2)} \quad (2.16)$$

Se tiene en cuenta así el cambio de impulso lineal y energía cinética del electrón al pasar de la superficie al átomo en movimiento relativo (se usarán unidades atómicas salvo en los casos en que se expliciten unidades diferentes). Una mejor aproximación del término de acoplamiento $V_{\vec{k},a}$ en el caso de un proceso de colisión es considerar la expresión (2.16) en su cálculo:

$$V_{\vec{k}_a}(t) = \sum_{\alpha,m} c_{\alpha}^{q*} e^{-i\vec{k}_{||} \cdot \vec{R}_m} \left\langle \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_m) \left| \hat{V} e^{i\vec{v} \cdot \vec{r}} \right| \phi_a(\vec{r} - \vec{R}_a(t)) \right\rangle e^{-iv^2 t/2} \quad (2.17)$$

En (2.17) hemos desglosado los coeficientes teniendo en cuenta las componentes paralela y perpendicular a la superficie del vector de onda, $\vec{k} = (\vec{k}_{||}, q)$, de acuerdo a la expresión $c_{\alpha,m}^{\vec{k}^*} = c_{\alpha}^{q*} e^{-i\vec{k}_{||} \cdot \vec{R}_m}$. Podemos reescribir (2.17) de la siguiente forma,

$$V_{\vec{k}_a}(t) = \sum_{\alpha,m} c_{\alpha}^{q*} e^{-i(\vec{k}_{||} - \vec{v}_{||}) \cdot \vec{R}_m} e^{i\vec{v}_p \cdot \vec{R}_m} \left\langle \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_m) \left| \hat{V} e^{i\vec{v} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_m)} \right| \phi_a(\vec{r} - \vec{R}_a(t)) \right\rangle e^{-iv^2 t/2} \quad (2.18)$$

donde $\vec{v}_{||}, \vec{v}_p$ son, respectivamente, la componente paralela y perpendicular a la superficie de la velocidad del proyectil. Así escrito podemos ver que el acoplamiento con los estados del sólido como función del $\vec{k}_{||}$ estará desplazado en $\vec{k}_{||} = \vec{v}_{||}$ respecto del acoplamiento estático ($\vec{v}=0$) ó del caso donde el movimiento del átomo proyectil sea perpendicular a la superficie. Esto implica que si el máximo valor del acoplamiento ocurre en el caso estático para $\vec{k}_{||}=0$, en el caso dinámico ocurrirá para $\vec{k}_{||} = \vec{v}_{||}$ [93, 94]. En nuestro cálculo del acoplamiento $V_{\vec{k}_a}(t)$ consideramos $\vec{v} = 0$, lo cual significa que la velocidad sólo interviene a través de la trayectoria $\vec{R}_a = \vec{R}_a(t, \vec{v})$. Por este motivo las colisiones normales a la superficie son las que mejor descriptas están por nuestro modelo desde el punto de vista del acoplamiento como función de $\vec{k}_{||}$.

El efecto de la componente paralela de la velocidad en colisiones rasantes de iones con superficies metálicas ha sido tenido en cuenta, dentro del modelo de gas de electrones (jellium) para describir el sólido, a través del corrimiento de la esfera de Fermi [95, 7, 96]. Por otro lado, despreciar la dependencia explícita del acoplamiento con la velocidad en la colisión con ángulos de dispersión grandes no ha afectado la buena descripción de los datos

experimentales en sistemas como H y He dispersados por HOPG y Al [59, 97, 98], Li dispersado por Cu(111) y Cu(100) [24, 35]. En estos sistemas, como se discute más adelante, la transferencia de carga se define en la trayectoria de salida, que en todos los casos es a 90° de la superficie.

2.3.1. Cálculo de las fracciones de carga

Para el caso del átomo de hidrógeno el estado de valencia admite dos electrones. Las probabilidades de que el estado de carga sea negativo (P^-), neutro (P^0) o positivo (P^+) están definidas como:

$$\begin{aligned} P^- (t) &= \langle n_{a\uparrow} (t) n_{a\downarrow} (t) \rangle \\ P^0 (t) &= \langle n_{a\uparrow} \rangle + \langle n_{a\downarrow} \rangle - 2 \langle n_{a\uparrow} (t) n_{a\downarrow} (t) \rangle \\ P^+ (t) &= 1 - P^0 (t) - P^- (t) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Por eso, es suficiente calcular el valor medio de la ocupación simple $\hat{n}_{a\sigma}$ y doble $\langle n_{a\uparrow} (t) n_{a\downarrow} (t) \rangle$ para determinar las probabilidades de las diferentes configuraciones de carga. El cálculo de estas cantidades se realiza utilizando las funciones de Green-Keldysh [99]:

$$G_{aa,\sigma} (t, t') = i\Theta (t' - t) \langle \{ \hat{c}_{a\sigma}^+ (t'), \hat{c}_{a\sigma} (t) \} \rangle \quad (2.20)$$

$$F_{aa,\sigma} (t, t') = i \langle [\hat{c}_{a\sigma}^+ (t'), \hat{c}_{a\sigma} (t)] \rangle \quad (2.21)$$

Los símbolos $[,]$ y $\{, \}$ indican conmutador y anti-conmutador respectivamente; y $\langle \rangle$ representa el valor medio en el estado Φ_o que al describe el sistema interactuante en la representación de Heisenberg. Las funciones de Green (ecuaciones (2.20) y (2.21)) son calculadas perturbativamente en una aproximación de segundo orden en el parámetro de correlación electrónica U [8, 100].

La formación de iones negativos en la dispersión de protones por una superficie de HOPG (grafito pirolítico altamente orientado) ha sido estudiada en forma experimental y teórica por nuestro grupo, en el mismo rango de energías y usando geometrías

similares [98]. En dicho trabajo se arribó a una importante conclusión: la incerteza en energía introducida por la velocidad del protón disminuye la repulsión Coulombiana efectiva (U^*) electrón - electrón tal como se muestra en la figura 2.12, e invalida los corrimientos adiabáticos de los niveles del ion. Esta conclusión, relacionada con el ion-proyectil y su rango de energías de entrada, es aún aplicable a los sistemas colisionantes estudiados en esta tesis, donde el ion-proyectil es el mismo.

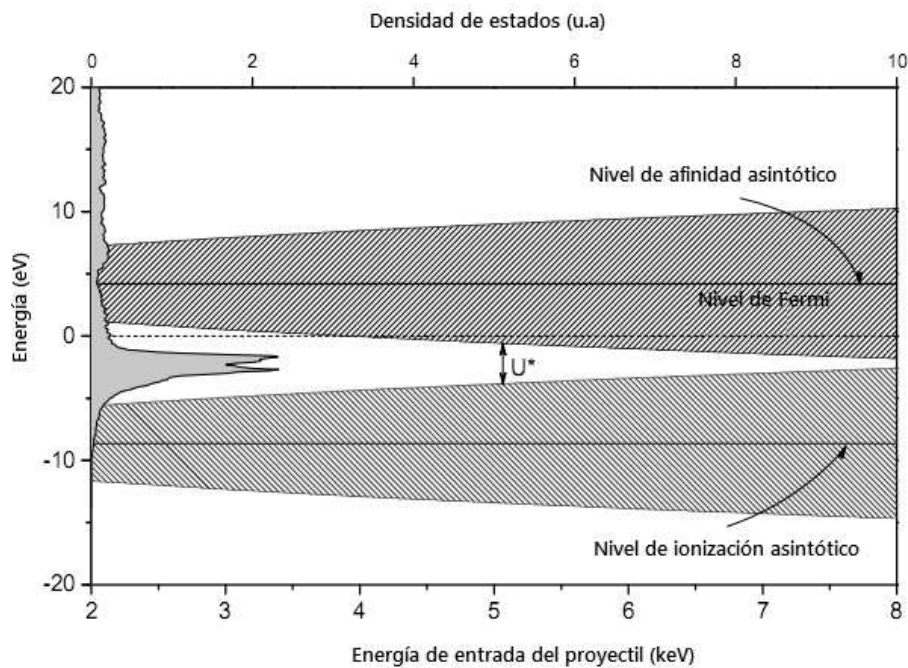


Figura 2.12: Niveles de energía asintóticos de ionización y afinidad de un electrón y sus anchos inherentes de incerteza, $\Delta E_v \approx v_p/2$ en unidades atómicas, mostrados como una función de la energía de entrada del proyectil. Se indica el parámetro de repulsión de Coulomb efectivo, U^* para la energía de entrada de 5keV. Se grafica también la densidad total de estados del Cu(111). El 0 de energía corresponde al nivel de Fermi del Cu.

La evolución temporal de las funciones de Green (2.20) y (2.21) está determinada por términos de auto-energías relacionados, por un lado, con la interacción entre los estados atómicos del proyectil y los estados de banda de la superficie, y por el otro, con la repulsión electrónica en el átomo proyectil [8, 100]. Los detalles del cálculo se muestran en el Apéndice.

El termino de auto-energía originado en la interacción átomo-sólido está dado por

$$\Xi_V^R(t-\tau) = -i\Theta(t-\tau) \sum_{\vec{k}} V_{a\vec{k}}(\vec{R}(t)) V_{\vec{k}a}(\vec{R}(\tau)) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} \quad (2.22)$$

Introduciendo la expresión (2.14) en la ecuación (2.22), y haciendo uso de la expresión (2.15), se obtiene

$$\Xi_V^R(t-\tau) = -i\Theta(t-\tau) \sum_{\alpha m, \beta m'} V_{a, \alpha m}(\vec{R}(t)) V_{\beta m', a}(\vec{R}(\tau)) \int d\varepsilon \rho_{\alpha m, \beta m'}(\varepsilon) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} \quad (2.23)$$

Es claro en la expresión (2.23) que la naturaleza localizada de la interacción entre el proyectil y los átomos del sustrato ($V_{a, \beta m}$) junto con las características extendidas y/o localizadas de la estructura de banda del sustrato ($\rho_{\alpha m, \beta m'}$) son parámetros determinantes en los procesos de transferencia de carga.

En el caso del proceso estático donde las posiciones de los átomos no dependen del tiempo, de la parte imaginaria de la transformada de Fourier de la ecuación (2.23) se obtiene el ancho de hibridización de Anderson:

$$\Gamma(\varepsilon, \vec{R}) = \pi \sum_{\alpha m, \beta m'} V_{a, \alpha m}(\vec{R}) V_{\beta m', a}(\vec{R}) \rho_{\alpha m, \beta m'}(\varepsilon) \quad (2.24)$$

La ecuación (2.24), evaluada en cualquiera de los dos niveles, ya sea de afinidad o ionización, da una estimación del ancho del nivel por la interacción con los estados de banda de la superficie del sólido.

La inversa de este ancho (en unidades atómicas) nos da el tiempo de vida media del nivel asociado a la interacción con la superficie, lo cual introduce un tiempo inherente al proceso de colisión entre iones y superficies. Conjuntamente con este tiempo característico existe otro tiempo asociado a la velocidad con que se mueve el proyectil. Ambos tiempos se definen y discuten en la sección siguiente.

2.3.2. Tiempos característicos en un proceso dinámico de transferencia de carga

La región de distancias a la superficie donde el intercambio de carga con el ión proyectil es efectivo depende de la relación entre los tiempos característicos introducidos a continuación.

- **Tiempo de interacción:** $\tau_i \approx \frac{\hbar}{2\Gamma}$, es la vida media de los niveles del proyectil debido a la interacción con la superficie y es inversamente proporcional al ensanchamiento en energía 2Γ debido a la interacción con un continuo de estados.
- **Tiempo de colisión:** $\tau_c \approx \frac{\Delta x}{v_p}$, depende de la componente perpendicular v_p de la velocidad del ión. El Δx es el intervalo de distancias donde el término de acoplamiento de la ecuación (2.14) muestra un cambio apreciable. En el caso de decaer exponencialmente como $Ve^{-x/\lambda}$, $\Delta x \approx \lambda$; si $\lambda \rightarrow \infty$ no hay prácticamente evolución dinámica debido a que la variación en x ($x=vt$) se da en tiempos muy grandes.

El tiempo de colisión τ_c está íntimamente relacionado con el principio de incerteza tiempo-energía, $\Delta E_v \tau_c \approx \hbar/2$, de donde podemos calcular el ensanchamiento en energía debido a la evolución dinámica dado por $\Delta E_v \approx v_p / 2\lambda$ en unidades atómicas. Considerando λ del orden de la unidad atómica, $\Delta E_v \approx v_p / 2$.

A partir entonces de la relación entre $\tau_c \approx \frac{1}{2\Delta E_v}$ y $\tau_i \approx \frac{1}{2\Gamma}$ podemos definir las dos situaciones límites:

(a)-*Régimen de velocidades bajas*, para el cual se cumple:

$$\tau_c \gg \tau_i \Rightarrow \frac{1}{\Delta E_v} \gg \frac{1}{\Gamma} \Rightarrow \Gamma \gg \Delta E_v$$

Se caracteriza por una pérdida de memoria del estado de carga. Esto significa que las regiones donde esta relación de tiempos característicos se cumple no influyen en la determinación del estado de carga final del proyectil. Para una dependencia de Γ que crece a medida que la

distancia a la superficie disminuye, la pérdida de memoria generalmente ocurre en las zonas próximas a la superficie, con lo cual en estos casos el proceso de transferencia de carga se define finalmente en la trayectoria de salida del proyectil, siendo independiente del estado de carga inicial y de la trayectoria de entrada.

(b)-*Régimen de velocidades altas*, para el cual se cumple:

$$\tau_c \ll \tau_i \Rightarrow \frac{1}{\Delta E_v} \ll \frac{1}{\Gamma} \Rightarrow \Gamma \ll \Delta E_v$$

Se caracteriza por una escasa posibilidad de interacción o una alta supervivencia del estado de carga inicial.

Por lo tanto el proceso de intercambio de carga tendrá lugar en forma efectiva cuando ambos tiempos sean comparables, $\tau_c \approx \tau_i \Rightarrow \frac{2}{v_{\perp}} \approx \frac{1}{\Gamma}$, tal que si la velocidad crece, la zona de interacción efectiva es donde Γ también crece, lo cual para una dependencia exponencialmente decreciente de Γ con la distancia, ocurre en regiones cercanas a la superficie. Mientras que a medida que la velocidad disminuye, la región de interacción efectiva ocurre en zonas más alejadas de la superficie donde el ancho Γ es menor.

El análisis de los tiempos característicos en los distintos sistemas estudiados en esta tesis nos permitirá inferir, fundamentalmente, la importancia de la trayectoria de entrada y las posibles contribuciones por parte de los estados localizados y extendidos de la superficie al proceso de intercambio de carga.

Capítulo 3: Estudio del proceso de transferencia de carga: H^+ colisionando con una superficie de Cu(111)

3.1 Introducción

La formación de iones negativos de Hidrógeno durante la colisión con superficies metálicas ha sido extensamente estudiada teórica y experimentalmente [3, 5, 101-105, 36, 106, 46]. Muchos de esos estudios estuvieron fundamentalmente enfocados a la formación de H^- [3, 5, 101, 102, 106] debido a su relevancia práctica en física del plasma, donde se requiere una abundante formación iones de hidrógeno negativos después de una colisión con una superficie dada. Para alcanzar esta meta, la función trabajo de la superficie del blanco (frecuentemente W(100) o Mo(001)) está generalmente disminuida a través de diferentes grados de recubrimiento de Cs [102, 106, 107], aumentándose con este método hasta un 80% la formación de H^- [106].

Los mecanismos físicos que controlan el proceso de transferencia de carga cuando los iones de hidrógeno colisionan con una superficie de cobre ya han sido investigados [103-105, 36, 46]. Sin embargo, pocos de estos artículos ofrecen soporte experimental [103, 105] y ninguno de ellos compara fracciones finales de iones positivos y negativos en un amplio rango de energías.

En este capítulo de tesis presentamos las diferentes fracciones de iones finales de H^+ colisionando con una superficie de Cu(111) en un rango de energías de 2 a 8keV, un ángulo de dispersión fijo de 135° y dos combinaciones de ángulos de entrada/salida, $45^\circ/90^\circ$ y $67.5^\circ/67.5^\circ$. Se analizan las diferencias encontradas con el sistema H/HOPG y se examina la influencia de la estructura electrónica en las fracciones de carga medidas. Se analiza particularmente la influencia del estado localizado superficial en la dependencia no monótona medida de la fracción de iones con la energía de entrada.

3.1.1. Estructura electrónica de la superficie de Cu(111)

El cobre tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) con una celda unidad de parámetro de red igual a 3.61\AA . La superficie (111) es una celda

hexagonal compacta con una reconstrucción simple (1x1) y una distancia interatómica de 2.55 Å.

Las principales características de su estructura de bandas se presentan en la figura 3.1, donde se pueden observar sus estados superficiales Shockley y Tamm. El estado superficial Shockley[108] se desprende de las bandas s-p (regiones de color gris claro) y aparece dentro del *band gap* invertido, éste estado presenta una relación de dispersión parabólica e isotrópica (tipo electrón libre), teniendo el centro de la parábola en el punto $\bar{\Gamma}$ a $\sim -0.44\text{eV}$ respecto del nivel de Fermi. El estado superficial Tamm está localizado a $\sim -1.5\text{eV}$ justo por encima de la banda d (región de color gris oscuro). Las líneas punteadas muestran resonancias presentes en la superficie del cobre.

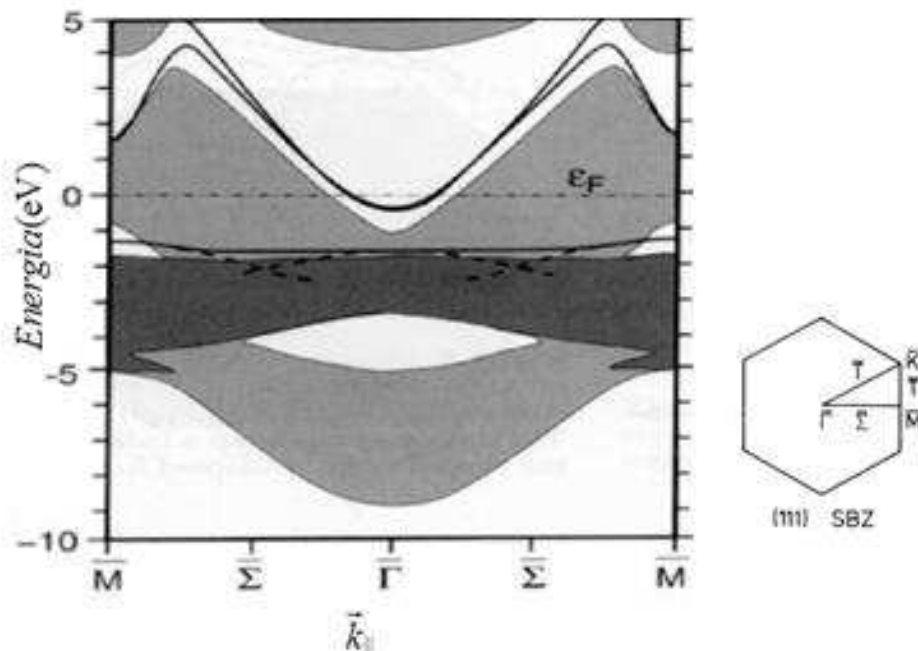


Figura 3.1: Estructura de bandas de la superficie de Cu(111) determinada por cálculos LDA-DFT. Las líneas sólidas indican los estados superficiales y las líneas punteadas las resonancias superficiales [109]. Se muestra también la primera zona de Brillouin con los caminos a lo largo de $\mathbf{k}_{//}$ correspondientes al cálculo de la estructura de banda.

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Resultados experimentales

La dependencia con el ángulo azimutal fue evaluada midiendo las fracciones de iones para dos direcciones cristalinas estructuralmente diferentes $\phi=0^\circ$ y $\phi=30^\circ$. Dado que en LEIS la interacción del proyectil se produce mayormente con la primera capa atómica, las otras direcciones tales como $\phi=60^\circ$ o $\phi=90^\circ$ son equivalentes, respectivamente.

La figura 3.2, muestra las fracciones de ión totales como función de la energía para las dos direcciones azimutales. Los errores graficados corresponden a errores estadísticos de tres mediciones independientes (cada una con su error) de cada una de las fracciones de carga referidas.

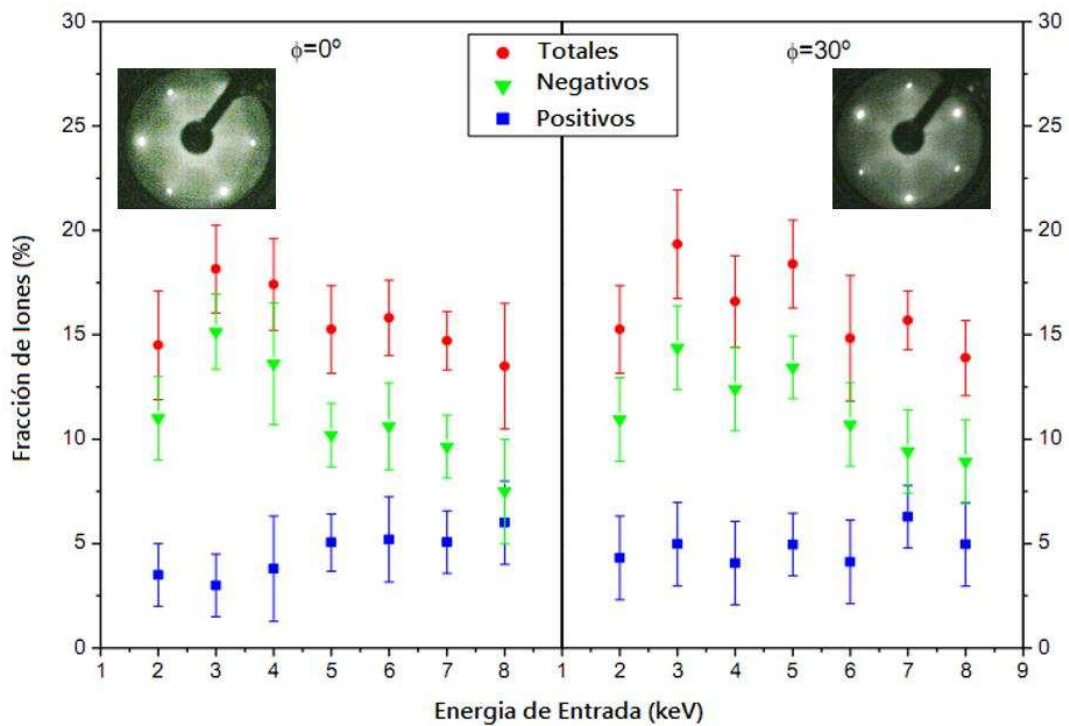


Figura 3.2: Fracción de iones obtenidas para dos direcciones azimutales $\phi=0^\circ$ y $\phi=30^\circ$ para ángulos de entrada/salida ($45^\circ/90^\circ$).

Experimentalmente se evalúa también la influencia de los ángulos de entrada y salida, comparando las geometrías $45^\circ/90^\circ$ y la especular $67.5^\circ/67.5^\circ$ en la figura 3.3.

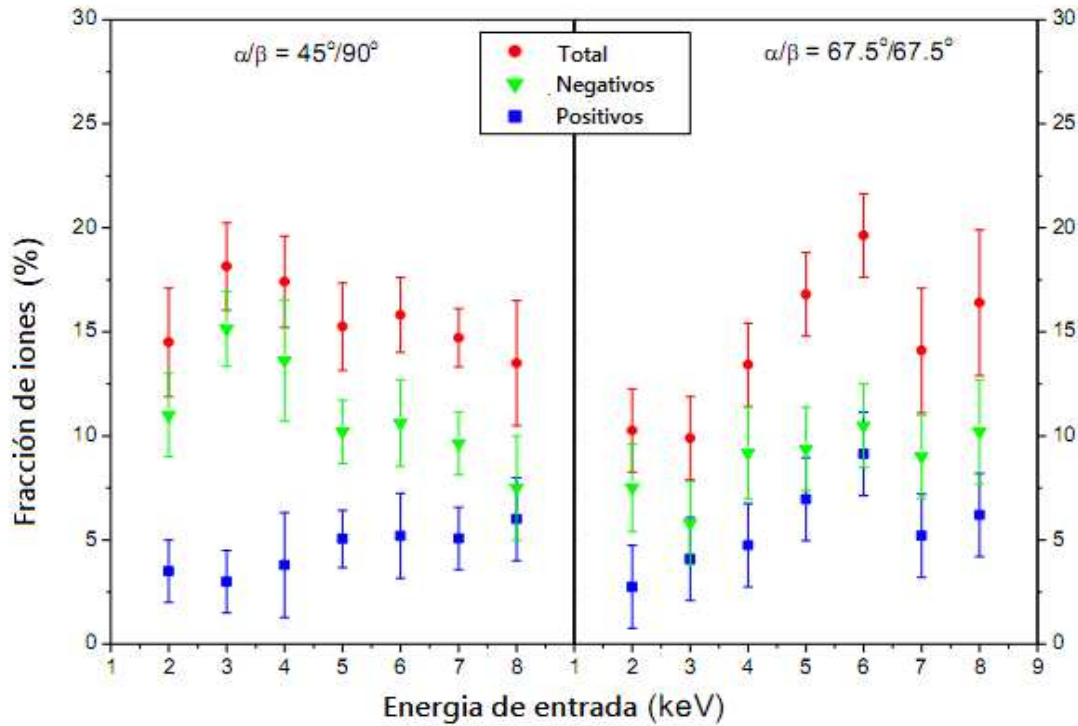


Figura 3.3: Fracción de iones en función de la energía cinética de entrada del proyectil en dos configuraciones geométricas diferentes: $45^{\circ}/90^{\circ}$ y especular ($67.5^{\circ}/67.5^{\circ}$). El ángulo azimutal es $\varphi=0^{\circ}$.

Cinco características principales se observan del experimento:

- i) No se aprecian diferencias importantes en las fracciones de iones obtenidas para ambas direcciones azimutales ya sea en su dependencia con la energía como en la magnitud de las mismas (Figura 3.2).
- ii) Si bien las magnitudes no difieren apreciablemente, se observa una importante sensibilidad a los ángulos de entrada/salida en cuanto a las dependencias con la energía de entrada de las fracciones de iones totales, negativos y positivos.
- iii) Las fracciones de iones negativos exceden a las positivas en todo el rango de energía, siendo esta relación más marcada en el caso de la geometría $45^{\circ}/90^{\circ}$.
- iv) La dependencia de la fracción total con la energía de entrada es fundamentalmente determinada por la fracción de iones negativos.
- v) En cuanto a las magnitudes de las fracciones de iones medidas, la fracción de iones negativos varía entre 8% y 15%, mientras que la fracción de iones positivos permanece por debajo del 10% en todo el rango de energías medidas.

El análisis de la dependencia en energía de las fracciones de iones experimentales indica que pequeñas variaciones en la geometría de colisión (ángulo de entrada/salida) introducen cambios apreciables en el proceso de transferencia de carga. De modo contrario, la fracciones de iones medidas en la dispersión de protones por una superficie de HOPG [30, 98], muestra magnitudes y tendencias similares para dos muy diferentes geometrías de colisión: (i) con ángulo de dispersión de 135° y ángulos de entrada/salida $45^\circ/90^\circ$, y (ii) con ángulo de dispersión de 45° y ángulos de entrada/salida $15^\circ/30^\circ$ (ver la figura 1 de la referencia [98]). Es posible inferir entonces que las particularidades de la estructura electrónica de la superficie de Cu(111), tal como el band-gap proyectado en la dirección normal a la superficie y la presencia del estado localizado superficial, son posibles responsables de que el estado de carga final del proyectil sea más sensible a la trayectoria.

Por otro lado, la fracción de iones negativos medida a 2keV para $\alpha/\beta = 45^\circ/90^\circ$ puede ser contrastada con la mostrada en la figura 4 de la referencia [105]. Seleccionando en esta figura la fracción de iones negativos que corresponde a la configuración geométrica ($40^\circ/90^\circ$) más cercana a nuestro experimento ($45^\circ/90^\circ$), los autores obtuvieron 8% contra el 11% medido en nuestro caso. Ambos resultados muestran un buen acuerdo considerando el error experimental y las siguientes diferencias: i) el blanco utilizado en [105] es una muestra de cobre policristalino, ii) el método para determinar la fracción de iones: mientras en nuestro trabajo solo seleccionamos el pico elástico, en [105] se integra todo el espectro, y iii) una ligera diferencia en la geometría de colisión.

3.3. Resultados teóricos

3.3.1. Análisis de la estructura de banda y densidad de estados

Inicialmente, nos abocaremos a identificar la dirección en la que se mueve el ión proyectil en la red real y en la red recíproca del Cu(111). La disposición de los átomos de la última capa atómica (capa más superficial) de la red de Cu(111) corresponde a la figura 3.4a. La correspondiente red recíproca de esta red bidimensional se grafica en la figura 3.4b.

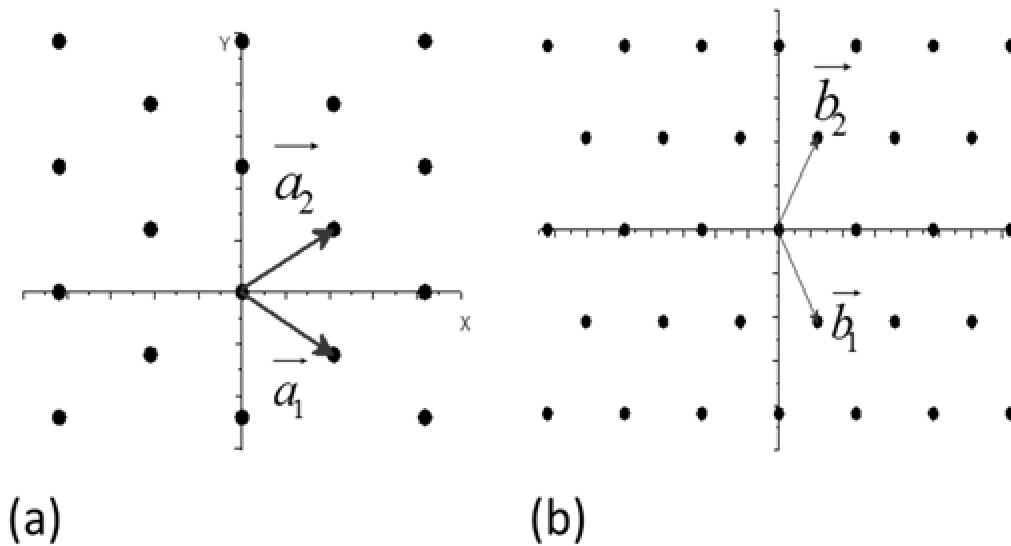


Figura 3.4: a. Estructura cristalina bidimensional de la capa más superficial del Cu(111) b. Red recíproca con sus respectivos vectores primitivos. Los parámetros de red respectivos son $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2.56 \text{ \AA}$ y $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 2.835 \text{ \AA}^{-1}$ [110]. Al graficar la red generada por estos vectores primitivos queda una red recíproca igual a la real (triangular), pero rotada en 30° .

Por las mediciones hechas con LEED y por trabajos previos de análisis cristalográficos vía LEED [111-113], sabemos que las dos orientaciones azimutales de la muestra exploradas corresponden a la disposición de los átomos de Cu(111) mostrada en la figura 3.5, relativa al plano de incidencia del haz. Para el caso de $\varphi = 0^\circ$ la proyección de la trayectoria del ión sobre el plano de la muestra es a lo largo del eje definido como x en la fig. 3.4a. Esta dirección del haz corresponde a recorrer la primera zona de Brillouin en la dirección x desde el punto $\bar{\Gamma}$ (centro de zona) al punto \bar{M} , tal como se muestra en la figura 3.6. Para el caso en que la dirección azimutal explorada sea $\varphi = 30^\circ$, la primera zona de Brillouin se recorre desde el punto $\bar{\Gamma}$ al punto \bar{K} (ver figura 3.6)

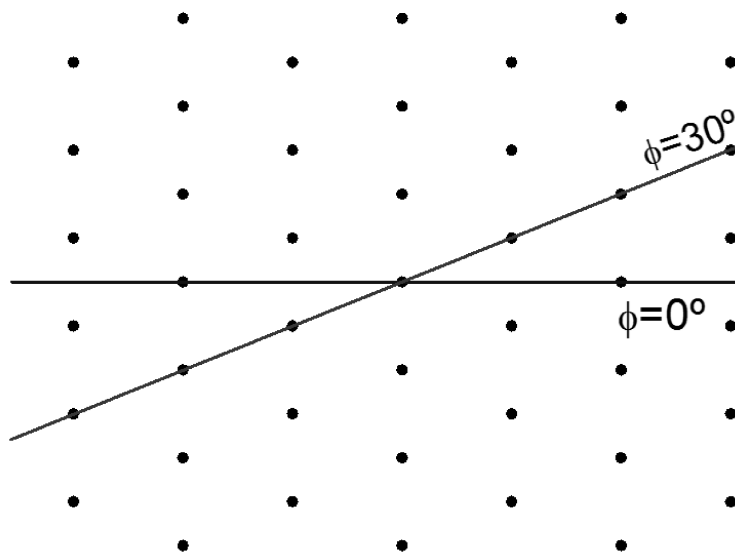


Figura 3.5: Vista desde arriba de la primera capa atómica de la red real de la superficie de Cu(111). Las líneas rojas indican la proyección en el plano de muestra de los haces de iones incidentes y dispersados.

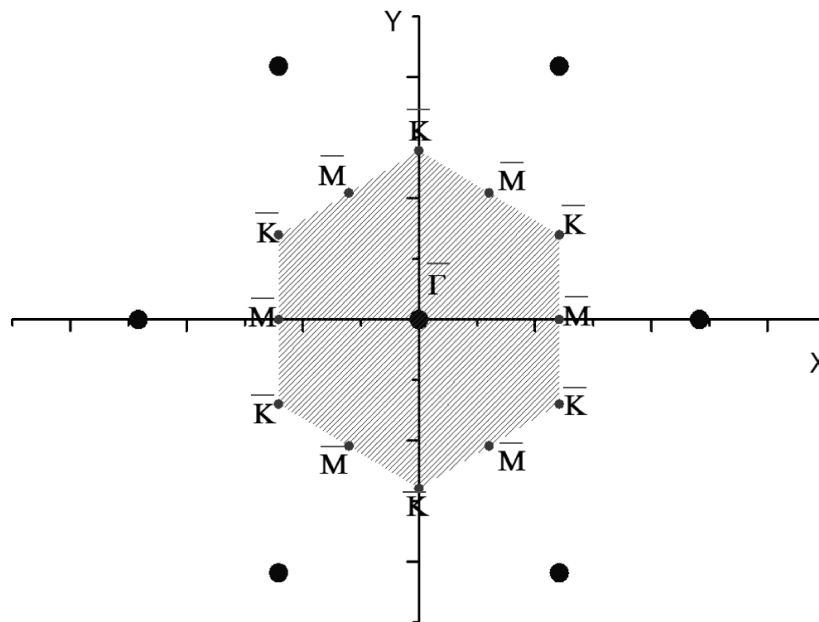


Figura 3.6: Primera zona de Brillouin de la red bidimensional del Cu(111) mostrada en la fig. 3.5. Los puntos más relevantes de esta zona ($\bar{\Gamma}$, \bar{M} , \bar{K}) están indicados.

Podemos ver en la figura 3.6 que debido a la simetría de la red, existen 6 direcciones equivalentes (separadas por 60°). Los valores de $k_{||}$ que corresponden a los puntos \bar{M} y \bar{K} son, respectivamente, $k_{||}^{\bar{M}} = 1.417 \text{ \AA}^{-1}$ y $k_{||}^{\bar{K}} = \frac{2}{\sqrt{3}} k_{||}^{\bar{M}} = 1.636 \text{ \AA}^{-1}$.

La estructura de banda calculada en la aproximación de la teoría de funcional densidad (DFT) [92] usada en nuestro cálculo de transferencia de carga se muestra en la figura 3.7 [65] y sigue el camino $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} descrito anteriormente. Podemos observar que en el punto $\bar{\Gamma}$ el L-gap se extiende de 6.03 a -1.54 eV (las energías son medidas con respecto al nivel de Fermi). El estado superficial se encuentra dentro del band gap y su valor es de -0.44 eV para $k_{||}=0$.

La posición en energía del estado superficial concuerda con el valor reportado por Chulkov et al. [114], mientras el ancho del L-Gap es más grande que el calculado en [114], el cual se extiende debajo del nivel de vacío de 4.2eV a -0.88eV.

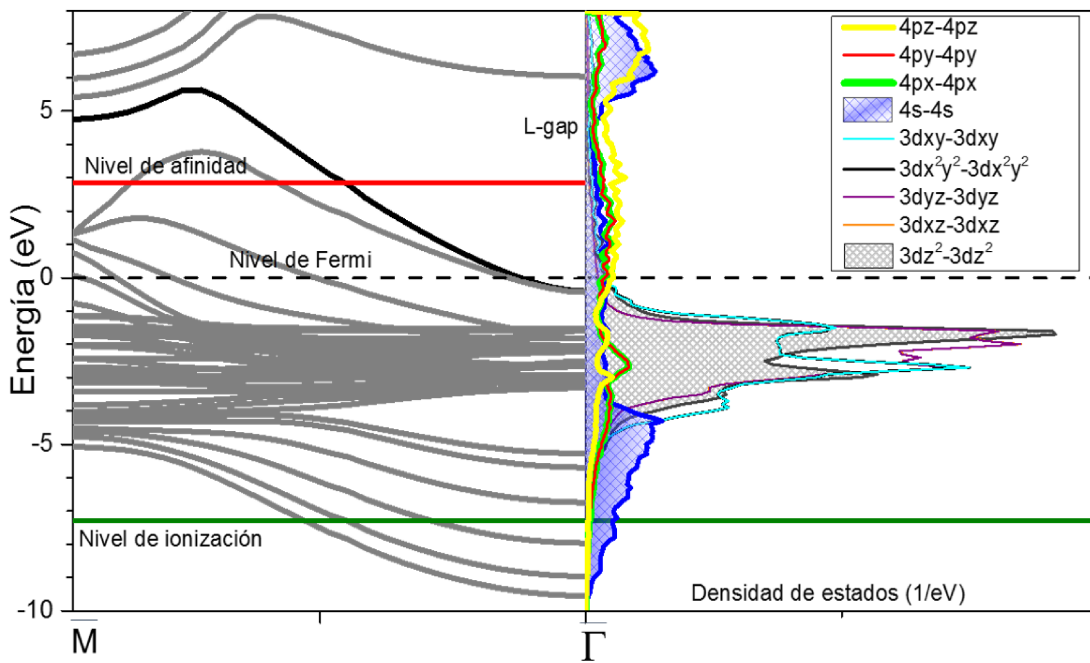


Figura 3.7: En el panel izquierdo se muestra la estructura electrónica proyectada de una superficie de Cu(111) en función de la componente del vector de onda paralela a la superficie ($k_{||}$), mientras

que en el panel derecho se muestra la densidad local y parcial de estados. Las líneas grises indican estados de banda cuasi-continuos, la línea sólida negra corresponde al estado superficial y el L-gap que abarca la brecha de energía entre -0.8 y 4.2 eV en el punto $\bar{\Gamma}$. También se indican los niveles de ionización y afinidad del hidrógeno.

En la figura 3.7 la estructura de bandas se grafica en conjunto con la densidad de estados (panel derecho). Se puede observar que las densidades parciales de estado más relevantes son para los estados atómicos $3dz^2$, $4s$ y $4pz$. Los estados s y p atraviesan el nivel Fermi y definen su carácter de conductor. Sin embargo, de las densidades de estado no puede extraerse información acerca del gap superficial formado por bandas sp o de la presencia del estado localizado. Por eso es necesario conocer la estructura electrónica de la superficie para poder comprender los parámetros más importantes que determinan el intercambio de carga entre el ión proyectil y la superficie.

3.3.2. Análisis del acoplamiento átomo – átomo

El número de átomos del sólido blanco necesarios en el cálculo del acoplamiento átomo-superficie depende fuertemente de la interacción átomo – átomo de la superficie y de la geometría de la colisión. En trayectorias rasantes el ión proyectil interactúa con más átomos de la superficie que en colisiones con ángulos grandes de incidencia y salida. En nuestro modelo teórico se asume una colisión frontal, la cual se espera que sea una buena aproximación de las colisiones con ángulos de dispersión grandes. La integral de *hopping* átomo-átomo $V_{\alpha m, a} = \langle \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_m) | V | \phi_a(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$ será crítica para determinar el número total y las posiciones particulares de los átomos de Cu(111) que interactuarán efectivamente con el proyectil. Estos mismos átomos (o más) son los que deberán tenerse en cuenta en la expansión LCAO del acoplamiento V_{ka} de acuerdo a la expresión(2.14)

$$V_{\vec{k}, a} = \langle \Psi_{\vec{k}} | V | \phi_a \rangle = \sum_{\alpha, m} c_{\alpha, m}^{\vec{k}} \langle \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_m) | V | \phi_a(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

En la figura 3.8 se muestra la dependencia con la distancia que tienen los términos de acoplamiento átomo-átomo $V_{\alpha m, 1s} = \langle \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_m) | V | \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$ entre el orbital $1s$ del proyectil y los diferentes estados de valencia del átomo dispersor ($\vec{R}_m = 0$) del sólido

Cu(111), expresados como suma de funciones gaussianas utilizando la expansión (bases) de Huzinaga [89,90]. Es claro de la figura que sólo tres estados del cobre, $3d_{z^2}$, $4s$ y $4p_z$, contribuyen significativamente a la interacción ión-superficie cuando se considera solo la interacción con el átomo dispersor. Este resultado es una consecuencia de asumir una geometría de colisión frontal.

El alcance de la interacción es determinado a partir de la figura 3.8, siendo alrededor de 10u.a. Para distancias más grandes el acoplamiento es prácticamente nulo. Entonces, es de esperar que sólo los átomos vecinos localizados a una distancia de menos de 10 u.a ($\sim 5\text{\AA}$) del átomo dispersor puedan interactuar efectivamente con el proyectil. Esto implica que en el caso de la estructura cristalina del Cu(111), un total de 37 átomos (el dispersor y 36 átomos vecinos) serán relevantes en el problema de transferencia de carga entre el H^+ y la superficie de Cu(111).

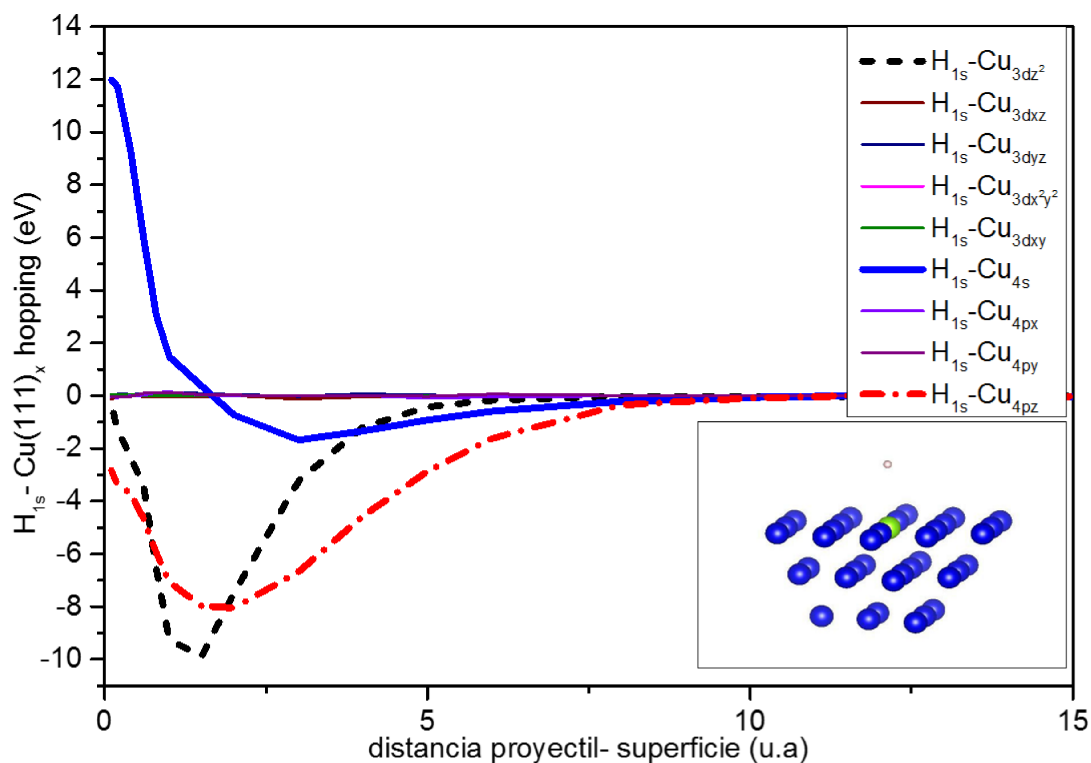


Figura 3.8: Integrales de acoplamiento entre el estado del proyectil $H(1s)$ y los diferentes estados de valencia del Cu dispersor de la superficie, en función de la distancia (z) ion-superficie. En el gráfico adjunto: esquema de los átomos más relevantes de la superficie del cobre para la interacción con el proyectil.

3.3.3. Análisis de anchos de nivel del proyectil

En la figura 3.9, los anchos del nivel de ionización y afinidad del hidrógeno, $\Gamma(\epsilon_1, \vec{R})$ y $\Gamma(\epsilon_1 + U, \vec{R})$ respectivamente, dados por la ecuación (2.24), son graficados como función de la distancia proyectil-superficie cuando se incrementa el número de vecinos cercanos al átomo dispersor (se consideran primeros, segundos, terceros, cuartos y quintos vecinos). Estas configuraciones corresponden a 10, 13, 28, 37 y 49 átomos de cobre.

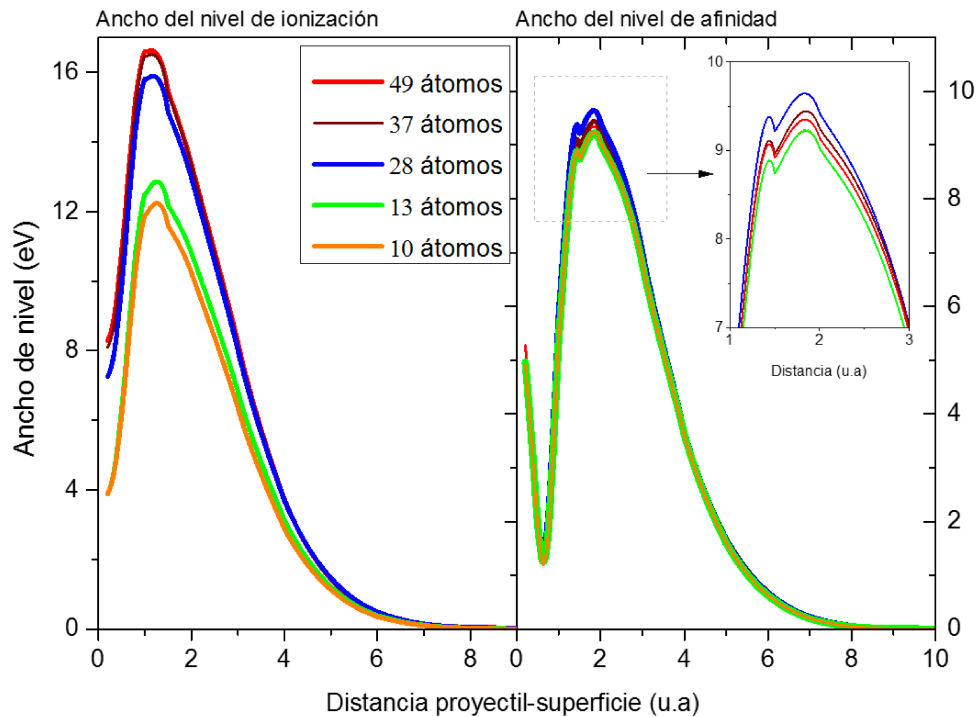


Figura 3.9: Anchos de nivel, a) de ionización y b) de afinidad, como función de la distancia proyectil-superficie, calculados considerando 10, 13, 28, 37 y 49 átomos de Cu en la superficie.

En forma consistente con el alcance de los acoplamientos $V_{am,1s}$ mostrados en la figura 3.8, los anchos de nivel son despreciables para distancias proyectil-superficie mayores que 10 u.a.

El efecto de los términos de interferencia debido a la estructura de banda del Cu(111) introducido por la matriz densidad del sustrato (ecuación (2.15)), conduce a una dependencia no monótona del ancho de nivel de afinidad con el número de átomos del sustrato involucrados en la interacción (ver gráfico adjunto de la figura.3.9(b)).

La convergencia, tanto para el caso del nivel de afinidad como para el del nivel de ionización, requiere incluir 37 átomos de la superficie. En resumen, con 37 átomos se puede describir la superficie de Cu y asegurar que el cálculo de fracciones de carga no será alterado al aumentar el número de átomos de la superficie.

Este resultado muestra un fuerte contraste con el de la referencia[98], donde se encuentra que para el sistema H/HOPG, solo 4 átomos de carbono son suficientes para describir adecuadamente el problema de transferencia de carga dinámica. El número pequeño de átomos de la superficie requerido en el caso H/HOPG es una consecuencia de la alta localización de la distribución electrónica de los átomos de carbono comparada con la de los átomos de cobre. Mientras que en el caso del sistema Li/Cu (111) se encuentra que 37 átomos de Cu son necesarios [35], de igual forma que en el sistema H/Cu(111).

Esto sugiere que la convergencia con el número de átomos es fundamentalmente determinada por las características de la estructura electrónica de la superficie, al menos mientras la simetría del orbital de valencia del proyectil se mantenga.

3.3.4. Análisis de los tiempos característicos

De acuerdo a lo visto en el capítulo 2, un análisis de la relación entre los tiempos de colisión y de interacción nos permite intuir en forma aproximada la región de distancias a la superficie donde el intercambio de carga resultará posible, que es donde ambos tiempos son del mismo orden. Esto se traduce en anchos por velocidad (ΔE_v) y por interacción (Γ) del mismo orden de magnitud, lo cual podemos cuantificar de la siguiente forma:

$$\Delta E_v / \Gamma < 10 \text{ ó } \Gamma / \Delta E_v < 10$$

Si analizamos la relación entre los anchos por velocidad y por interacción en el rango de bajas energías de entrada del ión, particularmente 2keV, podemos identificar de acuerdo a la figura 3.10 (panel superior), la región de distancias (A) donde la transferencia de carga es efectiva. Dentro de dicha región, en la zona próxima a la superficie ($z < 2$ u.a.), los tiempos de interacción y de colisión son muy parecidos, lo cual implica un proceso de intercambio de carga muy eficiente en el cual puede contribuir a la formación de iones

negativos el estado superficial del Cu(111). En la zona más alejada de la superficie, especialmente para distancias entre 3u.a.y 6u.a. la contribución proviene fundamentalmente de los estados de banda extendidos s-p, dado el carácter localizado del estado Shockley. La carga del nivel de afinidad es posible porque dentro de la incerteza en energía, del orden de 3-5eV, el nivel se solapa con los niveles localizados y extendidos s-p de la banda próximos al nivel de Fermi (ver gráfico adjunto). Para distancias mayores de 6u.a.el tiempo de colisión es muy pequeño comparado con el de interacción y no hay ya posibilidad de intercambio de carga.

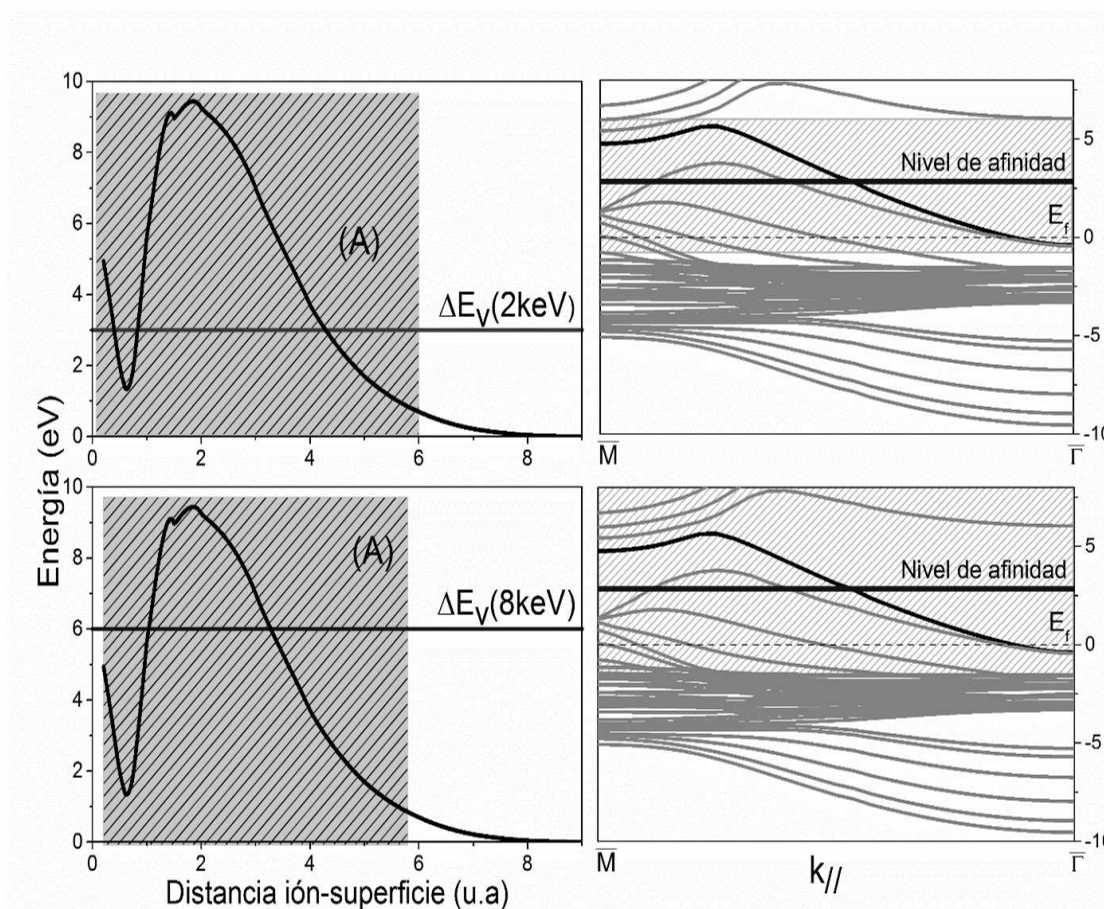


Figura 3.10: Regiones de distancias determinadas por la relación de tiempos característicos que sugieren las regiones donde el intercambio de carga entre los estados de la superficie y el nivel de afinidad del proyectil es efectivo (región A, sombreada), para energías de entrada de 2 y 8 keV. En los paneles de la derecha se muestra la ubicación en energía del nivel con su incerteza respecto de los estados de banda proyectados sobre la superficie del Cu(111).

En el panel inferior de la figura 3.10 se muestra la relación de anchos para una energía del proyectil de 8 keV. En el rango de altas energías vemos que dentro de la región (A) donde el proceso de intercambio de carga es eficiente, para las distancias más próximas a la superficie el tiempo de colisión se hace cada vez más pequeño comparado con el tiempo de interacción, lo cual hace que la contribución del estado superficial localizado sea cada vez menos importante. Para distancias mayores los estados superficiales extendidos contribuyen eficientemente a la formación de iones negativos. Considerando la incerteza en energía del nivel, vemos que se solapa con la banda sp y también con la banda d del Cu(111). Para distancias mayores de 6 u.a. prácticamente ya no hay tiempo para la interacción, con lo cual la carga del nivel de afinidad se define saliendo de la región (A).

Para el caso del nivel de ionización se puede observar de la figura 3.11 que para ΔE_V correspondiente a 2 keV, en la región (A) el intercambio de carga es efectivo. De acuerdo a la incerteza en energía del nivel, la neutralización a expensas de los estados extendidos es el proceso más probable.

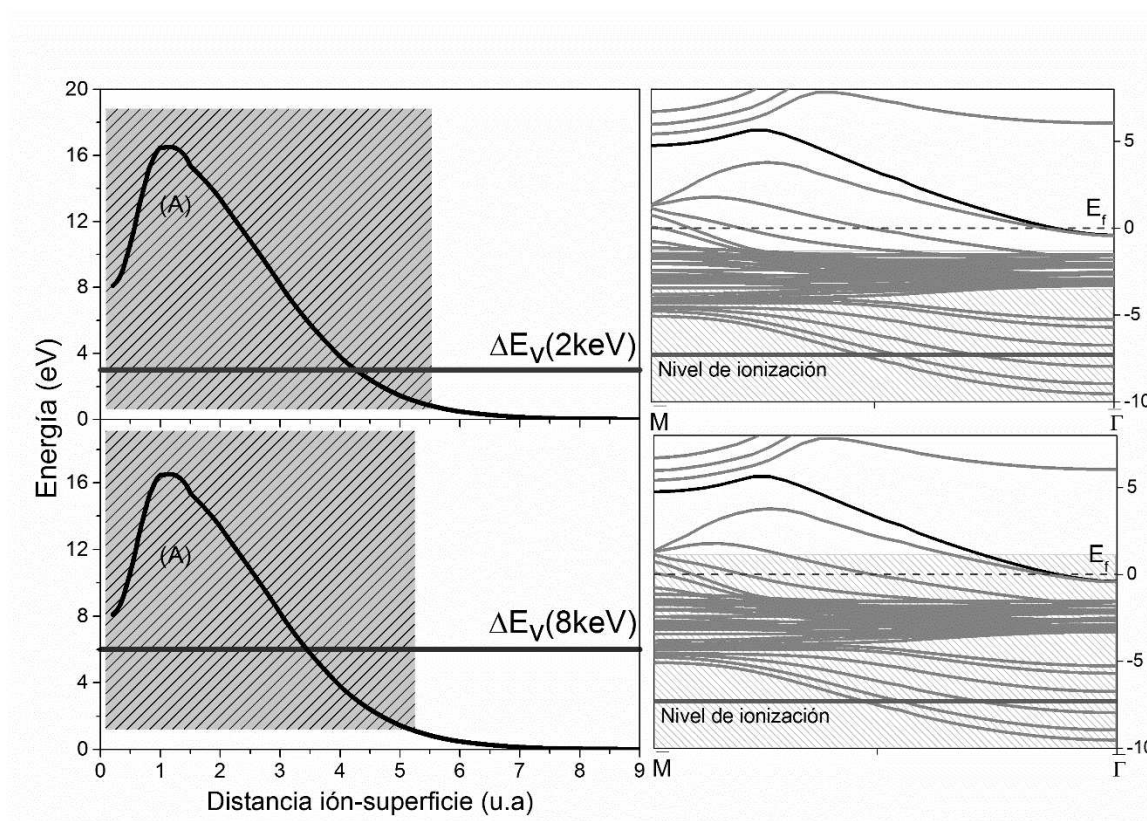


Figura 3.11: Regiones de distancias determinadas por la relación de tiempos característicos que sugieren las regiones donde el intercambio de carga entre los estados de la superficie y el nivel de ionización del proyectil es efectivo (región A, sombreada), para energías de entrada de 2 y 8 keV. En los paneles de la derecha se muestra la ubicación en energía del nivel con su incerteza respecto de los estados de banda proyectados sobre la superficie del Cu(111).

Para proyectiles en el rango de altas energías cinéticas (8 keV), el intercambio de carga entre los estados de la superficie y el nivel de ionización resulta efectivo en la región(A), para distancias a la superficie menores de 6 u.a. En este caso la incerteza en energía del nivel posibilita el solapamiento del mismo con estados extendidos ocupados y vacíos, lo cual lleva a procesos de carga y descarga, dando la posibilidad de un aumento de la fracción de iones positivos. Para estas energías más altas vemos que de acuerdo a la relación entre los tiempos característicos en la zona más próxima a la superficie y el valor de la incerteza en energía del nivel (panel derecho inferior de la figura 3.11), el intercambio de carga con el estado localizado superficial se hace más eficiente.

El análisis realizado en esta sección nos permitirá entender los resultados experimentales y las diferencias con los resultados teóricos obtenidos para las fracciones de iones, cuyo cálculo y sus detalles se presentan en la siguiente sección.

Una conclusión importante de este análisis es que no existe pérdida de memoria del estado de carga del proyectil en las regiones cercanas a la superficie, con lo cual podemos ya inferir que la trayectoria de entrada juega un papel importante en el rango de energías experimental (2-8keV).

3.3.5. Cálculo de fracción de iones: detalles y análisis

El cálculo de las probabilidades del estado final de carga P^+ y P^- de acuerdo a la expresión (2.19) fue desarrollado asumiendo una trayectoria perpendicular a la superficie con una velocidad de entrada y salida igual a las componentes perpendiculares de la velocidad en la situación experimental ($v_{ent} = v \sin \alpha$; $v_{sal} = \sqrt{0.947} v \sin \beta$). En la trayectoria de salida la energía del ión es reducida en el factor cinemático 0.947 de la colisión binaria H-Cu para un ángulo de dispersión de 135°. La distancia de máximo acercamiento es alrededor de 0.2 u.a, de acuerdo a la energía de interacción del dímero Cu-H. El ángulo azimutal

considerado en todos los cálculos es $\varphi=0^\circ$, correspondiente a la disposición atómica graficada en la figura 3.5.

También fueron considerados 36 átomos vecinos al átomo dispersor para alcanzar la convergencia de las fracciones de carga calculadas (ecuación (2.19)), consistentemente con el análisis de los anchos de nivel (figura 3.9).

Los niveles de ionización y afinidad fueron corridos, hacia arriba y hacia abajo respectivamente, por el potencial imagen $1/4(z - z_{im})$ con $z_{im} = 2.091$ u.a [114], para distancias z de la superficie más allá de 7 u.a. Los resultados teóricos no cambian prácticamente con la distancia de empalme elegida entre 6 y 8 u.a. Si se ignora el potencial imagen, se obtiene la misma dependencia de las fracciones de iones con la energía de entrada. Sin embargo, se mejoró ligeramente el acuerdo con el experimento cuando el corrimiento por potencial imagen fue considerado.

En la figura 3.12 se muestran las fracciones de iones positivos y negativos calculadas mediante la expresión (2.19). Los datos son contrastados para ambas geometrías de dispersión y dos diferentes estados de carga inicial del átomo de hidrógeno: positivo (0,0) y negativo (1,1).

Se observa que la sensibilidad a la condición inicial se vuelve más notable cuanto mayor es la energía de entrada. El movimiento lento del ión conduce a la pérdida de memoria de la carga inicial a lo largo de la trayectoria de entrada, lo cual ocurre claramente a bajas energías y fundamentalmente en el caso de la geometría de dispersión $45^\circ/90^\circ$.

Se puede observar las figuras 3.12(a) y 3.12(b), respectivamente, que las probabilidades de supervivencia de los iones negativos y positivos incidentes se incrementan para grandes energías cinéticas del proyectil. Esto es también un resultado intuitivo ya que el proceso de transferencia de carga se vuelve menos posible cuanto más corto es el tiempo de colisión.

Es necesario tener en cuenta que nuestro cálculo asume una trayectoria normal para ambas geometrías de dispersión, lo que significa que la componente paralela de la velocidad del proyectil es siempre cero. Las diferencias entre ambas geometrías de dispersión en nuestro cálculo solo surgen de las diferentes componentes perpendiculares de la velocidad

del proyectil involucradas en el arreglo experimental. Entonces los comportamientos y magnitudes similares que se obtienen para ambas fracciones de carga, induce a pensar que la forma en la cual el proyectil 've' la superficie está dominando su dependencia con la energía. Dicho de otra forma, parece más importante la trayectoria que las diferentes velocidades con las cuales el proyectil la recorre.

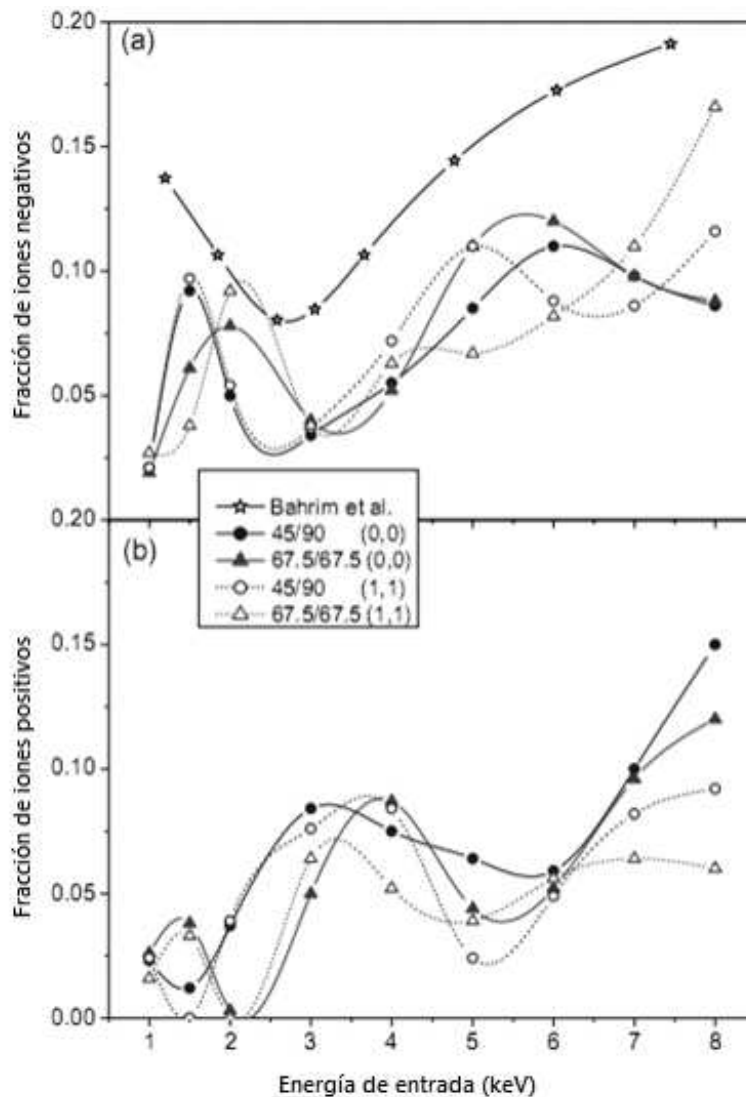


Figura 3.12: Fracción de iones a) negativos y b) positivos calculados como función de la energía de entrada del proyectil para las geometrías de dispersión $\alpha/\beta=45^\circ/90^\circ$ (círculos) y $67.5^\circ/67.5^\circ$ (triángulos). Los resultados son presentados para dos estados de carga inicial: hidrógeno positivo (símbolos llenos) e hidrógeno negativo (símbolos vacíos). Los símbolos de estrella corresponden al cálculo de geometría $90^\circ/90^\circ$ desarrollada en la referencia [105] asumiendo una condición inicial negativa. Las líneas son solo una forma de guía para el ojo.

Un resultado importante es el comportamiento oscilatorio con la energía de ambas fracciones de iones, evidenciando el intercambio de carga entre el estado superficial localizado del Cu(111) y el nivel de afinidad del ión. Las oscilaciones son más pronunciadas cuanto más baja es la energía de entrada y la presencia del gap se vuelve más visible, de acuerdo a lo discutido en la sección anterior.

A bajas velocidades del proyectil, el nivel de afinidad inmerso en el L-Gap (figura 3.10) combinado con la incerteza en energía inherente a la velocidad del proyectil (figura 2.5) hace despreciable la contribución de los estados continuos de la banda en el proceso de intercambio de carga. La banda de valencia del Cu(111) comienza a contribuir a la formación de iones negativos a grandes energías cuando, dentro de la incerteza en energía, el nivel de afinidad del ión se solapa con esta banda (ver figura 3.10). Por otro lado, a medida que crece la energía del proyectil el solapamiento con la banda vacía también habilita el proceso de pérdida electrónica por parte del proyectil, reduciendo la probabilidad de cargarse. Es posible entonces entender el incremento de la fracción de iones negativos para energías mayores a 4keV, seguido por una disminución a las energías más altas analizadas, entre 7 y 8 keV. Los argumentos que utilizamos para explicar el comportamiento de las fracciones de iones con la energía son fruto del análisis realizado en la sección anterior.

Por comparación, en la figura 3.12(a) se muestra la fracción de iones calculadas en la referencia [105], mediante el uso de la técnica de propagación de paquetes de onda (*wave packet propagation technique*, WPPT), para un movimiento perpendicular a la superficie y asumiendo un estado de carga inicial negativo para el proyectil hidrógeno (ver la figura 3, en la referencia [105]). Ellos también usan un punto de retorno entre 0.1 y 0.2 u.a, aún cuando los potenciales de interacción electrón-superficie usados en el WPPT no son válidos a pequeñas distancias ión- superficie [115]. En este cálculo, en la evolución temporal del ión negativo de hidrógeno moviéndose normal a la superficie, sólo es posible el proceso de pérdida de un electrón. El potencial usado para describir al sólido [114] reproduce las principales características de la estructura electrónica superficial y de volumen, esto es el ancho y la posición del band gap, la energía del estado superficial y la del primer estado imagen en el punto $\bar{\Gamma}$. A grandes distancias de la superficie este potencial se comporta como un potencial imagen.

Nuestros cálculos están basados en el modelo de Anderson con un cálculo ab-initio de los términos del Hamiltoniano (ecuación (2.2.2)), lo cual requiere conocer la estructura electrónica de la superficie de Cu(111) (Figura 3.7) a través del cálculo de la matriz densidad, y los términos de acoplamiento átomo - átomo dados por el modelo de enlace a pares [87].

De esta forma, estamos teniendo en cuenta el L-Gap y el estado superficial localizado (Figura 3.7), pero no el estado imagen (son estados generados por el potencial atractivo de Coulomb creado mediante la polarización de cargas inducidas en la superficie, y que no tienen suficiente energía para escapar al vacío). El estado imagen, contrario a lo que ocurre con el estado superficial, está localizado a distancias lejos de la superficie, donde la interacción efectiva de un proyectil rápido con la superficie es prácticamente despreciable. Por este motivo, no esperamos que el estado imagen tenga una incidencia importante en el proceso de transferencia de carga en el rango de energías analizado en este trabajo. Nuestro modelo contempla los tres estados posibles de carga del hidrógeno dentro de un proceso cuántico dependiente del tiempo en el cual la repulsión electrónica en el estado localizado del proyectil es considerado en un segundo orden de perturbación. La condición inicial correcta del experimento (protón como proyectil), y los procesos de pérdida y captura de electrones posibles de ocurrir a lo largo de la trayectoria, son tenidos en cuenta en nuestro cálculo.

Bahrim et al.[105], usando el método WPPT, obtiene, para altas energías ($>4\text{keV}$), una dependencia en energía para la fracción de iones negativos que responde al modelo de jellium para la superficie, y un comportamiento ligeramente oscilatorio para bajas energías, entre 0.1 y 4keV. Los autores fundamentan que para altas velocidades, el proyectil no tiene suficiente tiempo para ver los detalles particulares de la estructura electrónica de la superficie de Cu (111), y es la contribución del potencial imagen la que domina principalmente el proceso de transferencia de carga a altas energías, esto es, el sólido se comporta como un jellium. Sin embargo para bajas velocidades, la presencia del L-Gap bloquea la transferencia electrónica a la superficie en la dirección normal e induce un incremento a la probabilidad de supervivencia de los iones negativos[116, 117, 13].

Nuestros cálculos (figura 3.12(a), $45^\circ/90^\circ$ y $67.5^\circ/67.5^\circ$ con estado de carga inicial negativo) conducen a un comportamiento similar al calculado en la referencia[105] entre 2 y 4keV, pero el comportamiento no monótono observado para energías más grandes que 4keV sugiere un intercambio de carga con la banda angosta d del Cu (111) incluida en nuestro modelo, en contraste con el modelo de jellium que se contempla en el cálculo de la fracción de iones [105] en este rango de energías. Para valores de energía por debajo de 2keV, se ha encontrado una oscilación bien marcada característica del intercambio de carga entre estados localizados, indicando la interacción del estado superficial con el nivel de afinidad, ambos dentro del L-Gap.

La fracción de iones positivos (Figura 3.12b), calculada en forma correlacionada con los otros dos estados de carga posibles del hidrógeno, también muestra un comportamiento oscilatorio con la energía de entrada que es en gran medida complementario del comportamiento oscilatorio de la fracción de iones negativos (Figura 3.12a). La neutralización de los iones positivos de H es menos eficiente a energías altas, lo cual está relacionado con la mayor incerteza en energía del nivel de ionización que le permite además de la carga también la descarga, tal como se discutió en la sección anterior (ver figura 3.11).

3.3.6. Comparación entre resultados teóricos y experimentales

En la figura 3.13 comparamos las fracciones de iones medidas y calculadas en las diferentes geometrías experimentales. Considerando el rango completo de energías estudiado y teniendo en cuenta que nuestros cálculos muestran oscilaciones que pueden ser apenas apreciadas dentro del error de los resultados experimentales, podemos igualmente afirmar que nuestros resultados teóricos reproducen más adecuadamente los datos experimentales para la geometría de dispersión especular.

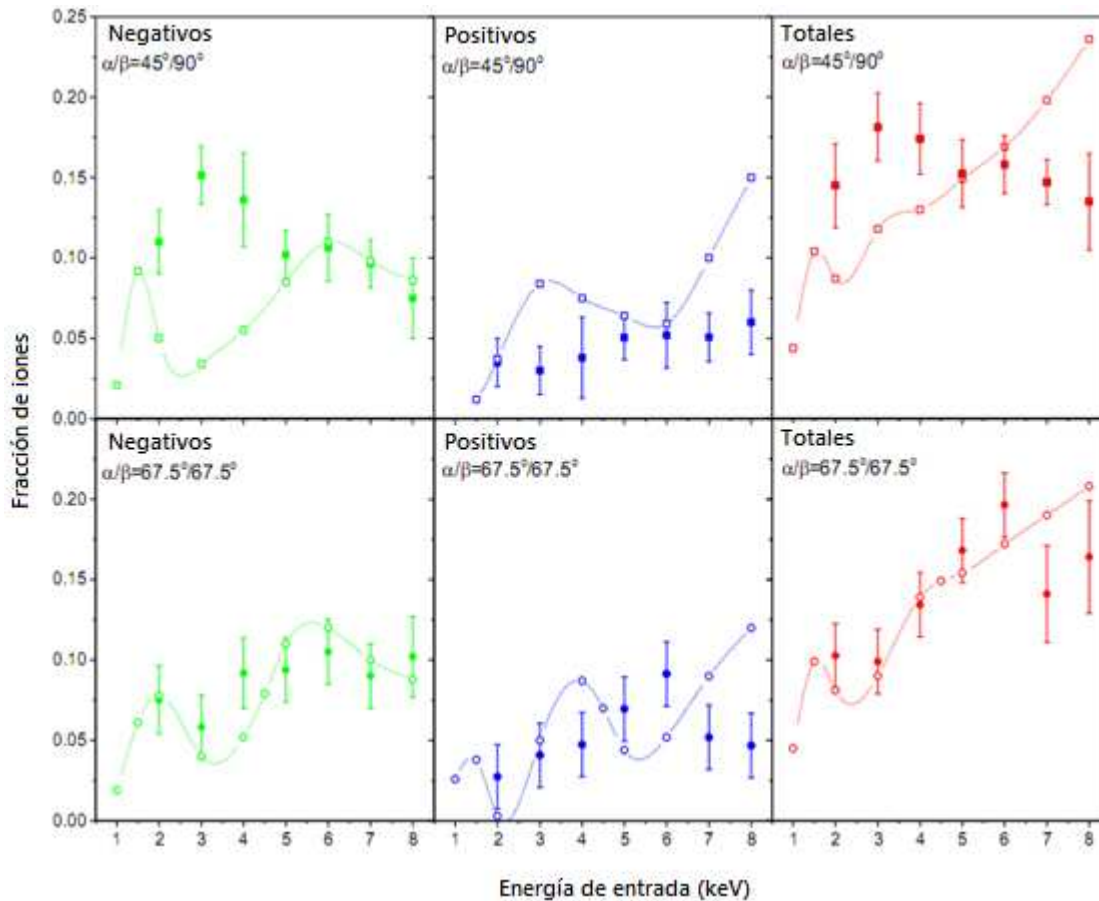


Figura 3.13: Resultados experimentales (símbolos llenos) y teóricos (símbolos vacíos) para fracción de iones negativos (izquierda), positivos (centro), y totales (derecha). Los resultados se muestran como función de la energía de entrada para las dos geometrías de dispersión estudiadas: 45°/90° (paneles superiores) y 67.5°/67.5° (paneles inferiores).

Para la geometría experimental 45°/90° los cálculos dan una buena descripción de la fracción de iones negativos solo para energías ≥ 5 keV. En este rango de energías altas, ambas configuraciones experimentales muestran similares fracciones de carga, tanto medidas como calculadas. De la comparación entre los resultados obtenidos para ambas geometrías y de acuerdo con lo inferido de la relación entre los tiempos característicos en la sección anterior, es posible concluir que para energías cinéticas altas, el papel que juegan el L-gap y el estado superficial se vuelve menos relevantes frente al de los estados de banda extendidos en el intercambio de carga con el proyectil. Esto se traduce también en un menor efecto de las diferentes componentes de velocidad paralela involucradas en ambas geometrías de dispersión.

Los resultados teóricos obtenidos para ambas geometrías, 45°/90° y 67.5°/67.5°, que corresponden a una trayectoria perpendicular a la superficie pero con diferentes componentes de velocidad (la correspondiente a la velocidad normal en el experimento) son similares en todo el rango de energías analizado. Esto nos dice que lo dominante es el tipo de trayectoria respecto de la superficie, reafirmado por los resultados experimentales, que si muestran dependencia con la geometría de colisión.

Resumiendo, del análisis comparativo de los resultados teóricos y experimentales podemos concluir que la forma en la que el proyectil está viendo la superficie de cobre es un factor dominante en el proceso de transferencia de carga. La geometría especular es la más acorde con nuestro cálculo, tanto desde el punto de vista de la trayectoria de entrada como la de salida (especular en ambos casos y con ángulo grande respecto de la superficie).

Si volvemos a mirar el acoplamiento en función de $\mathbf{k}_{//}$ (ec. (2.18)):

$$|V_{\vec{k}a}(t)|^2 = \sum_{\substack{\alpha,m \\ \beta,m'}} c_{\alpha}^{q*} c_{\beta}^q e^{-i(\vec{k}_{//} - \vec{v}_{//}) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})} e^{i\vec{v}_p \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})} V_{\alpha m, a}(t) V_{\beta m', a}(t)$$

Podemos ver que, para superficies como Cu(111) y considerando el caso estático, $\mathbf{v}=0$, toma su máximo valor en $\mathbf{k}_{//}=0$. En la referencia [93] se simuló a través de una superficie cristalina cúbica simple una estructura de bandas con dos bandas no hibridizadas, una de carácter localizado tipo d (n=1) y la otra de carácter más extendido tipo sp (n=2). En una aproximación tight-binding a primeros vecinos se calculó la estructura de bandas y el acoplamiento con un átomo proyectil de valencia tipo s, lo cual se muestra en la siguiente figura:

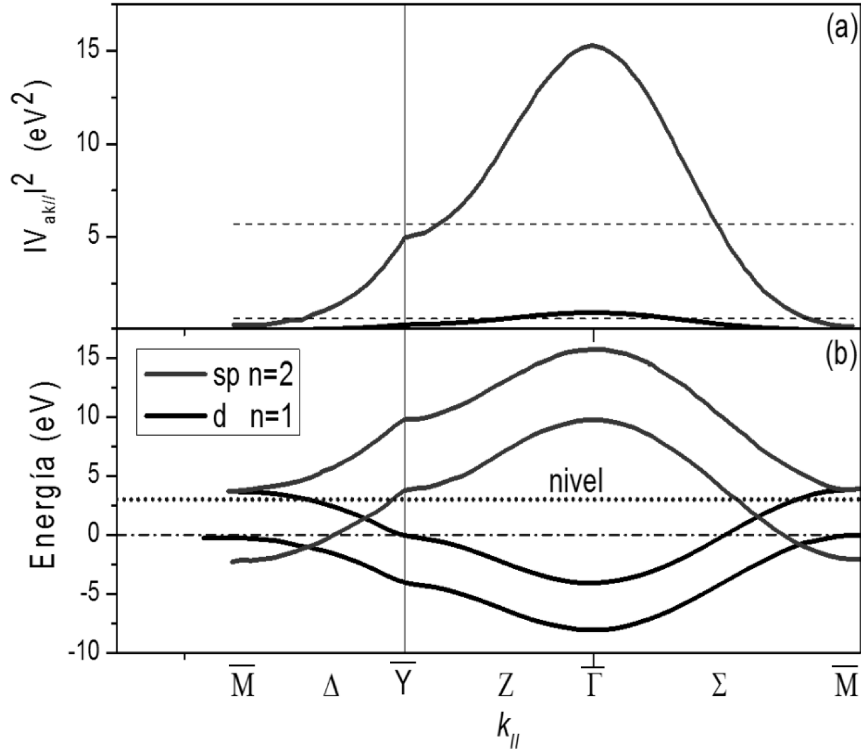


Figura 3.14: a) La figura a muestra $|V_{a, \vec{k}_{||}}|^2$ como función de $\vec{k}_{||}$. La curva de color negro corresponde a la banda $n=1$ y la roja a la banda $n=2$. b) Estructura de bandas proyectada sobre la superficie para $n=1$ y $n=2$; el cero corresponde al nivel de Fermi. La línea de puntos indica la posición del nivel del proyectil.

El acoplamiento $|V_{a, \vec{k}_{||}}|^2$ con la banda de carácter más extendido ($n=2$) requiere sumar sobre más átomos de la red, dando como resultado una función con un máximo bien definido en el punto $\bar{\Gamma}$. Mientras mayor sea el número de átomos involucrados en la expansión LCAO, más angosto resulta el máximo alrededor de $\vec{k}_{||} = 0$. Se observa que en el caso de la banda tipo d del Cu ($n=1$), el acoplamiento resulta una función mucho más extendida en $\vec{k}_{||}$. Si se desprecian los términos cruzados en sitios, lo que es equivalente a quedarse sólo con la traza de la matriz densidad, o sea la densidad de estados, el acoplamiento $|V_{a, \vec{k}_{||}}|^2$ resulta una función constante en $\vec{k}_{||}$.

Si, en base a la figura 3.14, pensamos en una colisión normal a la superficie (componente paralela de la velocidad nula), el máximo del acoplamiento es en el punto $\bar{\Gamma}$ y es, por lo tanto, la estructura de bandas alrededor de $\vec{k}_{||}$ la que mayor peso tiene en el intercambio de carga. Para colisiones con ángulo respecto de la superficie ($\vec{v}_{||} \neq 0$), la región de la estructura de bandas que mayor peso tendrá es aquella centrada en $\vec{k}_{||} = \vec{v}_{||}$. Supongamos al nivel del proyectil ubicado por encima del nivel de Fermi (por ejemplo el nivel de afinidad del H), de acuerdo al análisis anterior podemos inferir que en el caso de movimiento perpendicular a la superficie tiene menos oportunidad de cargarse que en el caso de componentes paralelas de la velocidad que desplacen el máximo del acoplamiento a valores de $\vec{k}_{||}$ más próximos al punto \bar{M} (figura 3.14). Esto simplemente ocurre porque la separación del nivel respecto de los estados de valencia ocupados es mayor alrededor del punto $\bar{\Gamma}$.

Volvamos al sistema en estudio: $H^+/Cu(111)$, y realicemos un análisis análogo considerando las dos geometrías de colisión.

De acuerdo a los valores de la velocidad paralela en función de la energía y el ángulo de incidencia, se puede ver cuál es la región de la red recíproca adonde se traslada el máximo del acoplamiento $|V_{a,\vec{k}_{||n}}|^2$ en el caso $45^\circ/90^\circ$ y en el caso $67.5^\circ/67.5^\circ$. La componente paralela de la velocidad está dada por:

$$v_{||} = \sqrt{\frac{2E}{m}} \cos(\theta)$$

Luego, si graficamos, en unidades atómicas, $v_{||}$ en función de E entre 2keV (73.5 Hartrees) y 8keV (294 Hartrees), encontramos que dichas regiones están delimitadas por $0.1u.a. \leq v_{||} \leq 0.22u.a.$ en el caso de 67.5° , y por $0.2u.a. \leq v_{||} \leq 0.4u.a.$ en el caso de 45° , tal como se observa en la figura 3.15.

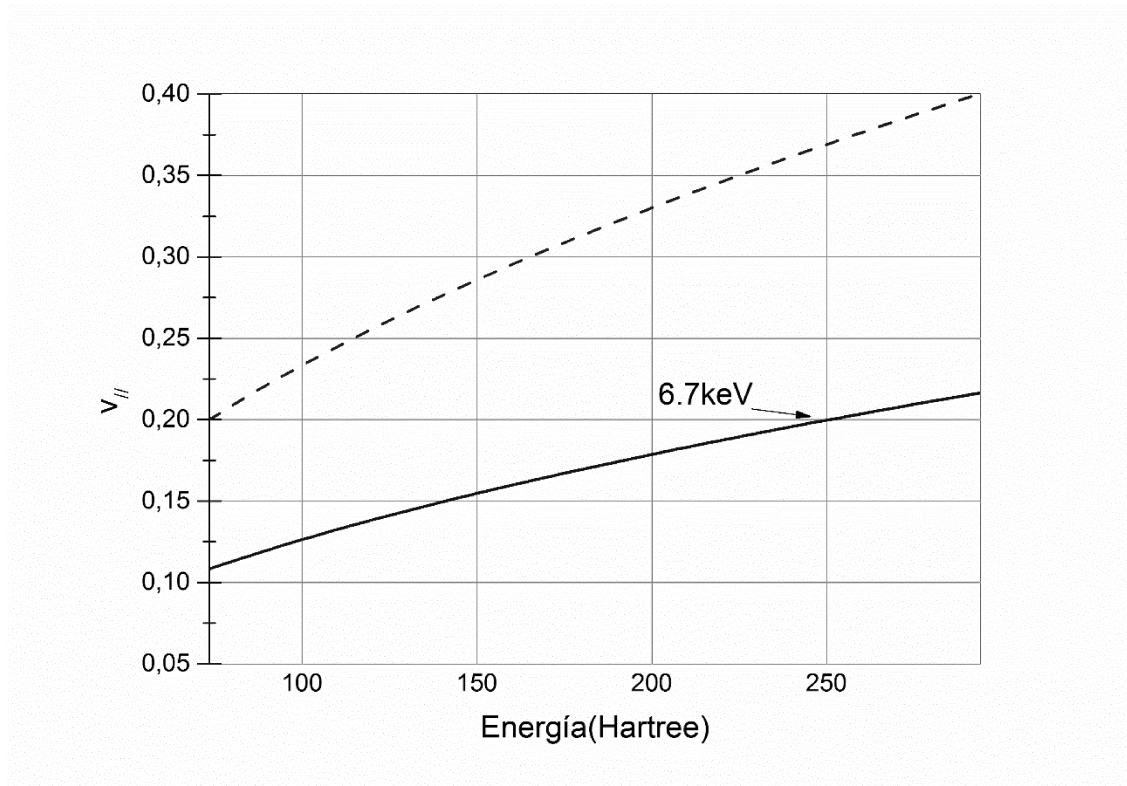


Figura 3.15: Componente paralela de la velocidad en función de la energía de entrada para las dos geometrías de colisión: la curva continua corresponde a la geometría especular y la curva punteada a la geometría 45°/90°.

Trasladando los resultados de la figura 3.15 al diagrama de bandas como franjas que indican las regiones donde se ubica el máximo del acoplamiento como función de $\vec{k}_{||}$, teniendo en cuenta que la dirección explorada en el experimento es $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ y el punto \bar{M} corresponde a $1.417\text{\AA}^{-1} = 0.746\text{au}$, obtenemos la figura siguiente:

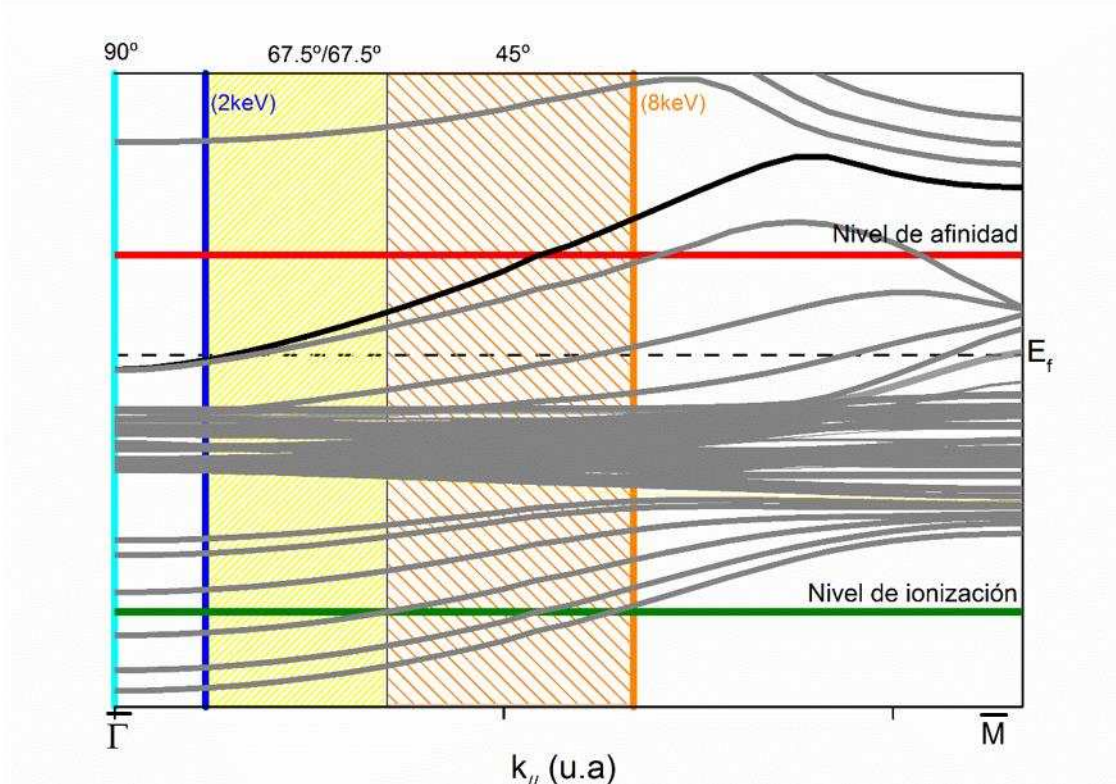


Figura 3.16: Estructura de bandas del Cu(111) contrastada con el rango de velocidades paralelas para las diferentes configuraciones geométricas de entrada/salida del ión proyectil. Las líneas horizontales indican los niveles de ionización (oliva) y afinidad (rojo) del proyectil. Las franjas verticales indican los valores de $k_{||}=v_{||}$ para los cuales el acoplamiento es máximo (ver en el texto). En el cálculo teórico donde se supone trayectoria perpendicular el acoplamiento es máximo en $k_{||}=0$ tanto a la entrada como a la salida (línea celeste). Las líneas verticales azul y naranja corresponden a los valores de $k_{||}$ del proyectil para las energías de 2keV (configuración especular) y 8keV (configuración 45°/90°) respectivamente.

Esta gráfica nos muestra que las regiones $k_{||} = v_{||}$ cubiertas por ambas geometrías y para el rango completo de energías del proyectil, son diferentes y prácticamente no se solapan, siendo $v_{||}^{45^\circ} (2keV) = v_{||}^{67.5^\circ} (6.7keV)$. De este modo, si la región de la estructura de bandas donde el acoplamiento se maximiza juega un rol importante en la transferencia de carga durante la colisión, es esperable que las fracciones de carga medidas para 2 keV en la geometría 45°/90° sean similares a las medidas para 7 keV en la geometría especular. Esto efectivamente sucede tal como se puede observar comparando ambos resultados en la figura 3.3.

Otra conclusión importante de este gráfico es que, como se barren diferentes regiones de la estructura de bandas, en el caso de estructuras de bandas muy dependientes de $k_{//}$ se esperan diferencias más importantes en la transferencia de carga entre ambas geometrías. Mientras que en caso de bandas planas (escasa dependencia de la estructura de bandas con $k_{//}$), se prevén resultados similares para ambas geometrías de dispersión.

De acuerdo a la figura 3.16, para el caso del cálculo teórico que supone trayectoria perpendicular, para la cual la estructura de bandas alrededor del punto $\bar{\Gamma}$ es la que participa con mayor peso, la formación de iones negativos de H para energías por debajo de los 4 keV, se hará fundamentalmente a expensas del estado superficial localizado. En este rango de energías bajas la descarga se bloquea por la existencia del gap superficial que tiene su máximo valor en el punto $\bar{\Gamma}$. A medida que aumenta la energía del ión, las bandas sp y d del Cu(111) son las que contribuyen a la carga del nivel de afinidad de acuerdo al análisis de los tiempos característicos realizado en la sección 3.3.4, y también aparece la posibilidad de descarga a los estados vacíos de las bandas sp.

Teniendo en cuenta la estructura de bandas en la región de $v_{//}$ para el caso de la geometría especular $67.5^\circ/67.5^\circ$, no esperamos diferencias importantes con respecto a la trayectoria perpendicular asumida en el cálculo teórico. Para energías bajas ($< 4\text{keV}$), el estado superficial localizado contribuye a la fracción negativa y para energías altas son las bandas extendidas las que participan en la carga y también en la descarga del nivel de afinidad.

Para el caso de la geometría $45^\circ/90^\circ$, a lo largo de la trayectoria de entrada y de acuerdo a la región de $v_{//}$ que indica cuáles son los estados de la superficie que mayor acoplamiento tienen con el estado del proyectil (figura 3.16), vemos que la formación de iones negativos ocurre fundamentalmente a expensas de las bandas extendidas puesto que la localizada está vacía. Mientras que a la salida, en dirección perpendicular a la superficie, la descarga resulta bloqueada por la presencia del gap, al menos para energías no muy altas ($< 4\text{keV}$). A grandes rasgos es posible entender así el máximo en la fracción de iones negativos

observado a 3 keV, por encima de esta energía la incerteza en energía del nivel le habilita el proceso de pérdida.

Siguiendo la misma línea de razonamiento veamos si podemos entender la formación de iones positivos. En el caso de la geometría especular $67.5^\circ/67.5^\circ$, a bajas energías sólo se habilita la carga del nivel de ionización, pero a medida que aumenta la energía del ión, la incerteza en energía del nivel también aumenta, lo que le permite solaparse con las bandas vacías y habilitar los procesos de pérdida, tanto a lo largo de la trayectoria de entrada como a la de salida. Esperamos así un aumento de la fracción positiva con la energía tal como se observa en la figura 3.13 hasta 6keV. La disminución para energías mayores no puede explicarse sólo pensando en el nivel y su incerteza en energía. En el caso de la geometría $45^\circ/90^\circ$, esto mismo ocurre a lo largo de la trayectoria de entrada, pero no a lo largo de la salida en dirección perpendicular a la superficie, donde la presencia del gap bloquea los procesos de pérdida. Esperamos en este caso una fracción positiva menor que en el caso especular y menos dependiente de la energía de acuerdo a la región de la estructura de bandas barrida por $v_{//}$ en el caso de una trayectoria a 45° , tal como se observa en la figura 3.13.

En el cálculo teórico (trayectoria perpendicular), de acuerdo a la figura 3.16 la carga del nivel de ionización es el único proceso posible para casi todo el rango de energías, salvo las más altas (7-8keV) para las cuales se comienza a habilitar la descarga. El comportamiento oscilatorio de la fracción positiva con la energía es complementario del comportamiento de la fracción negativa, indicando que ambas están fuertemente correlacionadas.

Las fracciones de iones positivos medidas no son bien descritas por nuestro modelo. Las oscilaciones en anti-fase observadas en el cálculo de la fracción de iones positivos respecto de las calculadas en el caso de la fracción negativa, no se pueden asociar directamente a la interacción del estado $1s$ del hidrógeno con el estado superficial del Cu(111). Sin embargo, como los tres canales de carga están correlacionados en nuestros cálculos, estas oscilaciones pueden estar indirectamente conectadas al estado superficial, a través de la formación de iones negativos. Para ambas geometrías de dispersión, los valores calculados sobreestiman los resultados experimentales para altas energías (7 y 8 keV). Los

resultados teóricos muestran un incremento en la supervivencia de iones positivos para altas energías, como se espera en el caso que no existan otros posibles canales de neutralización.

En el caso de protones colisionando con una superficie Cu(111), la neutralización al estado fundamental del hidrógeno no es muy eficiente ya que la posición en energía del nivel 1s está cerca del fondo de la banda de valencia del Cu. Por otro lado, la neutralización a los estados excitados 2s y 2p podría ser viable, así como también la formación de configuraciones negativas excitadas con niveles de energía activos por debajo del nivel de vacío, tal como se indica la figura 3.17. La posibilidad de neutralización al estado excitado se espera que sea más importante para altas energías cinéticas del proyectil, lo que finalmente se traducirá en una disminución de la fracción de iones positivos. La inclusión de estas configuraciones de carga implica un cálculo muy complejo que actualmente está más allá de nuestras posibilidades.

En cuanto a la probabilidad de supervivencia como ión ante el mecanismo Auger, crece a medida que la velocidad del ión aumenta, lo cual tampoco explica la tendencia experimental.

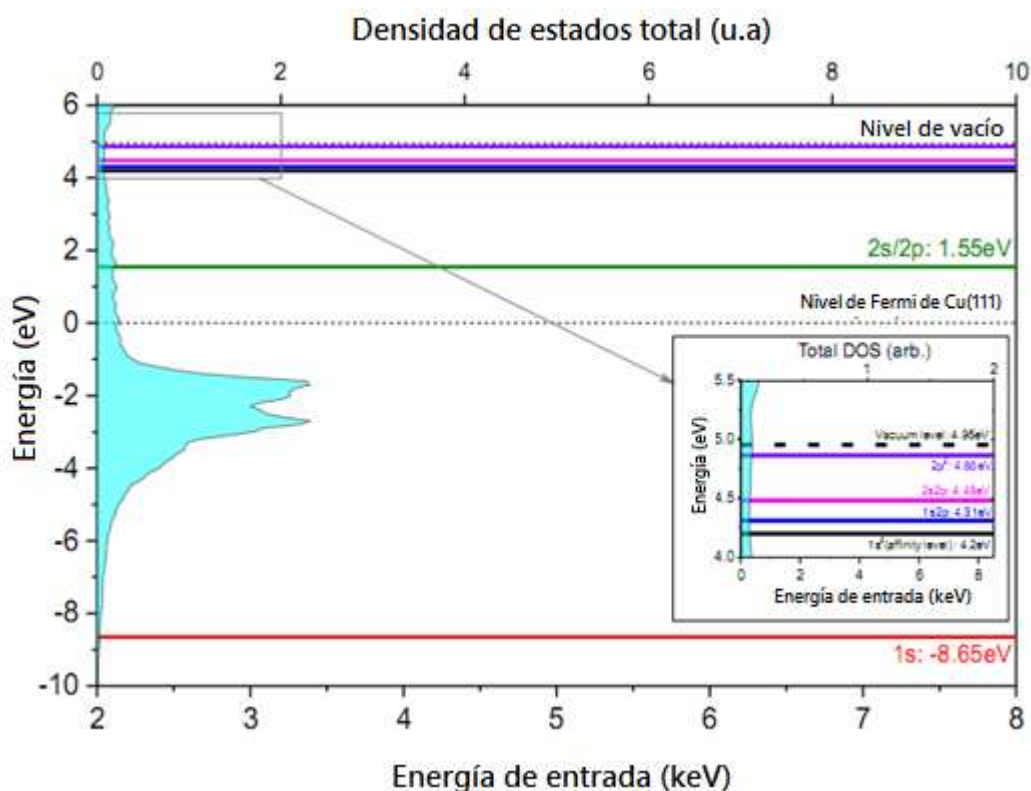


Figura 3.17: Niveles de energía de un electrón para: la neutralización al estado excitado (línea roja, 1s), neutralización a estados excitados 2s o 2p (verde, 2s/2p), formación de configuraciones negativas: 1s² (negra, nivel de afinidad), 1s2p (azul), 2s2p (magenta), 2p² (violeta). El nivel de vacío, el nivel de Fermi del Cu(111) y la densidad de estados también se incluyen. Los valores de los niveles de energía son extraídos de las referencias[118, 119]. Para mayor claridad, la región limitada por el rectángulo es aumentada y se indican los valores de los niveles de energías.

El comportamiento de la dependencia con la energía de la fracción de iones totales calculada está invertida con respecto al resultado experimental en el caso de la geometría 45°/90°, mientras que una muy buena descripción teórica se obtiene para el arreglo especular. El cálculo podría mejorarse incluyendo la velocidad en el cálculo del acoplamiento según se discute en el capítulo 2. El desplazamiento del acoplamiento $|V_{a,\vec{k}_{//},n}|^2$ como función de $\vec{k}_{//}$ en $\vec{k}_{//} = \vec{v}_{//}$ tendrá incidencia importante en el cálculo del intercambio de carga en la medida que la estructura de bandas muestre cambios importantes alrededor de $\vec{k}_{//} = 0$. Es el caso de la superficie de Cu(111) donde, según se muestra en la figura 3.16, el desplazamiento en $\vec{v}_{//}$ para las dos geometrías de dispersión registra cambios importantes en la estructura de bandas respecto del caso de $\vec{v}_{//} = 0$.

Volviendo a los sistemas mencionados en el capítulo 2 y que fueron previamente estudiados en nuestro grupo: H y He en HOPG y Al, Li en Cu(111) y Cu(100) [24, 59, 35, 97, 98]. En todos ellos, con geometría de colisión de 45/90, los anchos por interacción son notablemente grandes cerca de la superficie, conduciendo a que el estado de carga se defina en la trayectoria de salida. Esta diferencia respecto del sistema H/Cu explica el buen acuerdo teoría-experimento obtenido en dichos sistemas.

3.4. Resumen

1) El cálculo de las fracciones de iones asume siempre una trayectoria normal del ión pero diferentes velocidades de entrada y salida para las dos geometrías de dispersión analizadas, lo cual lleva a un resultado muy similar en ambos casos.

2) Los resultados experimentales muestran que la dependencia con la energía de la fracción de iones cambia apreciablemente con pequeñas variaciones de la geometría de dispersión.

3) Nuestro cálculo reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales para colisiones en geometría especular.

4) La relación de tiempos característicos muestra que la trayectoria de entrada es importante.

De 1), 2) y 3) nosotros inferimos que las peculiaridades de la superficie del Cu(111) hacen que la dependencia con la energía de los procesos de transferencia de carga sea marcadamente sensible a pequeños cambios en la trayectoria del ión. De 4) y de que nuestros resultados teóricos reproduzcan más adecuadamente la geometría experimental $67.5^\circ/67.5^\circ$, podemos concluir que la componente paralela de la velocidad del ión en su trayectoria, tanto de entrada como de salida, está jugando un rol preponderante en el proceso de transferencia de carga entre el H y la superficie de Cu(111).

Capítulo 4: Estudio del proceso de transferencia de carga en la dispersión de H^+ por una tricapa de C_{60} crecida sobre Cu(111).

4.1 Introducción

Según vimos en el capítulo anterior, las fracciones de carga medidas para el caso de protones dispersados por una superficie de Cu(111) son sensibles a la geometría experimental de la colisión, y comparando con los resultados teóricos pudimos concluir que las características de la estructura de bandas de esta superficie son responsables del marcado rol que juega la componente paralela de la velocidad en el intercambio de carga.

En este capítulo, utilizando el mismo método experimental y el mismo tratamiento teórico, se presenta el estudio de intercambio de carga en la dispersión de protones por una superficie de Cu(111) sobre la cual se depositaron 3 capas de C_{60} , para ambas geometrías de colisión, $45^\circ/90^\circ$ y especular.

Una molécula de C_{60} puede ser pensada como una hoja de grafeno cerrada [120] y de forma intuitiva uno esperaría que los resultados de las fracciones de carga usando el mismo proyectil (H^+) sobre la superficie de la tricapa $C_{60}/Cu(111)$ sean similares a los obtenidos en la dispersión por una superficie de HOPG [30], en el caso de colisiones con ángulos grandes. Sin embargo hay diferencias notables en la estructura electrónica y en la topología superficial, que podrían en principio afectar en forma diferente el proceso de intercambio de carga.

La estructura electrónica del C_{60} varía según el recubrimiento y el sustrato donde se deposita, existiendo numerosos trabajos abocados al estudio experimental de la misma mediante técnicas de análisis como 2PPE (two-photon photoemission spectroscopy) [121-123] y UPS (Ultraviolet photoemission spectroscopy) [85, 124].

Al depositar C_{60} sobre Cu(111), se observa que en el caso de una monocapa responde a un comportamiento metálico [125], mientras que para el caso de la tricapa, la estructura electrónica es ya muy similar al sólido molecular de C_{60} [126, 120].

Brevemente, en este capítulo analizaremos los resultados experimentales de las fracciones de iones finales en la colisión de protones con la tricapa de C_{60} crecida sobre Cu(111), en el rango de energías de 2 a 8keV para las dos combinaciones de ángulos de entrada/salida, $45^\circ/90^\circ$ y $67.5^\circ/67.5^\circ$ exploradas en el sistema H/Cu(111). Se discutirán los resultados teóricos correspondientes a este sistema, contrastándolos con los obtenidos experimentalmente.

Se realizará también un análisis comparativo de los resultados obtenidos con los correspondientes al sistema H/HOPG, previamente indagado en nuestro grupo [127, 30, 98]. A partir de este análisis podemos inferir cuanto inciden los detalles finos de la estructura de bandas en el proceso de intercambio de carga.

4.1.1. Molécula de C_{60} : características estructurales

Preparada intencionalmente por H. Kroto *et al.* en 1985 [128] la molécula de C_{60} (también llamada Buckminster fullereno) consiste de 60 átomos de C localizados en los vértices de un icosaedro truncado. Tal como se muestra en la figura 4.1, la molécula de C_{60} presenta una estructura tridimensional cerrada conformada por 20 anillos hexagonales y 12 pentagonales con un átomo de carbono en los vértices de cada polígono y un enlace en cada una de las aristas, que suman 90 en total.

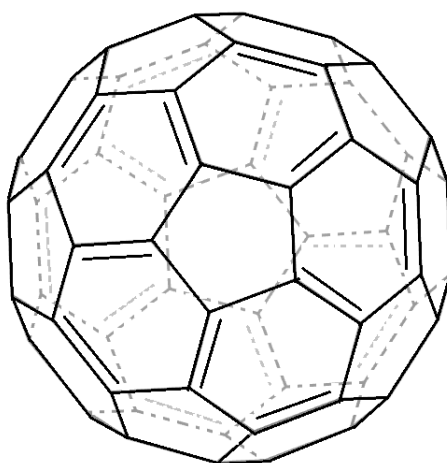


Figura 4.1: Imagen de una molécula de C_{60} . Se muestran los enlaces dobles y simples de C-C.

Los átomos de carbono son químicamente equivalentes entre sí tal como lo demuestra la única línea observada en el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) [129], mostrado en la figura 4.2.

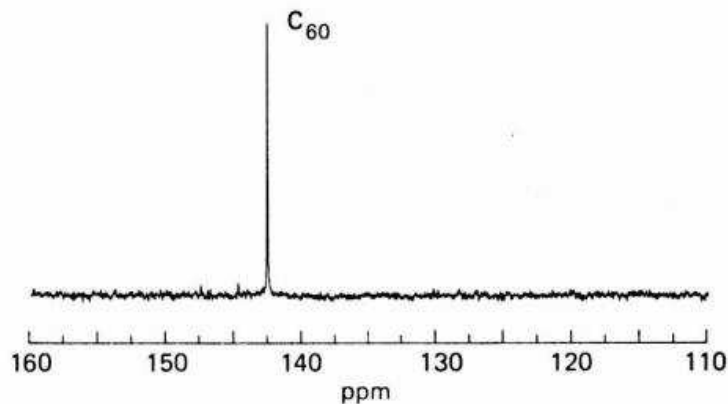


Figura 4.2: Una línea simple presente en el espectro de ^{13}C RMN, es prueba de la simetría icosaedral del C_{60} , la cual implica la equivalencia de todas las posiciones de los 60 átomos de carbono.

La figura 4.1 también muestra los enlaces simples C-C ubicados a lo largo de un borde hexágono-pentágono, y el enlace doble que se forma en la frontera entre dos hexágonos. La estructura de enlaces alternados alrededor de los hexágonos de C_{60} se conoce como estructura kekulé y estabiliza energéticamente la estructura de C_{60} .

De acuerdo a lo que arrojan los resultados obtenidos por RMN [130] y dispersión de neutrones [131], las longitudes de los enlaces simples y dobles son ligeramente diferentes: mientras la longitud de los enlaces simples es de 1.46Å , la longitud de los dobles es de 1.40Å [130]. Ya que la diferencia en longitud de estos enlaces es pequeña (0.06Å) en muchas descripciones se desprecian estas diferencias usando una distancia promedio entre los átomos de C de 1.44Å . Este valor se obtiene de promediar ambas distancias considerando que existen 60 enlaces simples y 30 enlaces dobles en la molécula. Es importante notar que la distancia C-C promedio en la molécula de C_{60} es muy similar a la correspondiente distancia entre los átomos de carbono del grafito (1.42Å).

Tanto en el grafito como en la molécula de C_{60} , cada átomo de carbono está enlazado a otros tres carbonos en una configuración sp^2 . La curvatura de la estructura del C_{60}

produce una re-hibridización parcial que le confiere algunas características de hibridización sp^3 .

El diámetro de la molécula de C_{60} es aproximadamente de 7.09 \AA e acuerdo a mediciones hechas usando RMN [132]. Este valor se obtiene sin tener en cuenta el ancho de la nube de electrones π que lo rodea, que se estima alrededor de 3.35 \AA . Es decir, que incluyen la nube de electrones π , el diámetro de la molécula es: $7.09 \text{ \AA} + 3.35 \text{ \AA} = 10.34 \text{ \AA}$

A bajas temperaturas, las moléculas de C_{60} cristalizan en un sólido de moléculas débilmente enlazadas por fuerzas de van der Waals llamado fullerita. A bajas temperaturas (por debajo de los -20°C) las moléculas de C_{60} se reagrupan en una estructura cúbica simple donde las moléculas no pueden rotar. Cuando la temperatura se eleva por encima de los -20°C , las moléculas comienzan a rotar y se produce una transición de fase hacia una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) con una constante de red de 14.17 \AA , una distancia entre vecinos más próximos C_{60} - C_{60} de 10.02 \AA y una densidad de 1.72 g/cm^3 . La forma sólido-cristalina del C_{60} sublima a una temperatura de 434°C .

En la Tabla 4.1 se listan las principales propiedades de la molécula de C_{60} .

Constantes físicas para moléculas de C_{60}		
Cantidad	Valor	Referencia
Distancia promedio C-C	1.44 \AA	[131]
Longitud del enlace C-C en un pentágono	1.46 \AA	[130]
Longitud del enlace C-C en un hexágono	1.40 \AA	[130]
Diámetro promedio de la esfera de C_{60}	7.10 \AA	[132]
Diámetro externo de la esfera de C_{60}	10.34 \AA	-
Volumen por C_{60}	$1.87 \times 10^{-22} / \text{cm}^3$	-
Energía de enlace por átomo	7.40 eV	[133]
Primer potencial de ionización	7.58 eV	
Segundo potencial de ionización	11.5 eV	

Tabla 4.1: Principales constantes físicas de la molécula de C_{60} .

4.1.2. Estructura de bandas de la fullerita

En la figura 4.3 se muestra la estructura electrónica del C_{60} sólido, cuyas bandas presentan poca dispersión con el número de onda \vec{k} , análogamente a lo que ocurre con la molécula aislada [134]. El band gap calculado en el punto \bar{X} es de 1.5eV [133]. La figura 4.3 muestra que la cima de la banda de valencia toca el nivel de Fermi en el punto \bar{X} debido a su simetría icosaedral. También para este punto \vec{k} se observa la ruptura de la degeneración de los cinco estados HOMO y de los tres estados LUMO de la molécula aislada debido al campo cristalino.

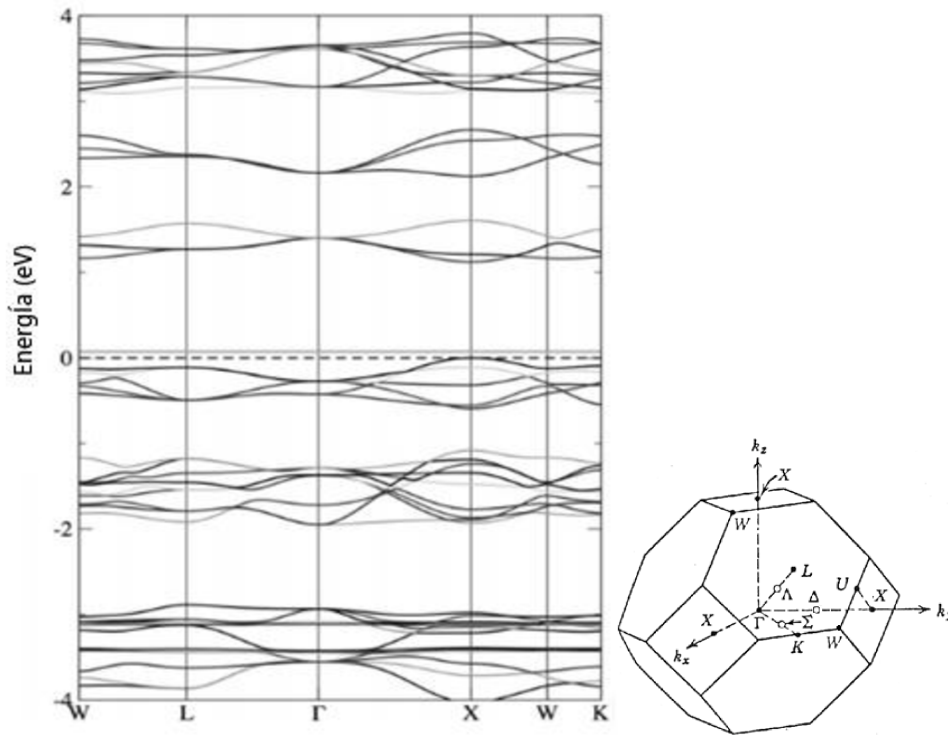


Figura 4.3: Estructura de bandas de un sólido fcc de C_{60} prístino, calculadas en el marco de la teoría de funcional densidad [120]. El nivel de Fermi está colocado en 0 eV y se muestra también la primera zona de Brillouin.

4.2. Resultados experimentales

4.2.1. Evaluación de daño por irradiación iónica.

Con el propósito de establecer si la muestra de C_{60} sobre Cu(111) se modificaba durante experimentos de LEIS se procedió a realizar un estudio para evaluar el

daño producido por irradiación con dosis y energías típicas de esta técnica. El estudio consistió en bombardear la muestra con distintos iones (H^+ , He^+ y Ar^+), durante 8 horas de irradiación pulsada con dosis típicas de experimentos de LEIS (10^{14} iones/cm²) para distintas energías de incidencia: 2, 4 y 8 keV. Finalmente, se irradió la muestra durante 10min sin pulsar con el fin de introducir daño significativo en la muestra. Para evaluar la irradiación se tomaron espectros de EELS y Auger que se contrastaron para distintos tiempos de irradiación. La comparación entre los espectros EELS (energía primaria de 100eV) y la relación de intensidades de las señales Auger C(KLL) y Cu(MVV) para distintos tiempos de irradiación y distintos iones se muestran en la figura 4.4 [76].

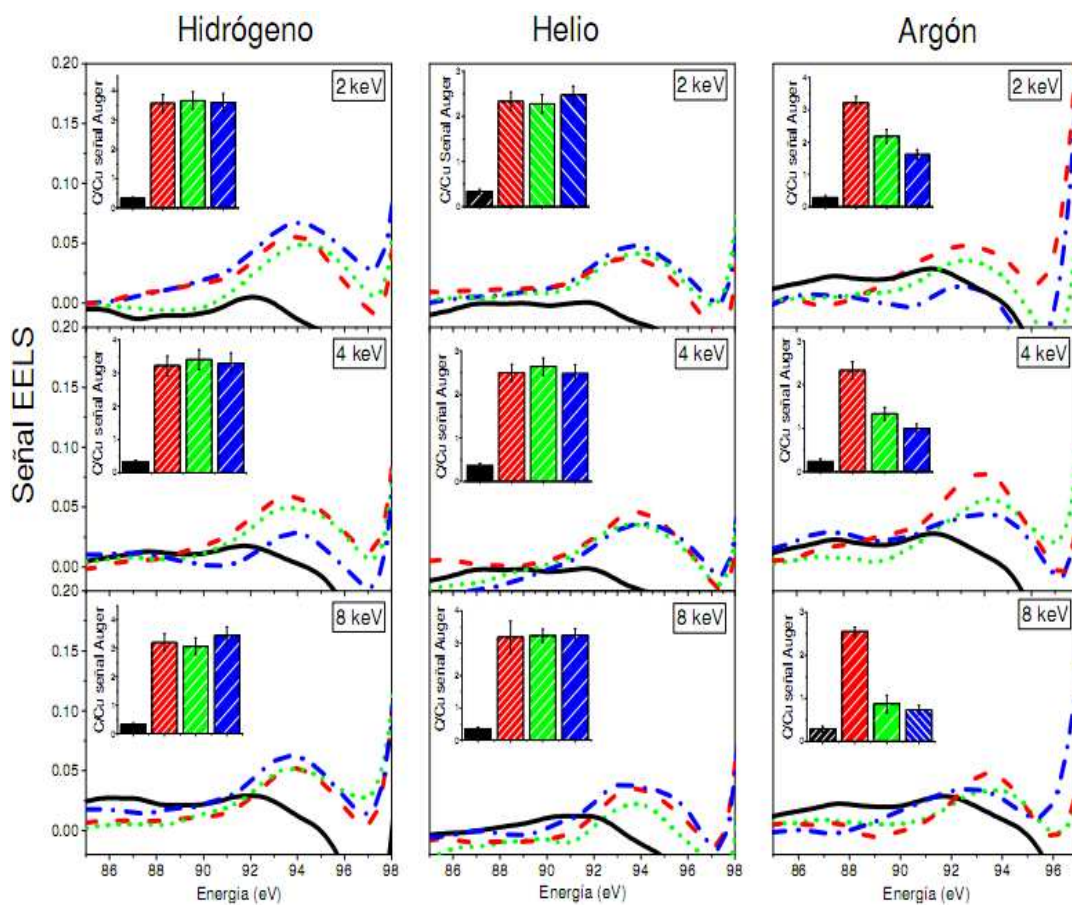


Figura 4.4: Resultados de la evaluación de daño por irradiación en experimentos de LEIS. Espectros de EELS y relación de intensidades Auger (gráfico adjunto) medidos: a) sobre Cu(111) antes de depositar el film grueso de C_{60} (línea sólida y barras negras); b) inmediatamente después de depositar el film de C_{60} sin irradiación (línea sólida y barras rojas); c) luego de bombardear con iones de H^+ , He^+ y Ar^+ , durante 8hs de irradiación pulsada (líneas de puntos y barras verdes); y d) luego de 10 min sin pulsar la corriente de iones (línea de puntos y barras azules).

En la figura 4.4 se muestra el espectro de EELS de manera ampliada en la región correspondiente al plasmón π característico de la molécula de C_{60} . Tanto en la comparación de los espectros Auger como de los espectros EELS, solo se detectan cambios (dentro del error experimental) cuando se irradió la muestra con Ar^+ , para las tres energías de incidencia exploradas. De acuerdo a estos resultados se concluyó que la técnica de LEIS con iones Ar es inadecuada para estudiar películas de C_{60} . No obstante, a priori, no existe inconveniente alguno para emplear la técnica con iones de H^+ o He^+ .

4.2.2. Fracciones de carga final de H^+ dispersado por una tricapa de C_{60}

Las fracciones de carga medidas en función de la energía de entrada se presentan a continuación en la figura 4.5, para las dos configuraciones geométricas analizadas.

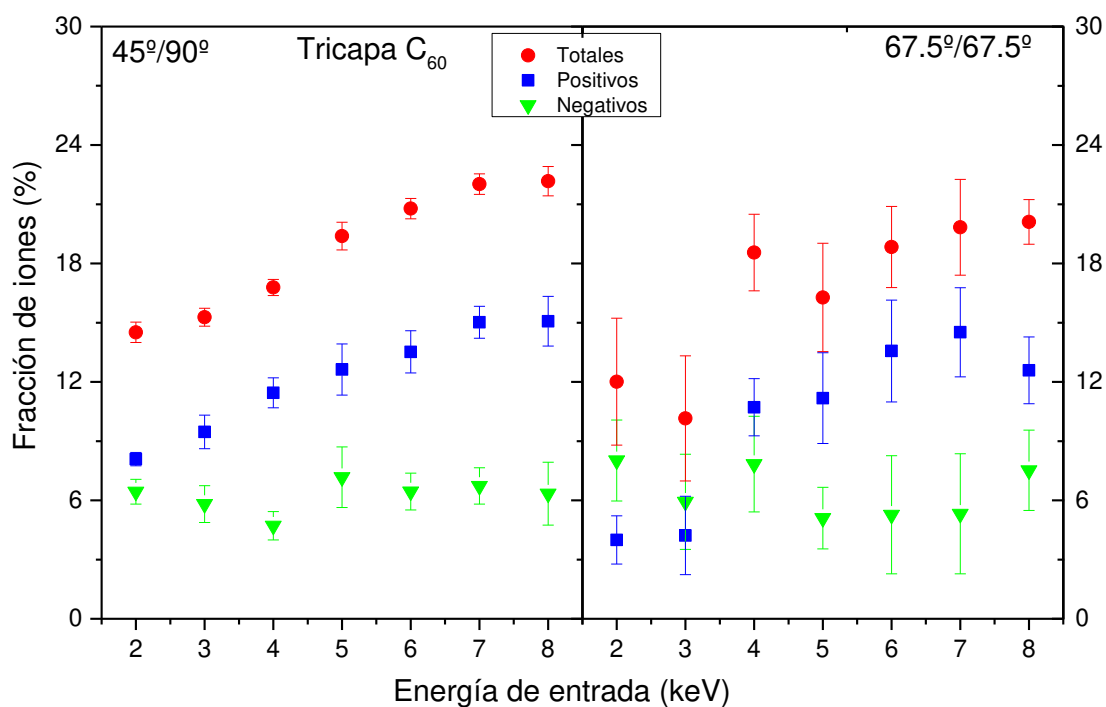


Figura 4.5: Fracción de iones de H^+ dispersado por la tricapa de C_{60}/Cu , en función de la energía incidente, para las dos configuraciones geométricas estudiadas: $45^\circ/90^\circ$ y $67.5^\circ/67.5^\circ$.

Las fracciones de iones totales y positivos en la configuración $45^\circ/90^\circ$ crecen en todo el rango de energía de entrada y las fracciones de iones negativos se mantienen

prácticamente constantes alrededor del 6%. En la configuración especular las fracciones de iones totales tienen un comportamiento no monótono para bajas energías y muestran un comportamiento creciente con la energía entre 5 y 7 keV. En cuanto a las fracciones de iones negativos, podemos observar que dentro del error se mantienen también prácticamente constantes alrededor del 6%. Es notable el cambio en la fracción de iones totales entre 3 y 4keV, que es cuando también se observa el cambio en la relación de magnitudes entre las fracciones de iones positivos y negativos (por debajo de 4keV la fracción de iones negativos supera la de positivos). Las medidas realizadas en ésta configuración tienen más error que las de la configuración 45°/90° debido a que durante los experimentos realizados se obtuvieron espectros con menor número de cuentas alrededor del pico elástico.

De forma general las fracciones de carga para las dos configuraciones angulares de entrada/salida son muy parecidas en el rango de energías $\geq 4\text{keV}$. Las diferencias más notables ocurren para bajas energías (2 y 3keV), donde se observa que son más grandes las fracciones de iones negativos que las de positivos en la configuración especular.

En la figura 4.6 comparamos nuestras mediciones con los resultados obtenidos en la dispersión por HOPG en la configuración 45°/90° [98]. Vemos, en el HOPG, que la principal contribución a la fracción de iones totales proviene de la formación de iones positivos, la cual muestra un comportamiento levemente oscilatorio y creciente con la energía. Mientras que en la tricapa de C₆₀ se observa un comportamiento monótono y creciente en prácticamente todo el rango de energía y una probabilidad de ionización positiva algo menor, las fracciones de iones negativos en HOPG son algo más pequeñas que las obtenidas en la tricapa de C₆₀, mostrando ambas un comportamiento suavemente oscilatorio. Es destacable también el aumento en la fracción de iones positivos en el HOPG para energías altas, en contraste con una aparente estabilización en la tricapa de C₆₀.

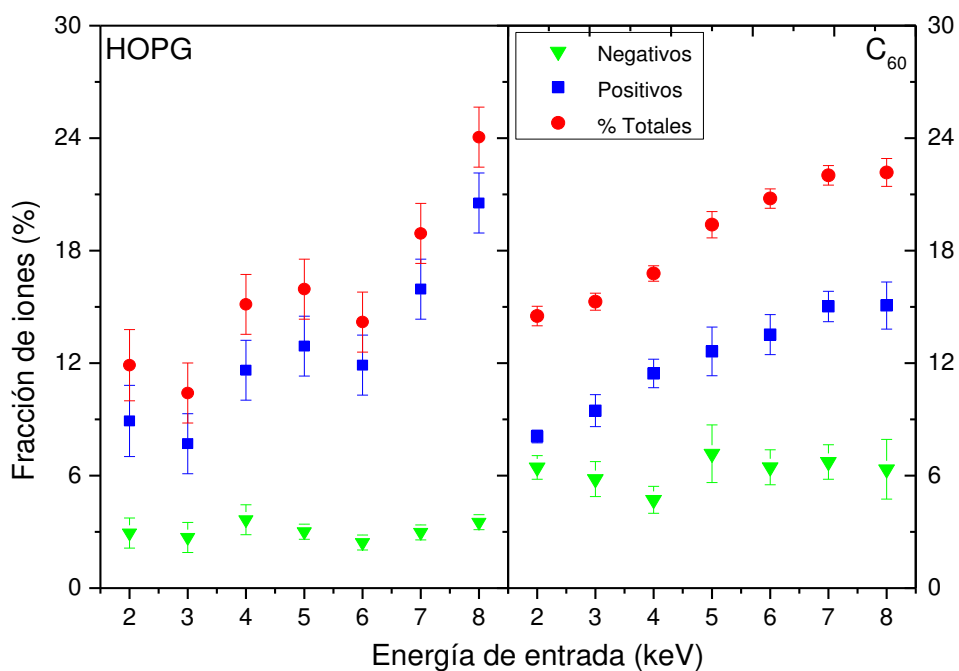


Figura 4.6: Contraste de los resultados obtenidos para las fracciones de carga en la dispersión de iones positivos de hidrógeno después de colisionar con una superficie de HOPG y un recubrimiento grueso (tricapa) de C₆₀, para la geometría de colisión de 45°/90°.

Como conclusión podemos decir que la tendencia con la energía y las magnitudes de las fracciones de carga medidas en HOPG y en la tricapa de C₆₀ son, en general, similares. Tratar de entender las similitudes y diferencias entre las dos geometrías de colisión, o entre las dos superficies carbonadas, requiere un análisis en término de las respectivas estructuras electrónicas y también de las topologías de ambas superficies, plana en el caso de HOPG y corrugada esféricamente en el caso del C₆₀.

4.2.3. Determinación experimental de la densidad de estados (DOS).

Una de las características más importantes de la estructura electrónica del C₆₀, es la posición energética de sus estados moleculares HOMO (highest occupied molecular state) y LUMO (lowest unoccupied molecular state), sujeta a efectos de carga inducidos por el sustrato donde se encuentran depositadas [135],[136],[137].

La densidad de estados ocupados para los distintos recubrimientos de $C_{60}/Cu(111)$ se determinó mediante la técnica UPS. Los espectros fueron adquiridos con el equipo SPECS PHOIBOS 150 usando las líneas del He II (energía del fotón 40.8 eV). El espectro obtenido para la tricapa de $C_{60}/Cu(111)$ se muestra en la figura 4.7 en contraste con el espectro de HOPG medido en la referencia [138].

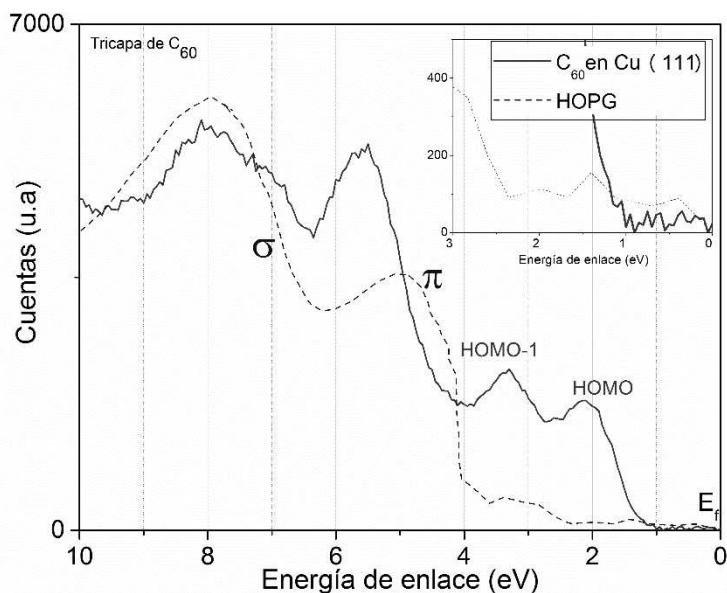


Figura 4.7: Espectros de UPS de una tricapa de C_{60} crecida sobre $Cu(111)$ (Línea continua) y un film de HOPG (línea punteada) [138]. La energía de Fermi se encuentra en $E_f=0$ eV. Se adjunta gráfico de estados alrededor del nivel de fermi.

En el espectro asociado a la tricapa se pueden observar los picos del HOMO-1 y HOMO, los cuales tienen una separación entre ellos de ~ 1.2 eV, en acuerdo también con las mediciones realizadas por Dutton et al [122]. Si bien con la técnica de UPS solo se pueden medir los estados ocupados del sólido, existen otras técnicas como IPES (inverse photoemission spectroscopy), y 2PPE (two-photon photoemission) que permiten determinar densidad de estados desocupados del sólido. Para una tricapa de C_{60} depositada sobre $Cu(111)$ se obtuvo una separación entre HOMO y LUMO de 2.2eV [121, 123] y una separación LUMO-LUMO+1 de 1.2 eV [122].

El espectro de color azul en la figura 4.7 demarca la distribución de estados ocupados de la estructura electrónica del HOPG, la cual muestra dos picos prominentes con una diferencia de energía de enlace entre ellos de 3 eV.

Como podemos observar de la figura 4.7, se aprecian algunas diferencias entre las densidades de estado de estos dos compuestos. En el caso del C_{60} , se observa un carácter discreto en la DOS, inherente a los estados moleculares del C_{60} . También se observa la presencia de un gap estricto, con densidad de estados nula. Por otro lado la DOS del HOPG, refleja el carácter de semimetal con dos bandas continuas, σ y π , bien definidas y la contribución de estados alrededor del nivel de Fermi.

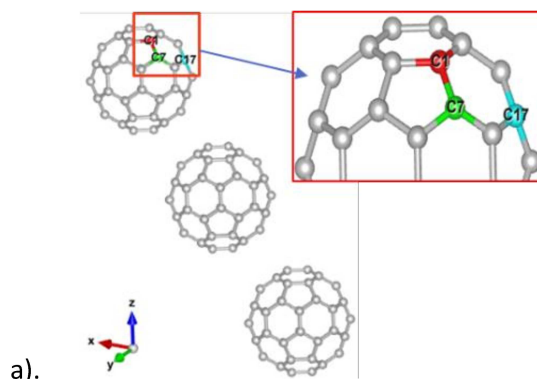
La información experimental de las densidades de estado de las superficies sobre las cuales se estudiará la transferencia de carga luego de la dispersión de protones es de relevancia puesto que, al compararla con las calculadas, podemos inferir las limitaciones de nuestro cálculo.

Del mismo modo, otro parámetro de la superficie que se obtiene experimentalmente y que es clave para nuestro cálculo es la posición del nivel de Fermi respecto del vacío; puesto que el mismo es la referencia natural para las energías de ionización y afinidad del proyectil. Este parámetro se obtiene a partir de mediciones de la función trabajo de las superficies estudiadas. Para el caso de la tricapa de C_{60} depositada sobre Cu(111), la función trabajo es de 4.76eV de acuerdo a las referencias [139], [122].

4.3. Resultados teóricos

4.3.1. Análisis de la estructura de banda y densidad de estados

Para el cálculo de la estructura electrónica mediante la teoría de la densidad funcional y usando el código Fireball [92] se utilizó una celda unidad con tres moléculas de C_{60} , como se muestra a continuación en la figura 4.8:



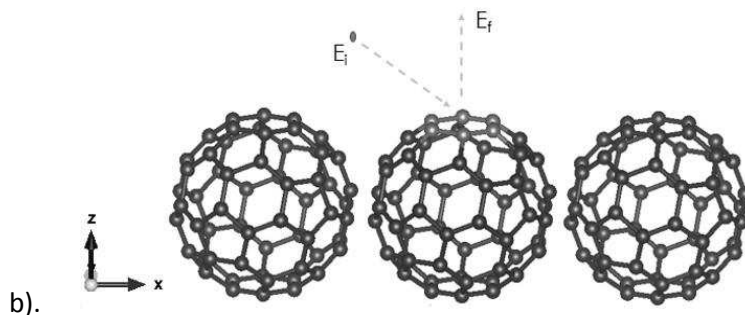


Figura 4.8: a). Imagen de la celda unidad con tres moléculas de C₆₀, utilizada en el cálculo de la estructura de bandas y matriz densidad. Se indica con rojo el átomo considerado como dispersor. Los átomos vecinos a C1 pueden ser a su vez posibles centros dispersores (C7, C17); b). Superficie de C₆₀, se grafica el movimiento del ión en dirección x, en una geometría de colisión 45°/90°.

La figura 4.9 muestra la densidad de estados en función de la energía calculada mediante FIREBALL para la tricapa de C₆₀ sobre Cu(111). Por comparación también se incluye la DOS del HOPG utilizada en un trabajo previo [98]. Se incluyen en este gráfico la densidad de estados parciales (para cada estado de valencia) del átomo dispersor (C1) y la densidad total de estados en dicho átomo.

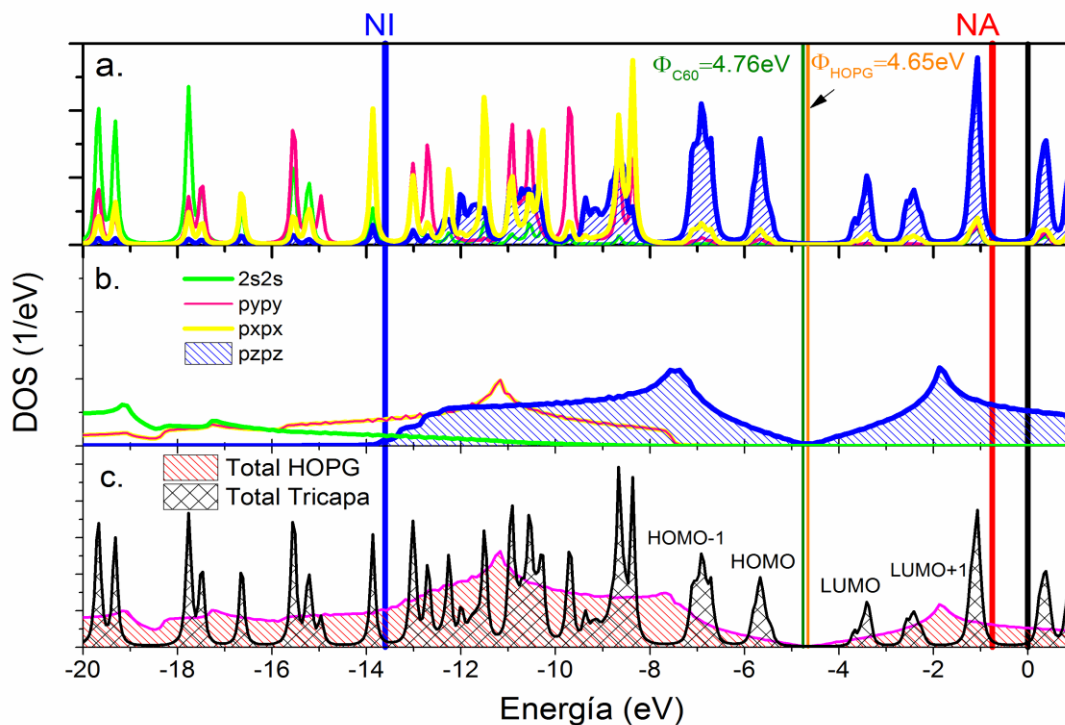


Figura 4.9: Densidad de estados parciales s , p_x , p_y y p_z a.) C_{60} , b) HOPG y c) densidad total de estados de las superficies de HOPG y C_{60} calculadas por DFT-Fireball [92]. Los niveles de ionización (NI, línea azul) y de afinidad (NA, línea roja) del proyectil H^+ , conjuntamente con los niveles de Fermi de ambas superficies son indicados mediante líneas verticales. Las energías son medidas respecto del vacío (línea negra vertical). Se muestran también las posiciones de los niveles de Fermi respecto del vacío mediante líneas verdes (C_{60}) y naranja (HOPG))

Podemos observar que alrededor del nivel de Fermi sólo contribuyen los orbitales p_z en el caso del HOPG. Para la tricapa de C_{60} , si bien la contribución mayoritaria a los estados HOMO y LUMO proviene de este mismo orbital, existe también contribución de los orbitales s , p_x y p_y . Además se observa en la tricapa de C_{60} la ruptura de la degeneración de los orbitales p_x y p_y por la ruptura de la simetría x - y que efectivamente se encuentra presente en el HOPG.

Las separaciones entre picos HOMO-1–HOMO, HOMO-LUMO, LUMO-LUMO+1 extraídas de la gráfica de la densidad de estados total del C_{60} mostrada en el panel inferior son 1.25eV, 2.25eV y 1eV respectivamente, en buen acuerdo con los datos experimentales mencionados en la sección 4.2.3. De la densidad de estados total del HOPG calculada, podemos decir que es acorde al espectro medido y mostrado en la figura 4.7, con una diferencia de energía entre los picos de las bandas π y σ de ~ 3.4 eV (ver figura 4.9b).

La figura 4.10 muestra también las densidades de estado en los vecinos del átomo dispersor (C1) que son potenciales centros dispersores. De acuerdo a lo mostrado en la figura 4.10 estos átomos presentan densidades totales sin variaciones significativas con respecto a la de C1, pero debido al diferente entorno en el que se encuentran inmersos, sus densidades parciales se modifican considerablemente. En ésta figura se comparan las densidades de estado proyectadas sobre los átomos C7 y C17, con la proyectada sobre C1. Estas ligeras diferencias entre centros dispersores alternativos puede dar lugar a posibles cambios en el estado de carga final del proyectil si el mismo es dispersado por uno u otro centro dispersor. Estas características son propias de la topología de la molécula de C_{60} (ver fig. 4.8), y pone diferencias con la superficie plana de HOPG donde todos los átomos de la superficie son totalmente equivalentes como centros dispersores.

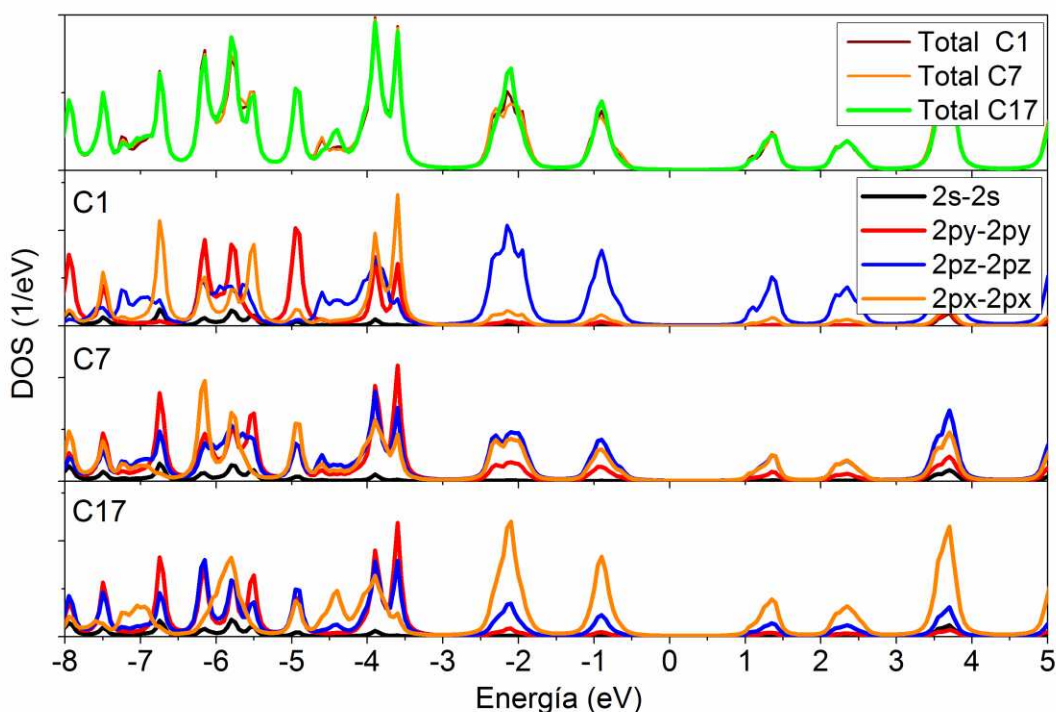


Figura 4.10: Densidad de estados total y parcial de los átomos que son vecinos o posibles dispersores en la colisión con el protón (ver figura 4.8).

4.3.2. Estructura de bandas de C_{60}

La estructura de bandas de la tricapa de C_{60} depositada sobre Cu(111) calculada por DFT-Fireball y utilizada en nuestro modelo es muy similar a la estructura de bandas de un sólido de C_{60} (fullerita) mostrada en la figura 4.3. La razón de esta semejanza reside en que en el cálculo se ha considerado una tricapa de C_{60} aislada, despreciando los efectos del sustrato. Esta suposición se basa en que en el experimento de LEIS el proyectil interactúa sólo con algunos átomos de C ubicados en la parte superior de la molécula de C_{60} (figura 4.8) y la distancia entre estos átomos y la superficie de Cu es de prácticamente 3 veces el diámetro de la molécula de C_{60} ($\sim 30\text{\AA}$). De este modo, se presupone una influencia mínima del sustrato en la estructura electrónica de los átomos dispersores y, por ende, en la transferencia de carga entre el proyectil y la superficie.

En la figura 4.11 se contrasta la estructura de bandas del C_{60} con la correspondiente al HOPG. Se aprecia la escasa dependencia con el vector de onda \mathbf{k}_{\parallel} de las

distintas bandas del C_{60} (bandas planas). Por el contrario, la estructura electrónica del HOPG muestra una notable dispersión en k_{\parallel} en la dirección $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, presentando un gap superficial considerable ($\sim 10\text{eV}$) alrededor del punto $\bar{\Gamma}$. En la misma gráfica se muestran las franjas verticales que barren los valores de la velocidad paralela para las dos geometrías de colisión en el rango de energías cinéticas analizadas. En el caso del HOPG, los valores de $k_{\parallel} = v_{\parallel}$ indican donde se maximiza el acoplamiento con la banda π ocupada y donde se minimiza con la vacía [94, 33]. Mediante un análisis similar al realizado en la sección 3.3.6 se puede inferir que para las trayectorias analizadas experimentalmente, con ángulos grandes respecto de la superficie, no habrá una fuerte dependencia con la velocidad paralela del proceso de intercambio de carga con la superficie de HOPG (dentro de las franjas no hay cambios tan sustanciales de la estructura de bandas). Para la superficie de la tricapa de C_{60} , se infiere también una débil dependencia del intercambio de carga con v_{\parallel} teniendo en cuenta solamente la casi nula dependencia en k_{\parallel} que muestra su estructura de bandas proyectada en la superficie. Esto se corrobora con los resultados experimentales obtenidos y mostrados en las figuras 4.5 y 4.6, donde para configuraciones geométricas diferentes (distintos ángulos de entrada/salida y por lo tanto diferentes velocidades paralelas) se obtienen resultados similares.

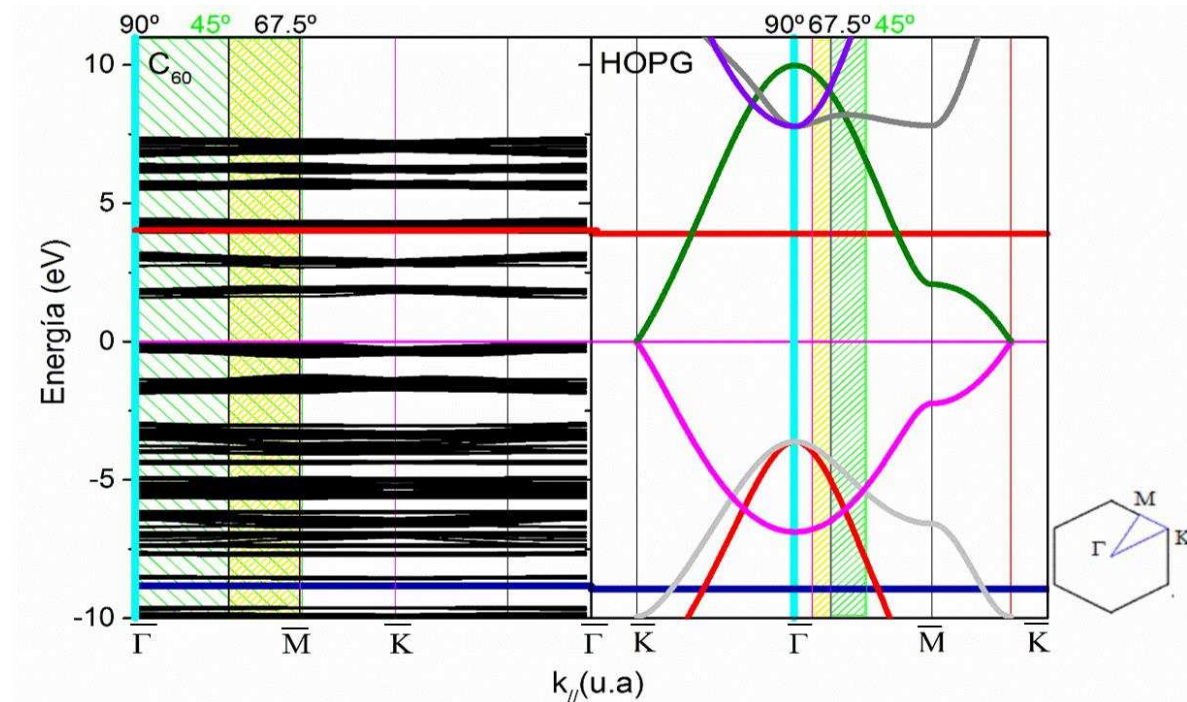


Figura 4.11: Estructura de bandas del HOPG y C_{60} . Se indican los niveles de ionización (línea color azul oscuro) y afinidad del hidrógeno (línea color rojo). El nivel de Fermi está ubicado en 0 eV (línea color magenta). Las franjas verticales barren los valores de $v_{//}$ para ambas geometrías de colisión entre 2 y 8keV: la franja amarilla corresponde a 67.5° , la franja verde a 45° y la línea celeste corresponde a 90° .

4.3.3. Análisis del acoplamiento átomo - átomo

En la figura 4.12 se muestra esquemáticamente la orientación de la molécula de C_{60} respecto a la posición del proyectil, asumida en el modelo teórico propuesto. En ella se distinguen el átomo dispersor y los distintos órdenes de vecinos de acuerdo a sus distancias con el mismo. Se indica también la trayectoria normal a la superficie asumida en el modelo teórico.

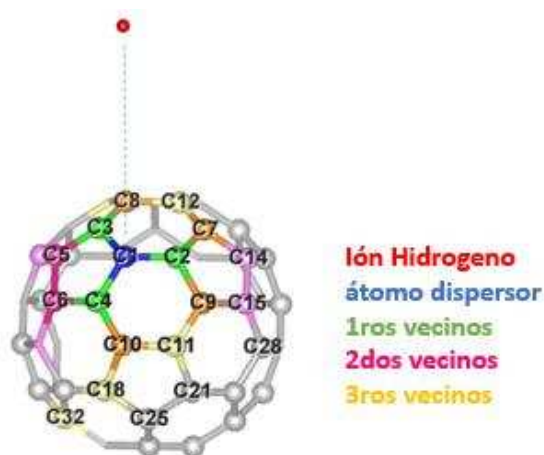


Figura 4.12: Posición del ión proyectil con respecto al átomo dispersor en una trayectoria $90^\circ/90^\circ$, se indican 33 átomos vecinos del dispersor.

Como se estableció previamente, en nuestro modelo teórico asumimos una colisión frontal con el átomo C1 como se muestra en la figura 4.12, dado que este átomo forma parte del hexágono más superficial (expuesto) de la molécula de C_{60} . Los acoplamientos entre el estado 1s del proyectil y los estados 2s, 2px, 2py y 2pz del átomo dispersor calculados a partir de la ec. (2.14), y debidamente ortogonalizados [88, 33], se muestran en la figura 4.13.

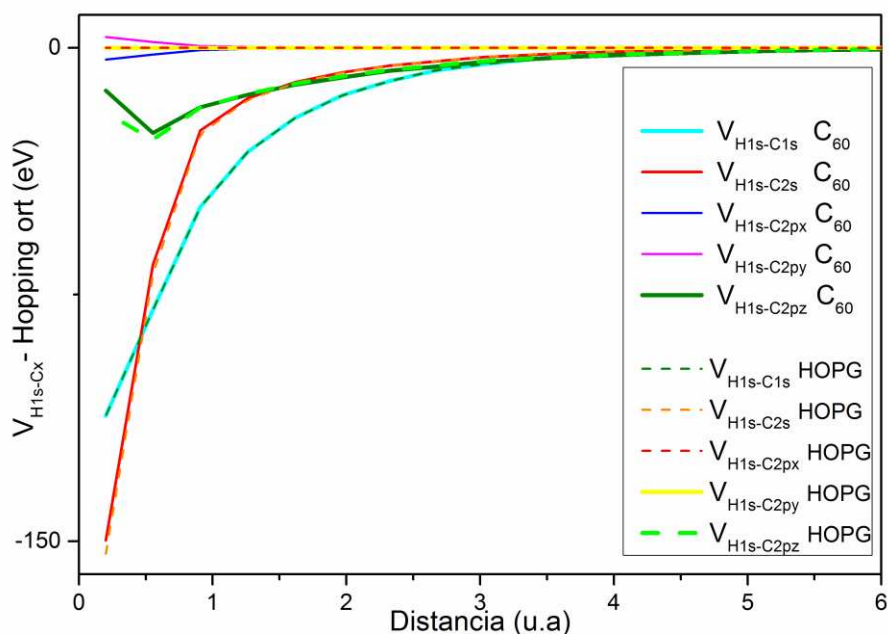


Figura 4.13: Acoplamientos atómicos ortogonalizados entre el estado 1s del proyectil (H) y el átomo de C considerado como dispersor en la tricapa de C₆₀ (fig.4.12). En el gráfico insertado se muestran, para su comparación, los correspondientes acoplamientos obtenidos para el sistema H/HOPG.

La figura 4.13 muestra los acoplamientos entre el estado 1s del proyectil con los distintos estados del átomo de C dispersor tanto para la tricapa de C₆₀ como para la superficie de HOPG, en función de la distancia ion-proyectil. Se puede observar de esta figura que, para ambos sistemas, todos los hoppings se hacen despreciables para distancias proyectil-blanco superiores a 6 u.a. (~3Å), dando una idea del rango de interacción ion-superficie. También se puede observar que, a diferencia de lo que ocurre en el HOPG, los acoplamientos $V_{H1s-C2px}$ y $V_{H1s-C2py}$ ortogonalizados son diferentes de cero en el C₆₀, debido a la contribución de los átomos fuera del plano $z=0$ a la ortogonalización de los acoplamientos. Este punto está íntimamente relacionado con la curvatura presente en la superficie del C₆₀, a diferencia de lo que ocurre con el HOPG que presenta una superficie perfectamente plana y una hibridización sp^2 perfecta.

4.3.4. Análisis de los anchos de nivel

Los anchos del nivel de ionización y afinidad del hidrógeno, calculados por medio de la ecuación (2.24), se muestran en la figura 4.14, como función de la distancia

proyector-átomo dispersor y un número de átomos diferentes considerados en la superficie blanco. De acuerdo a lo observado en estas gráficas, con solo considerar hasta primeros vecinos del átomo dispersor (4 átomos en total: átomo dispersor más tres vecinos) se logra una buena convergencia del ancho de interacción tanto del nivel de afinidad como del nivel de ionización con el número de átomos considerados. Por supuesto, este resultado es consistente con lo mostrado en la figura 4.13 donde se observa una alta localización del acoplamiento entre el proyectil y los átomos de C (el acoplamiento se torna despreciable para distancias mayores a 6 u.a.)

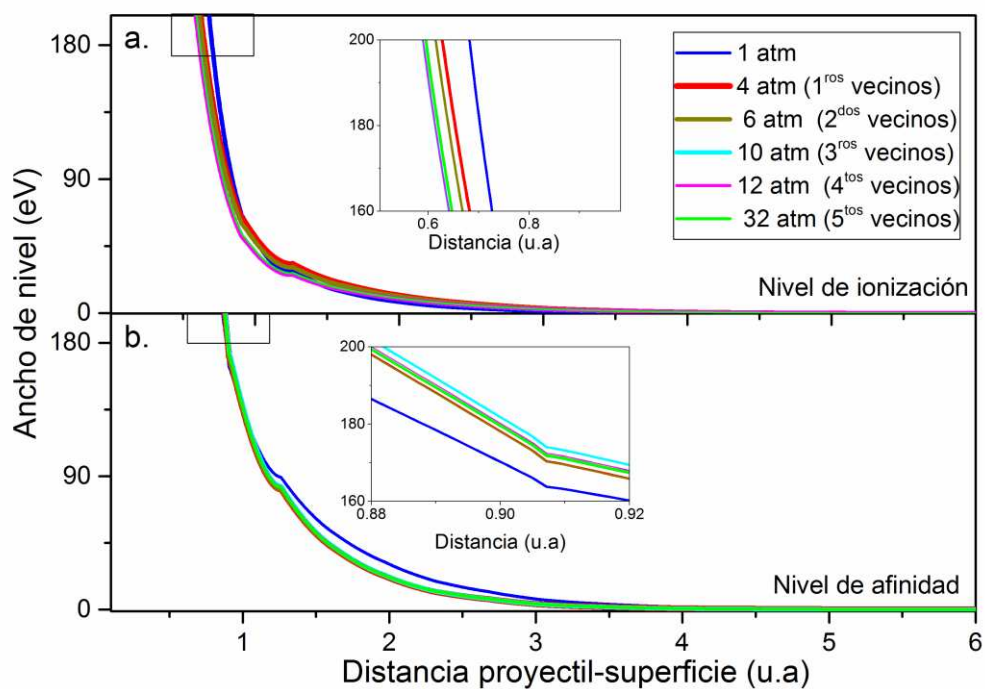


Figura 4.14: a) Anchos de nivel de ionización y b) afinidad del H-proyector como función de la distancia proyectil-superficie, calculada considerando un diferente número de átomos de carbono en la superficie de C_{60} . El salto en el número de átomos considerado corresponde a la inclusión de vecinos que se encuentran igualmente distantes del átomo dispersor.

También se puede observar que estos anchos, a diferencia de los calculados en el caso de la superficie de cobre (figura 3.9), crecen a medida que la distancia a la superficie disminuye adquiriendo valores notablemente grandes cerca de la superficie.

En la figura 4.15 se comparan los anchos de los niveles de ionización y afinidad del hidrógeno cuando interactúa con la tricapa de C_{60} y con la superficie de HOPG teniendo en cuenta solo los primeros vecinos del átomo dispersor. Para el caso de la interacción con HOPG los anchos de nivel del proyectil son más pequeños, y se observa un máximo en el ancho del nivel de afinidad para distancias muy cercanas a la superficie (< 1 u.a.).

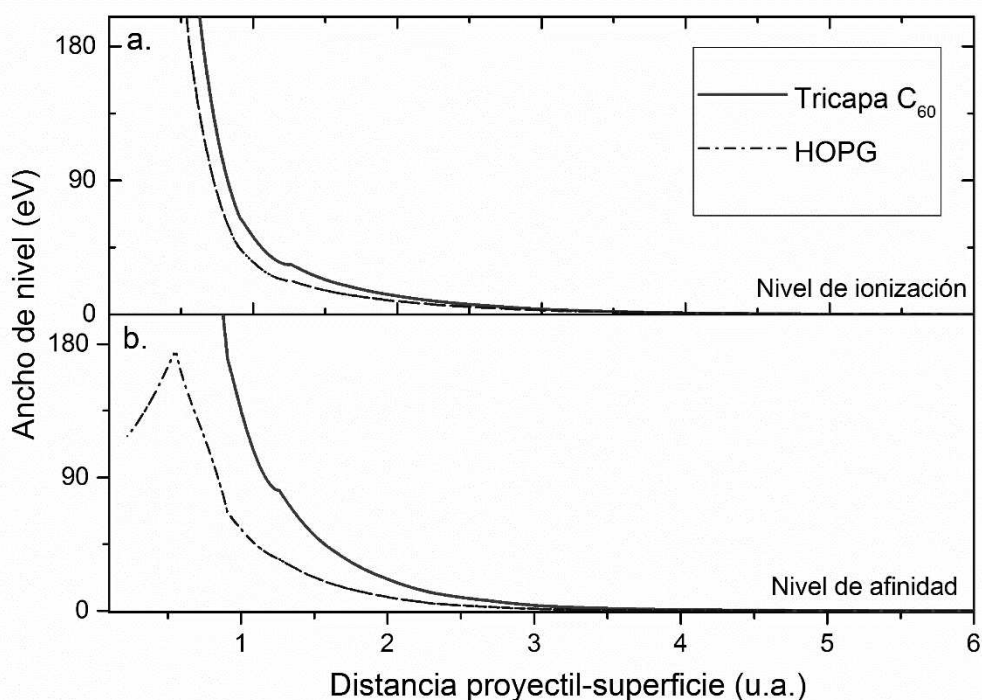


Figura 4.15: Anchos de nivel de ionización y afinidad del proyectil (hidrógeno) cuando se acerca a las superficies del C_{60} y HOPG, considerando sólo los tres primeros vecinos del dispersor.

4.3.5. Análisis comparativo de los tiempos característicos para la colisión de protones con ambas superficies carbonadas: tricapa de C_{60} y HOPG.

En la figura 4.16 se muestran los anchos por interacción del nivel de afinidad del H con el continuo de estados de la superficie contrastados con los anchos originados en la incerteza debido a la velocidad del ión, en el rango de bajas velocidades (2keV), para las superficies de C_{60} y HOPG. Se puede observar que hay una única zona de interacción efectiva y es la región (B) que comprende distancias aproximadas ion-superficie entre 2 y 4. u.a. para

el caso de C_{60} , y entre 1.5 y 3.5 u.a. en el caso de HOPG. Para distancias menores el tiempo de interacción es mucho menor que el de colisión y consecuentemente hay pérdida de memoria. Mientras que para distancias mayores ocurre lo inverso, el tiempo de colisión es mucho menor que que el de interacción y el intercambio de carga definido en la región efectiva ya no se modifica. **La pérdida de memoria en regiones cercanas a la superficie conduce a la conclusión que en estos sistemas la transferencia de carga se define en la trayectoria de salida del proyectil.**

Si miramos ahora la ubicación del nivel de afinidad con su ancho (correspondiente a la región efectiva B) relativa a los estados de la superficie, vemos que en el caso de la tricapa de C_{60} tiene posibilidad de superponerse con estados ocupados cualquiera sea el valor de $k_{//}$ (ver figura 4.16, derecha), mientras que esa posibilidad es menor en el caso del HOPG para valores de $k_{//}$ alrededor del punto $\bar{\Gamma}$ (región de máximo acoplamiento para las velocidades paralelas involucradas, ver figura 4.11), lo cual sugiere menor probabilidad de carga negativa en esta superficie comparada con la tricapa de C_{60} . Esto responde a lo observado experimentalmente (fig.4.6). También vemos que la descarga (superposición con los estados vacíos de la superficie) es posible en ambos casos.

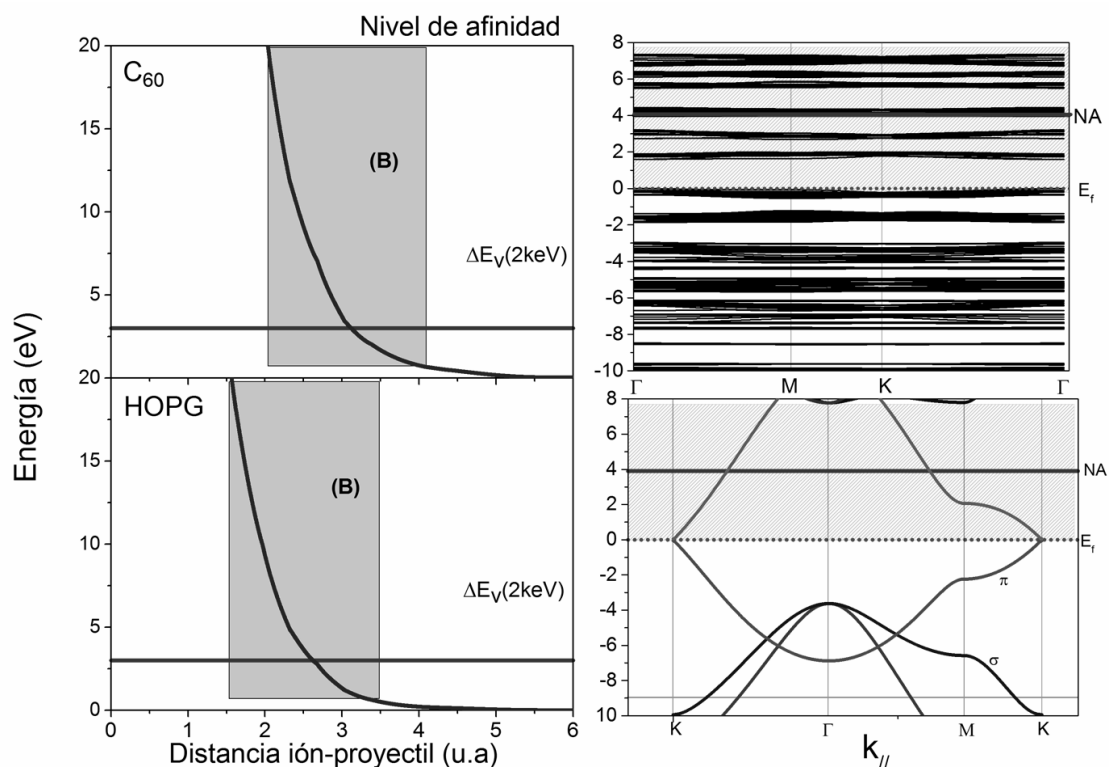


Figura 4.16: En los paneles de la izquierda se muestran las regiones de distancias determinadas por la relación de tiempos característicos que sugieren donde es posible o no el intercambio de carga entre los estados de la superficie y el nivel de afinidad del proyectil, para energías de entrada de 2keV. En los paneles de la derecha se muestra la ubicación del nivel (NA) con su ancho correspondiente a la zona B (franja sombreada) respecto de los estados de banda. Paneles superiores corresponden a C_{60} e inferiores a HOPG.

A medida que aumenta la energía del proyectil, la región (B) de distancias para la cual el proceso de intercambio de carga es efectivo tiende a reducirse y a estar más próximo a la superficie. La figura 4.17 muestra lo mismo que la figura 4.16 para el caso de una energía de entrada del proyectil de 8 keV. Vemos que la carga del nivel de afinidad comienza a habilitarse en el HOPG alrededor del punto \bar{K} , donde el acoplamiento con la banda π ocupada es mínimo. Esto explica la baja probabilidad de formación de iones negativos en la superficie de HOPG. Por otro lado, en la tricapa de C_{60} no hay cambios cualitativos notables respecto de la situación para energías bajas del proyectil.

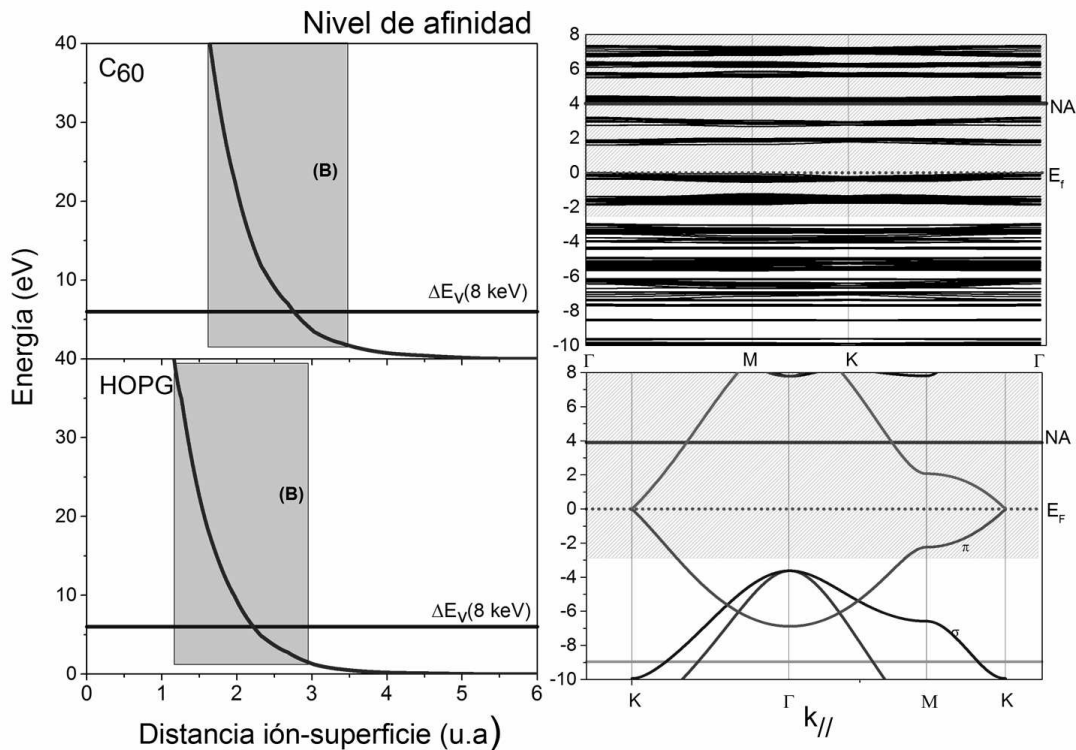


Figura 4.17: Figura análoga a la 4.16 para una energía de entrada de 8keV. La región efectiva para la transferencia de carga tiende a reducirse y se mueve hacia regiones más próximas a la superficie.

Para el caso del nivel de ionización del hidrógeno en el rango de bajas energías, se observa que la zona de interacción efectiva de transferencia de carga, región indicada como (B) en la figura 4.18, involucra distancias un poco más cercanas a la superficie que en el caso del nivel de afinidad. De acuerdo a la ubicación relativa del nivel de ionización con su ancho respecto a los estados de banda, se espera una neutralización apreciable en ambas superficies.

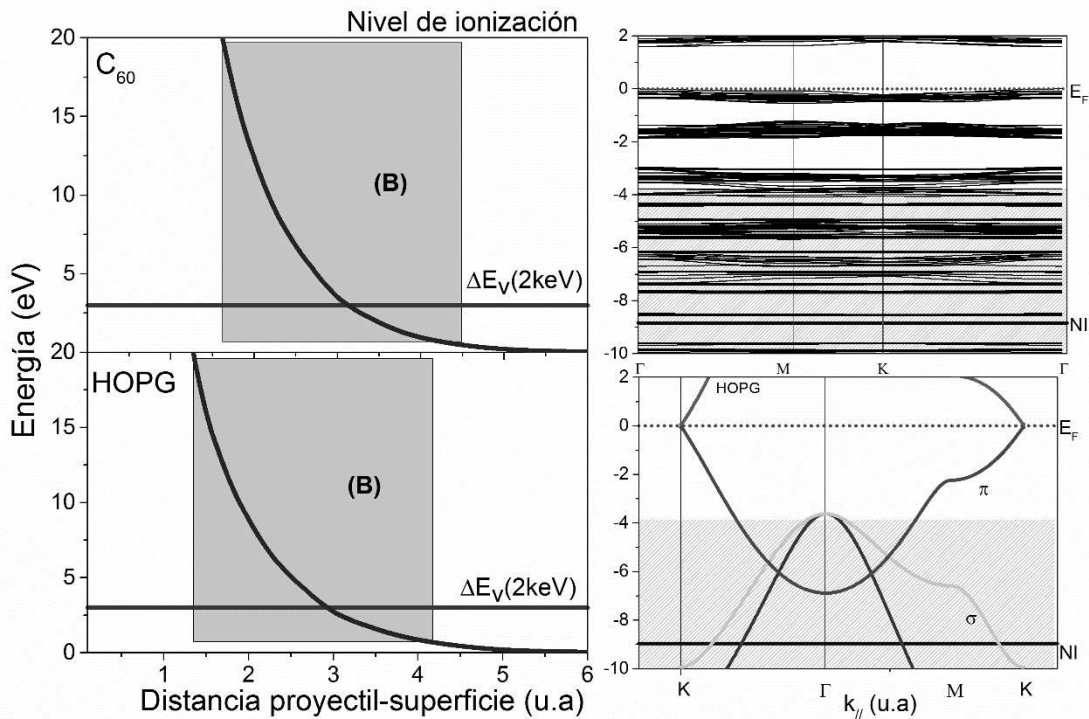


Figura 4.18: Idem que en la figura 4.16 para el nivel de ionización (NI).

A medida que la energía del proyectil crece, también aumenta la posibilidad de habilitar los procesos de pérdida, favoreciendo la formación de iones positivos. En la figura 4.19 vemos que en el caso de C_{60} la presencia del gap puede justificar la poca dependencia con la energía de la fracción de iones positivos entre 7 y 8 keV, observada experimentalmente. Por otro lado, en el HOPG, la superposición con la banda π vacía se favorece para valores de $k_{//}$ próximos al punto \bar{K} , donde el acoplamiento del estado 1s del H con dicha banda es máximo [94, 33]. De esta forma podemos explicar la creciente probabilidad de ionización positiva observada entre 7 y 8 keV en la dispersión de protones por HOPG (fig.4.6)

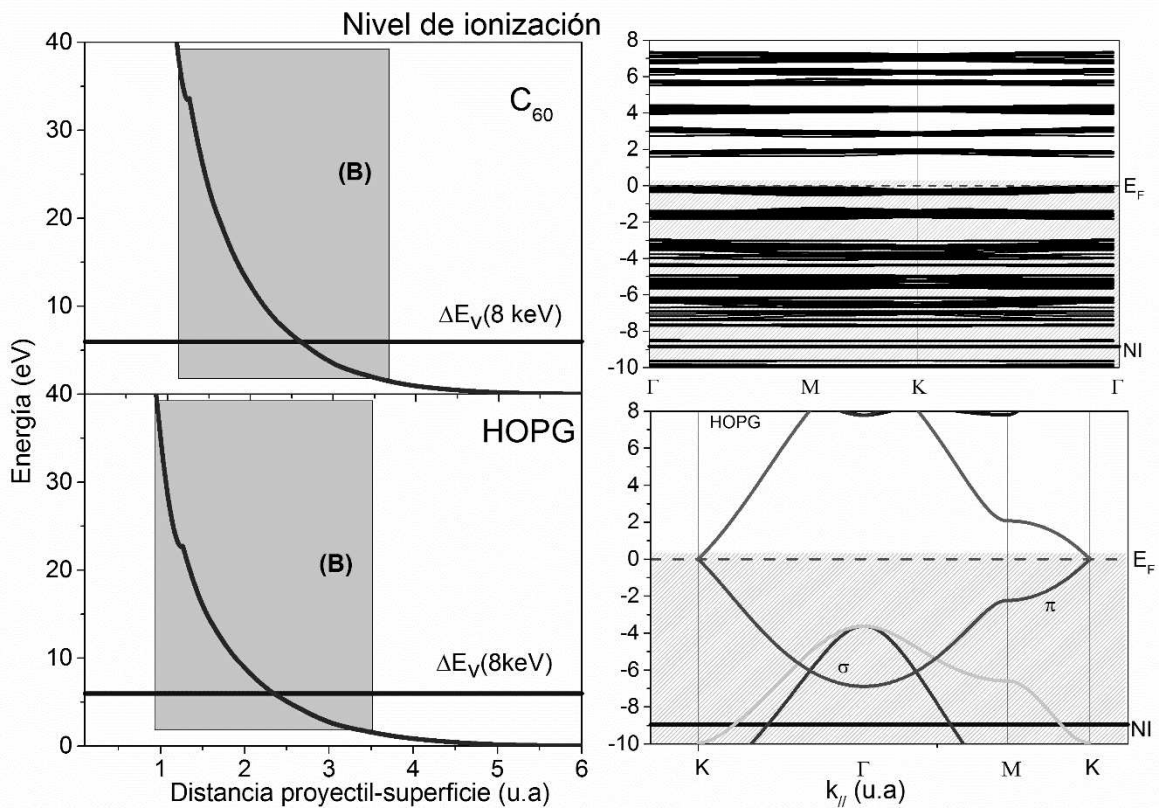


Figura 4.19: Idem que en la figura 4.17 para el nivel de ionización (NI).

Todo este análisis detallado a partir de la estructura de bandas y el acoplamiento del proyectil con los estados de la superficie, mirado en función de $\mathbf{k}_{||}$, da información que no es posible obtener de sólo contrastar el nivel del proyectil con la densidad de estados de la superficie, en aquellos casos donde la estructura de bandas superficial presenta características relevantes como gaps y estados localizados. En la figura 4.20 se muestran las densidades de estados del C_{60} y HOPG junto con los niveles y su incerteza en energía debido a su velocidad para el rango de bajas energías (2keV). Podemos observar que el nivel de afinidad del hidrógeno dentro de su incerteza tiene una mayor superposición con los estados vacíos (en ambas superficies) que con los ocupados, por lo tanto hay una probabilidad pequeña de carga. Al aumentar la energía cinética del proyectil, en la tricapa llegaríamos prácticamente a las mismas conclusiones contrastando el nivel dentro de su incerteza con la DOS ó con la estructura de bandas (figs. 4.16 y 4.17), mientras que en el

HOPG esperaríamos, mirando la figura 4.20, un aumento sistemático de los iones negativos y más eficiente que en la tricapa, en oposición a lo concluido de las figuras 4.16 y 4.17. La presencia del gap superficial conjuntamente con las regiones de $\mathbf{k}_{//}$ donde el acoplamiento es máximo, introduce cambios importantes en el análisis basado sólo en la figura 4.20.

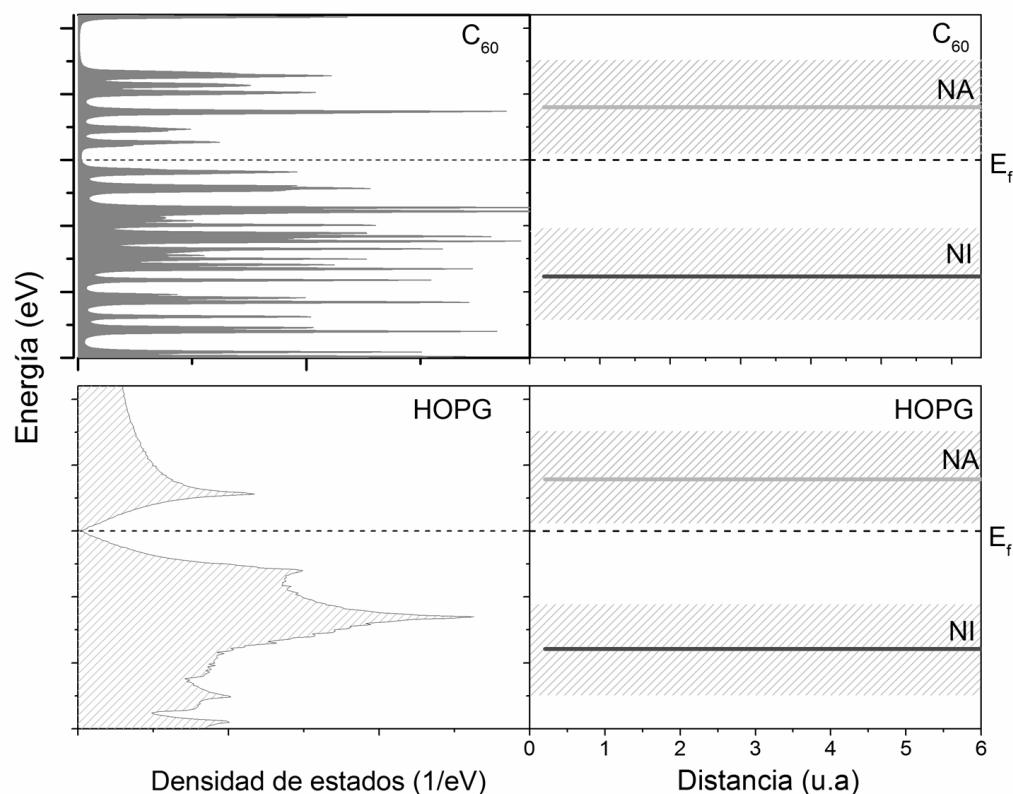


Figura 4.20: En los paneles de la izquierda se muestra la DOS y en los de la izquierda, los niveles con su ancho por velocidad. Paneles superiores corresponden a la tricapa de C_{60} e inferiores a la muestra de HOPG.

4.3.6. Cálculo de fracción de iones: detalles y análisis

Se calcularon las probabilidades del estado final de carga P^+ y P^- mediante la expresión (2.19). Se asumió una trayectoria perpendicular a la superficie con una velocidad de entrada y salida igual a la componente perpendicular de la velocidad v en la situación experimental ($v_{ent} = v \sin \alpha$; $v_{sal} = \sqrt{0.75} v \sin \beta$). En la trayectoria de salida hemos tenido en cuenta la reducción de la energía inherente a la colisión binaria H-C para un ángulo de dispersión de 135° ($E_{sal} = 0.75 E_{ent}$). La distancia de máximo acercamiento varía con la

energía entre 0.5 u.a. para 2 keV y 0.2 u.a. para 8 keV, en forma consistente con la energía de interacción del dímero C-H.

Con los 3 primeros vecinos del átomo dispersor se alcanza la convergencia de las fracciones de carga calculadas (ecuación (2.19)), en acuerdo con el análisis de los anchos de nivel (figura 4.14).

4.3.7. Comparación entre los resultados teóricos y experimentales

Para la geometría experimental $45^\circ/90^\circ$ (figura 4.21, panel izquierdo) los cálculos teóricos (unidos por líneas punteadas) dan una buena descripción en general de las fracciones de iones medidas en todo el rango de energía. Para las bajas energías (<4keV), el desacuerdo entre teoría y experimento es mayor. La fracción de iones positivos calculada disminuye a bajas energías en forma bastante más pronunciada que la medida. En cuanto a la fracción de iones negativos, el experimento muestra un pequeño incremento a bajas energías mientras que la teoría muestra una disminución.

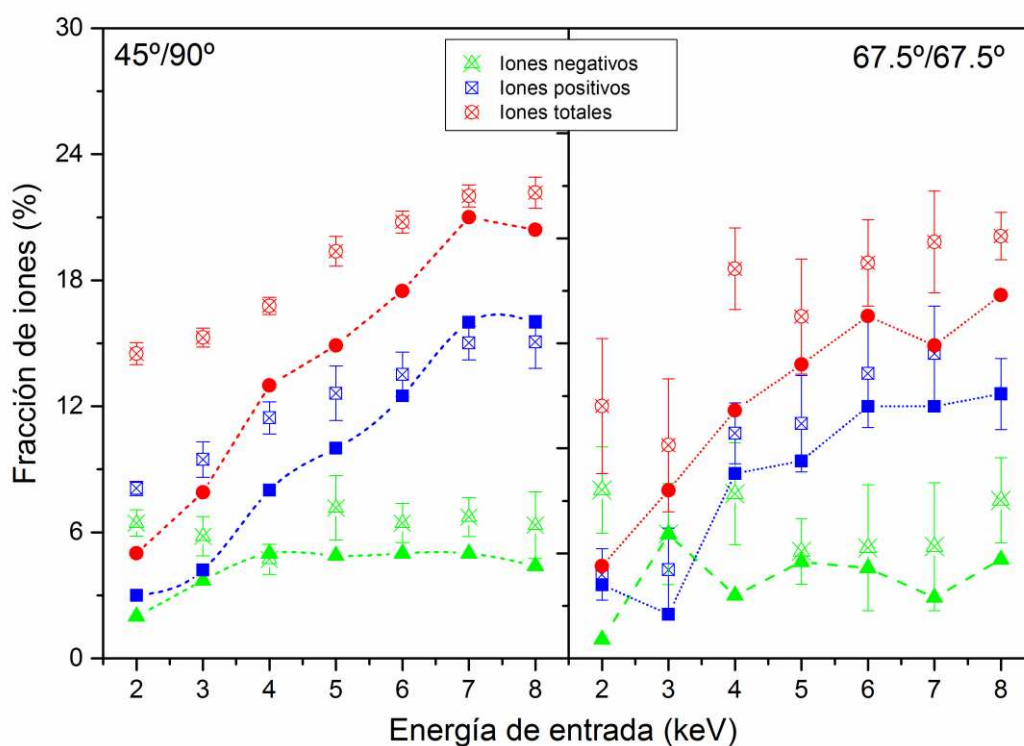


Figura 4.21: Fracción de iones negativos (triángulos), positivos (cuadrados) y totales (círculos) como función de la energía de entrada del proyectil para la geometría de dispersión $\alpha/\beta=45^\circ/90^\circ$ y $\alpha/\beta=67.5^\circ/67.5^\circ$. Los símbolos vacíos (llenos) corresponden a los resultados experimentales (teóricos).

En la figura 4.21 (panel derecho), comparamos los resultados experimentales con los teóricos obtenidos en la configuración especular. El acuerdo es muy bueno salvo para la fracción negativa en los puntos de 2 y 4 keV. En ambas energías el experimento registra un aumento de la fracción negativa mientras que la teoría registra una disminución. En el rango comprendido entre 2 y 4 keV, se observa tanto en la fracción de iones negativos calculada como en la medida un comportamiento levemente oscilatorio pero en antifase una respecto de la otra.

A bajas energías es cuando el proyectil puede percibir mejor los detalles finos de la estructura de bandas y las características topológicas de la superficie. Dada la poca dispersión en $k_{//}$ de la estructura de bandas de la tricapa, no se espera un efecto importante de la velocidad paralela en este sistema originado en la estructura electrónica.

Por otro lado vimos que la transferencia de carga se define en la trayectoria de salida, con lo cual la geometría $45^\circ/90^\circ$ debería ser la mejor descrita por nuestro cálculo teórico.

Las posibles causas de las diferencias encontradas entre teoría y experimento por debajo de 4 keV pueden ser atribuidas a:

- En el modelo teórico aplicado se asumió que todos los centros dispersores contribuyen del mismo modo a la transferencia de carga (se consideró un único centro dispersor). En la figura 4.10 se mostró que distintos centros dispersores posibles podrían contribuir a la transferencia de carga de manera diferente. En un cálculo más preciso (y más ambicioso) se debería promediar las contribuciones de todos centros dispersores posibles no equivalentes.
- En el modelo teórico se asumió una trayectoria normal tanto a la entrada como a la salida. En una superficie con una topología no plana como la del C_{60} , la inclusión de trayectorias de proyectiles con ángulos distintos a 90° posibilitaría la interacción con átomos con distintos entornos, contribuyendo de manera diferente a la transferencia de carga que en

el caso de dispersión normal. Esta diferencia debería ser mayor a medida que se incrementa la energía de entrada del proyectil.

- En el modelo teórico se asumió una trayectoria normal tanto a la entrada como a la salida. En una superficie con una topología no plana como la del C_{60} , la inclusión de trayectorias de proyectiles con ángulos distintos a 90° posibilitaría la interacción con átomos con distintos entornos, contribuyendo de manera diferente a la transferencia de carga que en el caso de dispersión normal.

4.4. Resumen

1) Las fracciones de carga medidas en la dispersión de protones por una tricapa de C_{60} en el rango de energías 2 a 8 keV y para dos geometrías de colisión diferentes, no muestran una dependencia importante con la componente paralela de la velocidad. Esto se explica teniendo en cuenta que la carga del proyectil se define en la trayectoria de salida y que la estructura de bandas muestra escasa dispersión en $k_{//}$ (bandas planas).

2) El análisis comparativo con las fracciones de carga medidas en la dispersión de protones por una superficie de HOPG en el mismo rango de energías y la misma configuración experimental, muestra que en magnitud y tendencias, son similares. Si bien la estructura de bandas proyectada sobre la superficie del HOPG muestra una marcada dispersión en $k_{//}$ al pasar del punto $\bar{\Gamma}$ al punto \bar{K} , para las velocidades paralelas involucradas en la colisión no se registran cambios significativos en la estructura de bandas. No obstante las diferencias observadas en las fracciones de carga medidas en HOPG y tricapa de C_{60} se pueden explicar en base a las diferencias en las estructuras de bandas.

3) El cálculo teórico que supone una trayectoria normal a la superficie ($v_{//}=0$), describe satisfactoriamente los resultados experimentales para ambas geometrías y para energías mayores de 3keV. De acuerdo al análisis de los tiempos característicos, en estos sistemas el proceso de transferencia de carga se define en la trayectoria de salida, por lo tanto se espera que nuestro cálculo teórico describa mejor la geometría experimental $45^\circ/90^\circ$. Para las energías más bajas, el proyectil percibe los detalles más finos de la estructura electrónica y de la topografía de la superficie. Incluir en nuestro modelo la posibilidad de trayectorias con ángulo, otros posibles centros dispersores y la dependencia de los acoplamientos con la velocidad, posibilitaría un mejor acuerdo con el experimento.

Capítulo 5: Estudio del proceso de transferencia de carga en la dispersión de H^+ por una monocapa de C_{60} crecida sobre Cu(111).

5.1. Introducción

Como mencionamos en el capítulo anterior, las propiedades físicas de un film de fulereno dependen fuertemente del espesor y de las características físicas del sustrato donde se depositan. En el caso particular de esta tesis, el sustrato de Cu(111) utilizado posee una estructura electrónica con dos características distintivas detalladas previamente en el capítulo 3: la presencia de un estado superficial inmerso en el L-gap y una importante dispersión en $k_{//}$.

Cuando se crece una monocapa de C_{60} sobre la superficie de Cu(111), estudios de espectroscopia de fotoemisión [85, 122, 123, 140] reportan la presencia de un estado interfacial debido a la fuerte interacción C_{60} -Cu. La presencia de este estado se manifiesta en un llenado parcial del nivel LUMO de la molécula de C_{60} . Estudios realizados sobre el mismo sistema utilizando la técnica de STM (*scanning tunneling microscopy*) y STS (*scanning tunneling spectroscopy*) [141, 142] reportan que el C_{60} se adsorbe sobre el sustrato de Cu(111) en un proceso de quimisorción. Por otro lado, un estudio donde se usa fundamentalmente la técnica LEED revela que las moléculas de C_{60} se anidan sobre la superficie provocando una reconstrucción del sustrato [78]. La fuerte hibridización entre los estados de los seis carbonos del C_{60} más próximos a los de la primera capa del sustrato de Cu(111), generan estados interfaciales que afectan considerablemente la estructura electrónica de la molécula de C_{60} , confiriéndole un carácter metálico al film depositado [125].

Por otro lado, se sabe que [78] cuando se crece una monocapa de C_{60} sobre Cu(111), la monocapa crecida “copia” el corte (111) de la estructura fcc del Cu, generando un red triangular bidimensional donde la distancia entre moléculas contiguas de C_{60} es 4 veces la distancia entre átomos adyacentes de la cara más superficial del Cu(111). Por otro lado, en este mismo trabajo, se afirma que la configuración rotacional más probable de la molécula de C_{60} depositada sobre Cu(111) es con una de las caras hexagonales hacia arriba. La figura

5.1 muestra un corte transversal de la disposición de la molécula de C_{60} sobre el sustrato de Cu(111) donde claramente se observa la deformación del sustrato (nido) por debajo de la molécula de C_{60} y en la figura 5.1b se muestra, mediante una vista desde arriba de la molécula adsorbida, que el diámetro de la molécula de C_{60} corresponde aproximadamente a 4 veces la distancia entre átomos adyacentes de Cu(111).

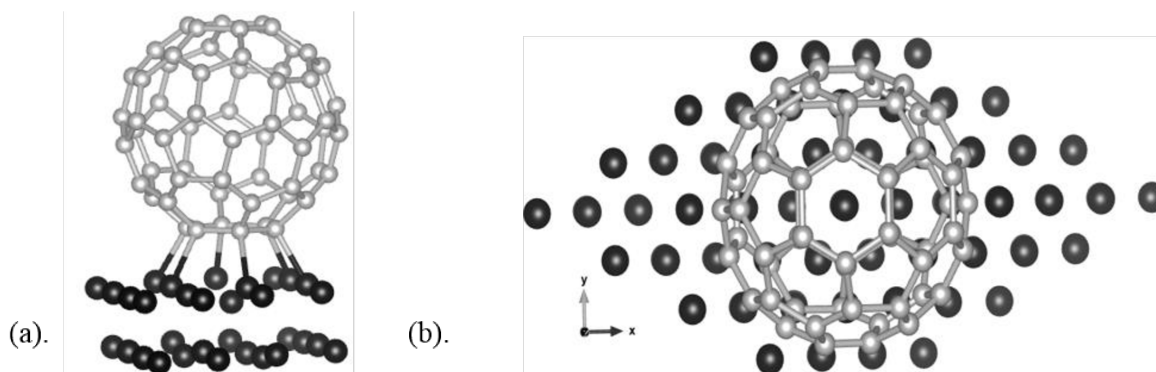


Figura 5.1: (a) Imagen de la molécula de C_{60} sobre Cu(111), (átomos azules Cu) donde se observa la reconstrucción (deformación) del sustrato. (b) Vista desde arriba de una molécula de C_{60} adsorbida sobre el sustrato de Cu(111) donde se aprecia la cara hexagonal superior y que el diámetro de la molécula de C_{60} es aproximadamente 4 veces la distancia entre átomos adyacentes de cobre.

La significativa influencia del sustrato (Cu(111)) en la estructura electrónica del adsorbato (monocapa de C_{60}) nos permite vislumbrar que los resultados de transferencia de carga en la dispersión de H^+ serán diferentes tanto a los obtenidos en la tricapa de C_{60} (descritos en el capítulo 4) como a los obtenidos en Cu(111) prístino (descritos en el capítulo 3).

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la dispersión de H^+ sobre una monocapa de C_{60} sobre Cu(111). Mediante un análisis similar a los realizados en el capítulo 1 y 2 trataremos de explicar la influencia de los distintos ingredientes físicos involucrados en el problema y dilucidar las causas detrás de una mejor o peor descripción de los datos experimentales por parte de nuestro modelo teórico.

5.2. Resultados experimentales

5.2.1. Desorción térmica y formación de la monocapa de C₆₀ sobre Cu(111).

La desorción térmica de un film grueso de C₆₀ es el método más adecuado para la obtención de una monocapa de C₆₀ sobre Cu(111). En la figura 5.2 [76] se muestra a partir de un estudio de señales Auger que, comenzando con un film grueso, las moléculas de C₆₀ comienzan a desorber para temperatura mayores a ~200°C y queda una única monocapa para una temperatura del orden o mayores a los 300°C, que no se desorbe si la temperatura no excede los 600°C. Un estudio paralelo utilizando la técnica LEED revela que, partiendo de un film grueso sin estructura cristalina, se observa un reordenamiento cristalino a partir de los 180°C que tiende para temperaturas altas al típico patrón de LEED de una superestructura 4x4 de una monocapa crecida sobre Cu(111).

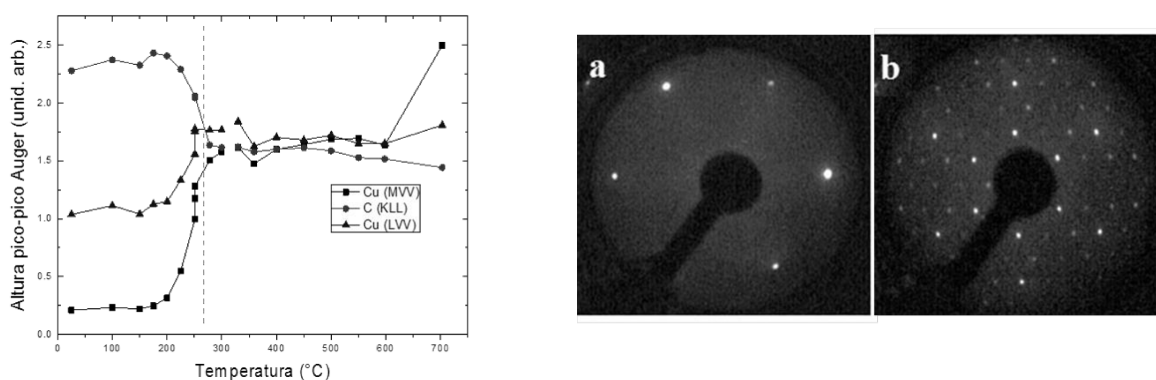


Figura 5.2: Izquierda: Altura pico a pico de la señal Auger del C (capa KLL) y Cu (capas MVV y LVV), para diferentes temperaturas del sustrato. La línea de puntos ($T \sim 275^\circ\text{C}$) indica la temperatura a partir de la cual solo una monocapa de C₆₀ queda sobre el sustrato. Derecha: a) patrón de LEED del Cu(111) prístino (energía primaria: 100eV), b) patrón de LEED de una monocapa de C₆₀ sobre Cu(111) obtenida para la misma energía de los electrones luego de desorber un film grueso de C₆₀ depositado sobre este mismo sustrato. La superestructura 4x4 se observa claramente.

Antes de cada experimento de transferencia de carga se ejecutó el procedimiento de desorción térmica partiendo de un film grueso para garantizar la formación de una monocapa sobre la superficie de Cu(111). Además, la formación del film pretendido fue confirmada mediante AES y LEED.

5.2.2. Fracciones de carga de H⁺ dispersado por una monocapa de C₆₀

Las fracciones de carga medidas en función de la energía de entrada se presentan en la figura 5.3, para las dos configuraciones geométricas analizadas y para energías de incidencia entre 2 y 8keV.

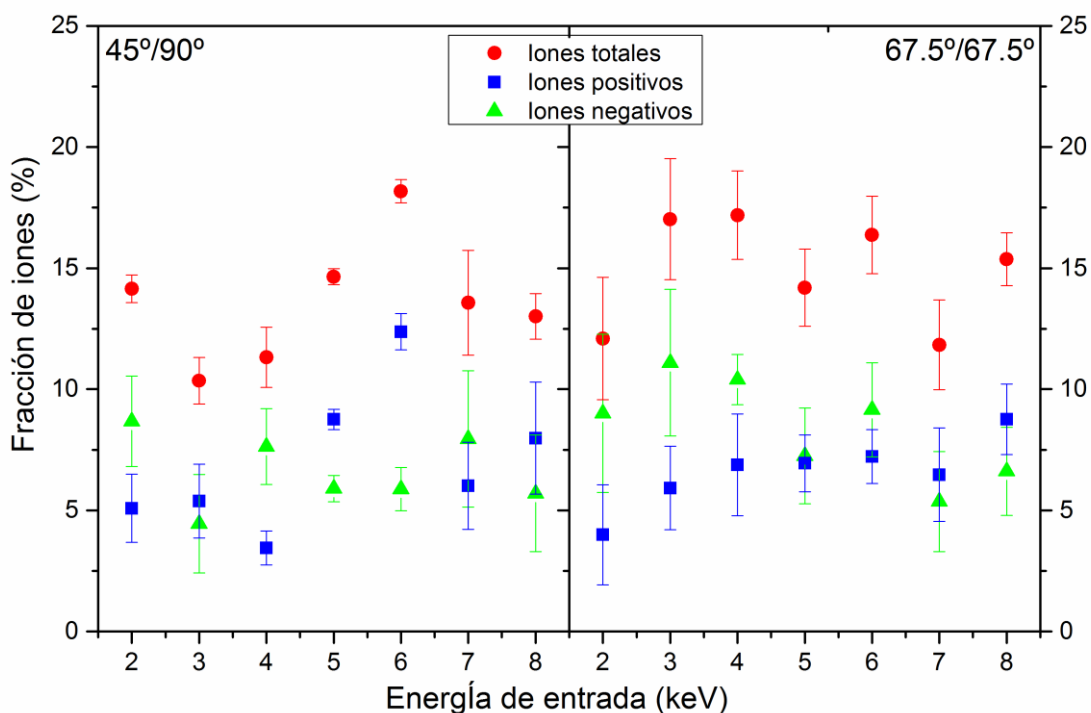


Figura 5.3: Fracciones de iones medida de H^+ dispersado por una monocapa C_{60}/Cu , en configuración angular $45^\circ/90^\circ$ (panel izquierdo) y $67.5^\circ/67.5^\circ$ (panel derecho).

La figura 5.3 muestra que para la geometría $45^\circ/90^\circ$, mientras las fracciones de iones negativos se mantienen relativamente constantes alrededor del 7% (dentro del error experimental), las fracciones de iones positivos fluctúan considerablemente en este mismo rango de energía entre 3% y 12%. Como consecuencia, la fracción de iones totales también muestra un patrón errático como función de la energía variando entre 10% y 18%. En cuanto a la comparación entre las magnitudes de las fracciones medidas, se observa que para ciertas energías la fracción de positivos es mayor a la de negativos y viceversa.

En cuanto a la geometría especular se puede observar un patrón un poco más definido de ambas fracciones de carga y una débil dependencia de las mismas con la energía

en todo el rango de energías medido. En el rango de energías de 2 a ~6 keV, la fracción de iones negativos es mayor que la de los positivos mientras que esta relación se invierte para energías mayores. En cuanto a las magnitudes, la fracción de iones negativos varía entre 5 y 11%, la de positivos entre 3% y 8% y la de totales entre 12 y 18%. Si bien las magnitudes de las fracciones de carga medidas no difieren demasiado para ambas geometrías, sus dependencias con la energía de incidencia varían marcadamente.

5.2.3. Densidad de estados experimental (Determinación experimental de la densidad de estados)

La densidad de estados de la banda de valencia de la monocapa de C_{60} crecida sobre $Cu(111)$ se midió mediante la técnica de UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). El espectro UPS fue medido utilizando la línea del He II (40.8 eV) y se muestra en la figura 5.4.

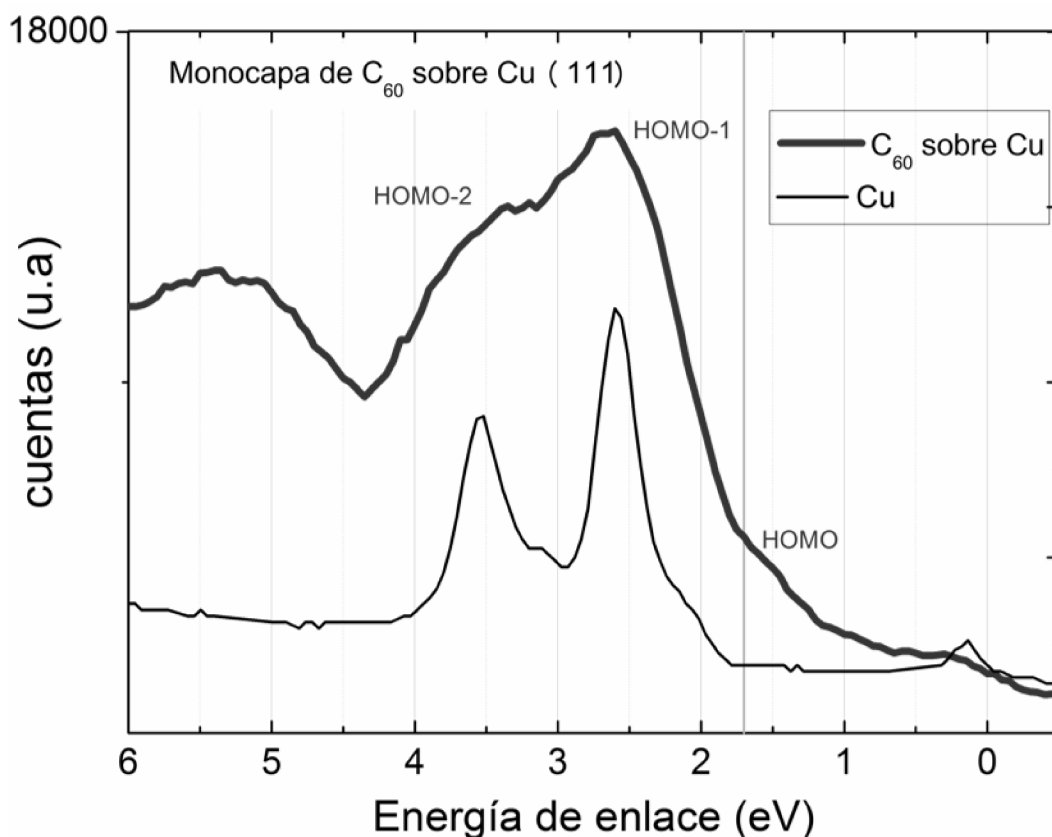


Figura 5.4: Espectros de UPS de una monocapa de C_{60} crecida sobre $Cu(111)$ (color rojo) y de $Cu(111)$ tomado de la ref. [85]. En 0 eV, está ubicado el nivel de Fermi.

La figura 5.4 muestra los espectros UPS de una monocapa de C_{60} depositada sobre Cu(111) contrastada con un espectro de Cu(111) limpio. El espectro de $C_{60}/Cu(111)$, además de no presentar un gap y por lo tanto manifestar así su carácter metálico, revela un hombro pequeño a $\sim 0.3\text{eV}$ debajo del nivel de Fermi, consistente con la transferencia de carga al orbital LUMO el cual se ha llenado parcialmente. Además del llenado parcial del LUMO, se distinguen 3 picos moleculares ocupados que se atribuyen a los orbitales HOMO (-1.5eV), HOMO-1 (-2.6eV) y HOMO-2 (-3.4eV).

Los resultados experimentales de Dutton et al. [122], muestran que la posiciones de los picos asociados al LUMO y LUMO+1 son $\sim 0.35\text{eV}$ y 1.55eV respectivamente por encima del nivel de Fermi. Gibson et al. [140] reportan resultados donde el HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 se encuentran a 1.75 , 2.3 y 3.6eV por debajo del nivel de Fermi, mientras que las posiciones para el LUMO y LUMO+1 son 0.5eV y $\sim 2\text{eV}$. Todas estas mediciones muestran un buen acuerdo con nuestros resultados.

El “hombro” observado a -0.3eV respecto de la energía de Fermi en el espectro de UPS, es una particularidad única de este sistema. Se lo denomina estado interfacial ya que aparece por la transferencia de carga entre sustrato y adsorbato y le confiere características metálicas a la monocapa de C_{60} . Ha sido observado previamente usando diferentes técnicas para energías muy próximas (pero menores) a la energía de Fermi [143, 144]. En cuanto a la densidad de estados desocupados, aparecen dos picos a $+0.6\text{eV}$ y $+2.0\text{eV}$ respectivamente denominados LUMO(II) y LUMO+1 en la referencia [144]. En este mismo trabajo se le denomina LUMO(I) al estado ocupado interfacial y se muestra que los estados LUMO(I) y LUMO(II) son un desdoblamiento del LUMO original del C_{60} sólido (o film grueso).

5.3. Resultados teóricos

5.3.1. Densidad de estados

Para el cálculo de la estructura electrónica mediante la teoría de la funcional densidad funcional se utilizó el código Fireball [92] con una celda unidad consistente de una molécula de C_{60} sobre una celda de 4×4 átomos de Cu. Una numeración de los átomos cuya DOS es luego analizada se muestra en la figura 5.5.

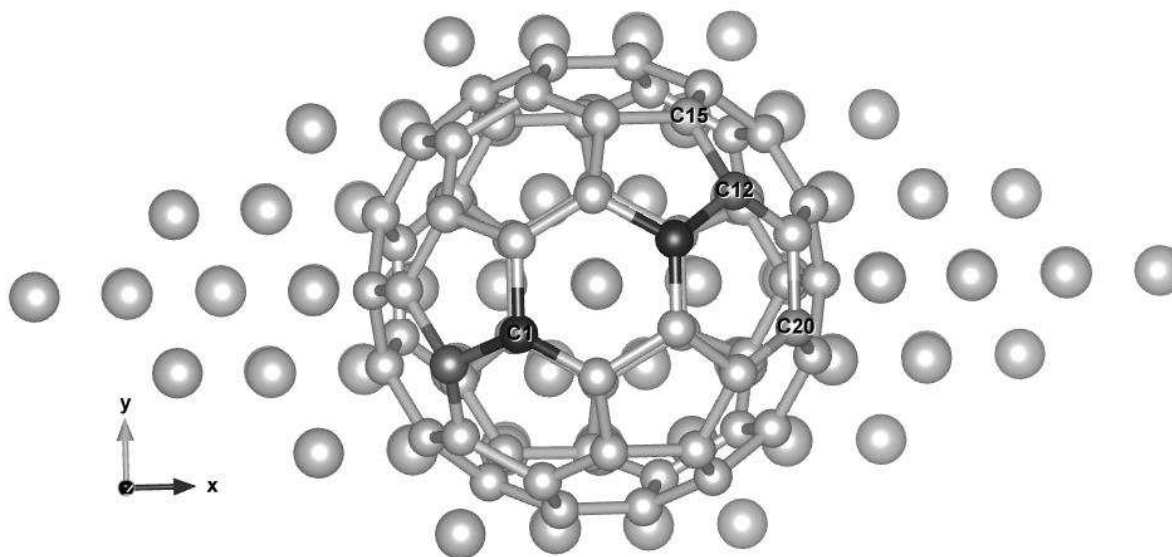


Figura 5.5: Celda unidad utilizada para el cálculo de la matriz densidad de la monocapa de C_{60} crecida sobre una superficie de $Cu(111)$. Los átomos numerados son aquellos para los cuales se analiza la densidad local de estados calculada.

En la figura 5.6 se muestran los resultados de este cálculo. En el panel superior se presenta la DOS total (sumada en estados y sumada para los 60 átomos de la molécula) de la monocapa de C_{60} adsorbida sobre el sustrato de $Cu(111)$. En el panel central se observa la densidad total de la superficie de $Cu(111)$ limpio, y en el inferior la de la tricapa de C_{60} . La densidad total (panel superior) muestra un ensanchamiento y corrimiento de los picos respecto del film grueso de C_{60} debido a la hibridización con los estados de la superficie de $Cu(111)$. También se observa el estado interfacial asociado al llenado parcial del LUMO a ~ -0.25 eV y se distingue el pico correspondiente al LUMO medido a ~ 0.3 eV. Las separación en energía entre los picos HOMO y HOMO-1 es de ~ 0.35 eV y entre los picos LUMO y LUMO+1 de 0.6 eV, son menores que las medidas (0.55 eV y 1.2 eV respectivamente). No obstante, la DOS calculada describe razonablemente bien las principales características de la DOS medida.

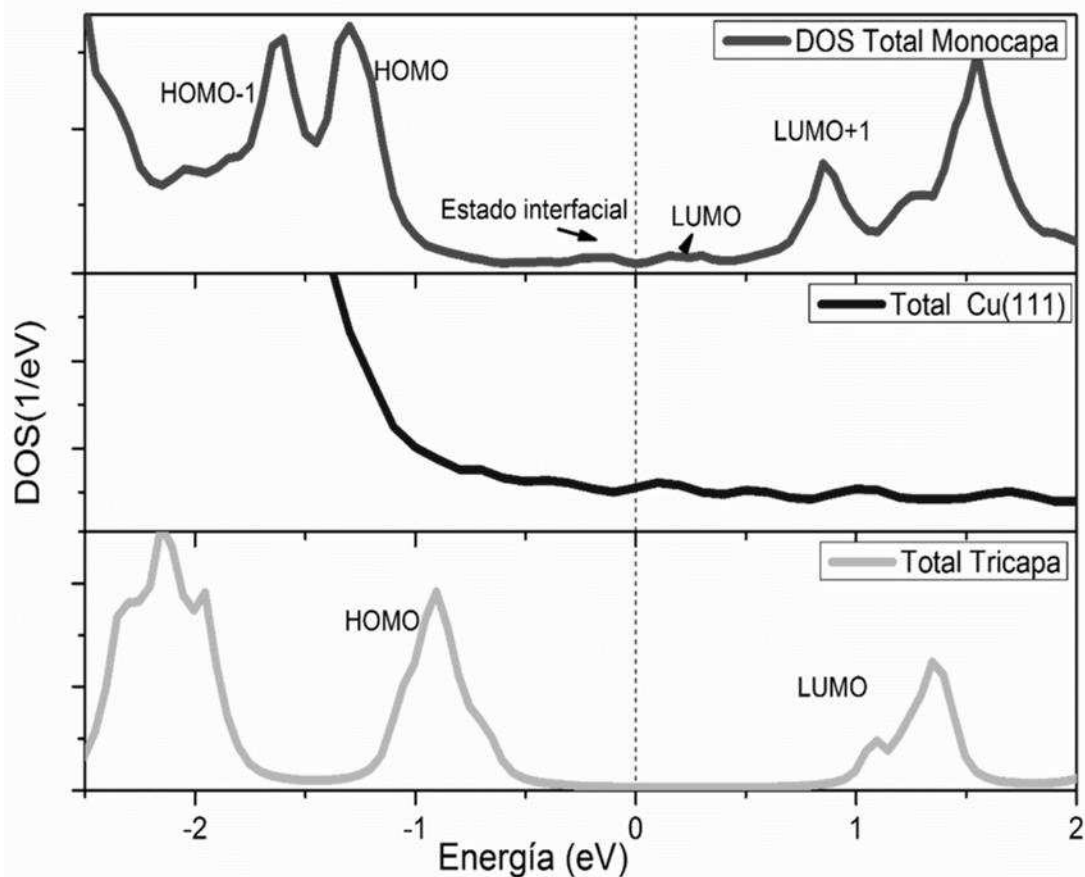


Figura 5.6: Densidad total de estados calculadas por DFT-Fireball [92] para una monocapa de C_{60} (panel superior), la superficie de Cu(111)(panel central) y la tricapa de C_{60} (panel inferior). Los niveles de Fermi son indicados mediante líneas verticales en 0eV.

En la figura siguiente (fig.5.7) se muestra que las densidades de estado locales calculadas en el caso de la monocapa muestran diferencias significativas entre átomos de C alejados de la superficie de Cu (átomos C1 , C6 ó C3 en la figura 5.5) y átomos más próximos como aquellos indicados como C12, C15 y C20 en dicha figura. Estos resultados sugieren que los distintos centros dispersores posibles y su entorno introducirán diferencias más significativas en el proceso de intercambio de carga, comparado con el caso de la dispersión por la superficie de la tricapa de C_{60} , donde las densidades locales de estos mismos átomos prácticamente no difieren (ver figura 4.10).

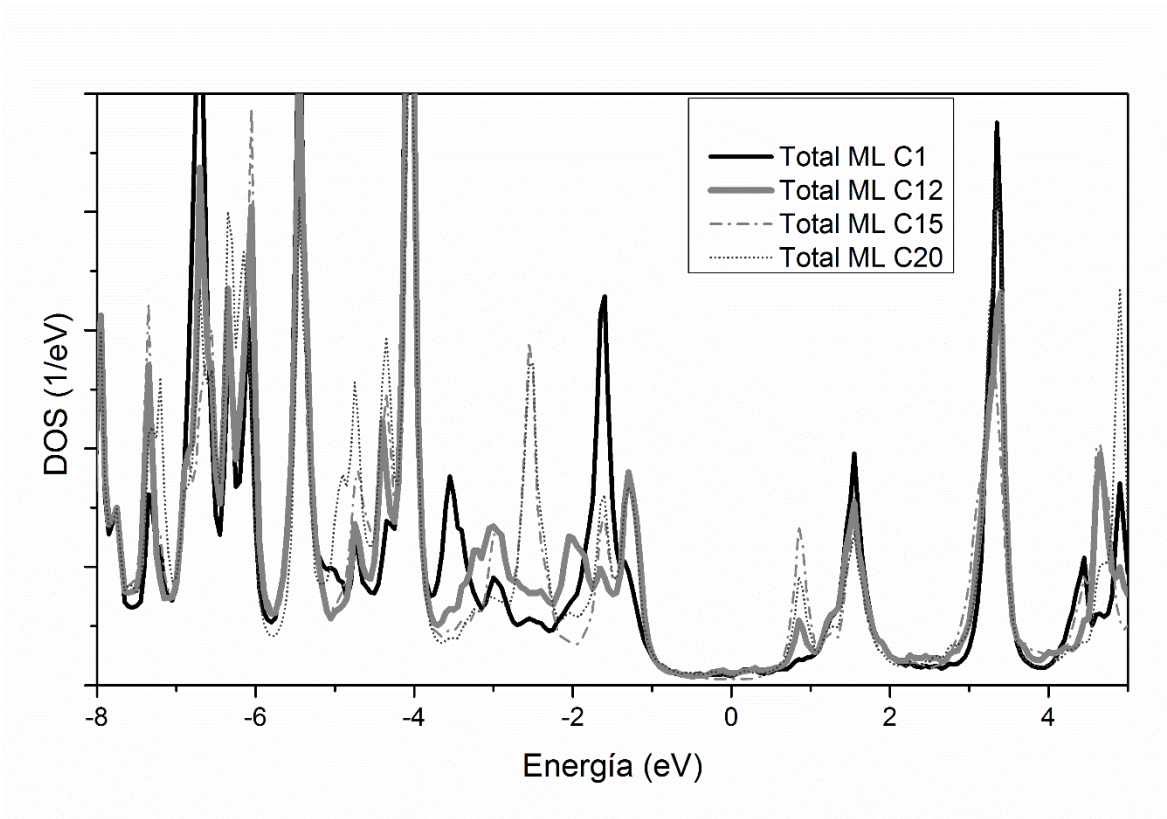


Figura 5.7: Densidad total de estados calculadas para distintos átomos de C en la monocapa de C_{60} , indicados en la figura 5.5.

5.3.2. Estructura de banda de la monocapa de C_{60}

En la figura 5.8 se muestra la estructura de bandas de la monocapa de $C_{60}/Cu(111)$ calculada usando el código Fireball. En ésta estructura se observa la presencia de estados alrededor del nivel de Fermi, desapareciendo el gap entre el HOMO-LUMO y confirmando la metalización de la monocapa. En la misma gráfica se muestra la franja vertical que barre los valores de la velocidad paralela para la geometría especular de colisión. Los estados de banda originados en la hibridización de los estados moleculares del C_{60} con los orbitales del Cu muestran dispersión en $k_{//}$ alrededor del punto $\bar{\Gamma}$, menos marcada que en el caso del Cu y más que en el caso de las bandas planas de la tricapa. Se espera entonces que el proceso de transferencia de carga en la monocapa sea más dependiente de la velocidad paralela que en el caso de la tricapa.

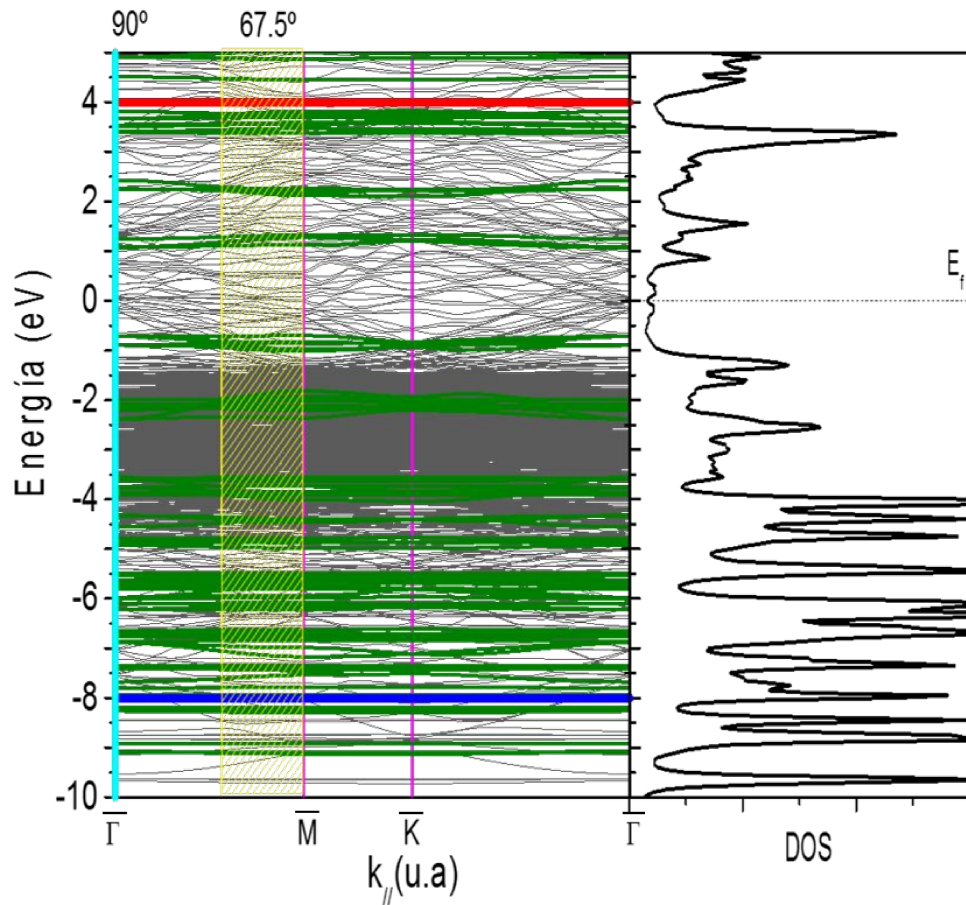


Figura 5.8: Estructura de bandas proyectada de la monocapa de $C_{60}/Cu(111)$, ($k_{||}^M = 0.187 \text{ u.}\text{\AA}^{-1}$). Se indican los niveles de ionización (línea color azul) y afinidad del hidrógeno (línea color rojo). El nivel de Fermi está ubicado en 0 eV. Se muestran las bandas del C-Cu hibridizadas (líneas grises) y las del C_{60} puras (líneas color oliva). Se presentan el rango de $v_{||}=k_{||}$ (franja amarilla 67.5° y línea celeste 90°) correspondientes a la trayectoria de salida del proyectil para energías entre 2 y 8keV. En el panel de la derecha se grafica la DOS total de la monocapa resultante de la hibridización C-Cu.

5.3.3. Análisis del acoplamiento átomo – átomo

Los acoplamientos átomo-átomo ortogonalizados en un subespacio que no se extiende más allá de una molécula de C_{60} , son exactamente los mismos que los calculados para H interactuando con la tricapa de C_{60} , mostrados previamente en la sección 4.3.3 (figura 4.13) del capítulo anterior.

5.3.4. Análisis de los anchos de nivel

Los anchos de los niveles de ionización y afinidad del hidrógeno, calculados por medio de la ecuación (2.24), se muestran en la figura 5.9, como función de la distancia proyectil-átomo dispersor y para un número diferente de átomos considerados en la superficie blanco. Del panel superior de la figura 5.9 podemos observar que el ancho del nivel de afinidad converge con solo considerar los primeros vecinos del átomo dispersor (4 átomos en total) mientras que el ancho del nivel de ionización necesita al menos 9 átomos vecinos del C dispersor (10 átomos en total) para lograr su convergencia.

Los anchos de los niveles de ionización y afinidad se comportan de forma similar a los calculados en el caso de la tricapa de C_{60} . Para los dos casos, estos anchos crecen notablemente cerca de la superficie ($<1.5u.a$).

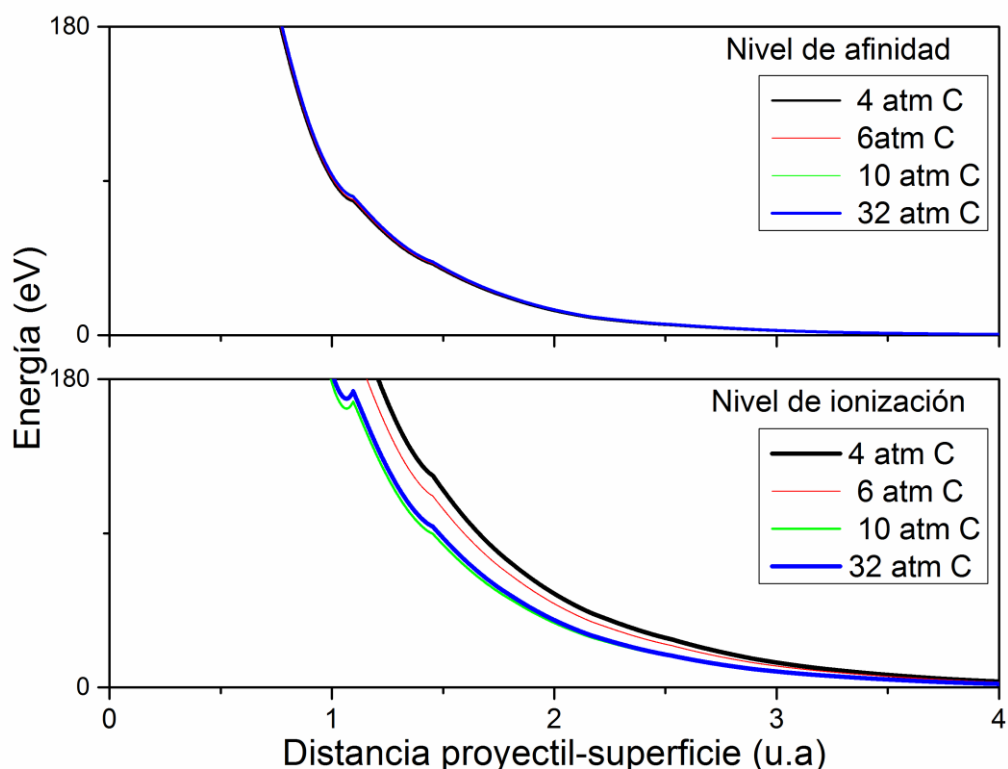


Figura 5.9: Anchos de nivel: a) de ionización y b) afinidad, en función de la distancia proyectil-superficie, calculados considerando diferente número de átomos de carbono presentes en la monocapa de C_{60} .

5.3.5. Análisis de los tiempos característicos para la colisión de protones con la monocapa de $C_{60}/Cu(111)$

En la figura 5.10 se muestran los anchos por interacción con la monocapa de C_{60} del nivel de afinidad del H contrastados con los anchos debido a la velocidad del ión en el rango de bajas y altas velocidades (2 y 8keV, respectivamente). Se puede observar que hay una única zona de interacción efectiva y es la región (B), igual que en la tricapa. A medida que aumenta la energía del proyectil, su ancho también aumenta pero la región (B) de distancias para la cual el proceso de intercambio de carga es efectivo tiende a acercarse más a la superficie.

Para distancias menores el tiempo de interacción es mucho menor que el de colisión y consecuentemente hay una pérdida de memoria del estado de carga. Mientras que para distancias mayores ocurre lo inverso, el tiempo de colisión es mucho menor que el de interacción y el intercambio de carga definido en la región efectiva ya no se modifica.

Teniendo en cuenta la figura 5.8, el nivel de afinidad con su ancho, dependiendo de la energía, tiene la posibilidad de superponerse con estados ocupados extendidos cualquiera sea el valor de $k_{//}$, lo cual sugiere una formación de iones negativos a expensas de estos estados a bajas energías. A medida que aumenta la energía se habilitan para la carga del nivel de afinidad estados del C_{60} hibridizados con las bandas d del Cu y estados de la molécula de C_{60} no hibridizados. Todo esto en principio no explica las diferencias notables observadas entre las dos geometrías (figura 5.3), dado la suave dependencia en $k_{//}$ que muestra la estructura de bandas (figura 5.8)

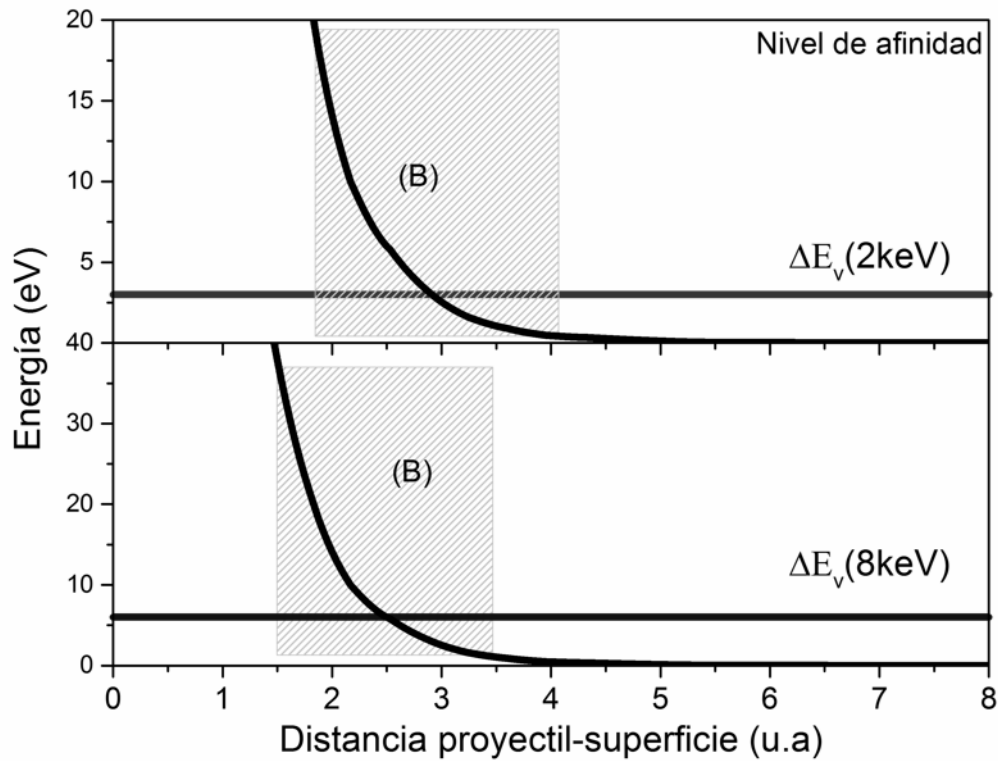


Figura 5.10: Regiones de distancias determinadas por la relación de tiempos característicos que sugieren donde es posible o no el intercambio de carga entre los estados de la superficie y el nivel de afinidad del proyectil, para energías de entrada de 2keV y 8keV.

Para el caso del nivel de ionización del hidrógeno, la zona de interacción efectiva de transferencia de carga, es la región sombreada indicada como (B) en la figura 5.11. Vemos que dicha región se extiende más cerca de la superficie en el caso de considerar el número de átomos de Cu para el cual converge el ancho por interacción.

De acuerdo a la ubicación relativa del nivel de ionización con su ancho respecto a los estados de banda, se espera una neutralización apreciable en todo el rango de velocidad. En la neutralización intervienen estados del C₆₀ no hibridizados y también hibridizados con las bandas s, p y d del Cu. La dispersión en $k_{//}$ para las energías próximas al nivel de ionización (figura 5.8) puede introducir una dependencia del proceso de transferencia de carga con la velocidad paralela del proyectil, pero no se espera que la misma sea muy marcada.

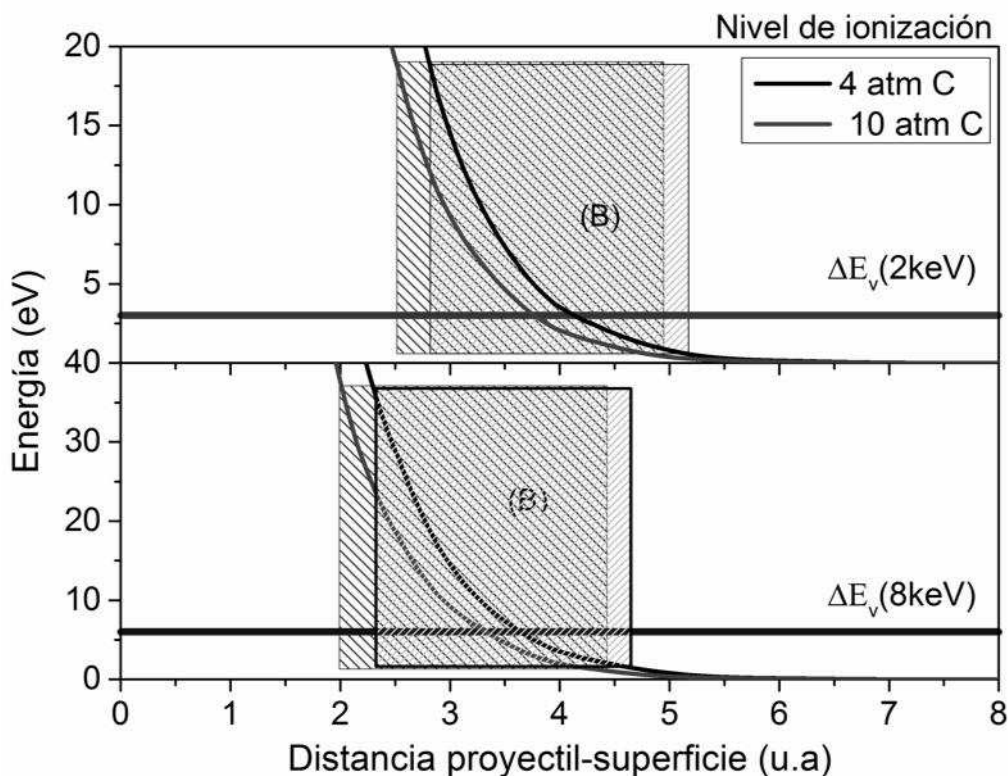


Figura 5.11: Regiones de distancias determinadas por la relación de tiempos característicos que sugieren donde es posible o no el intercambio de carga entre los estados de la superficie y el nivel de ionización del proyectil, para energías de entrada de 2keV y 8keV.

5.3.6. Cálculo de fracción de iones: detalles y análisis

Se calcularon las probabilidades del estado final de carga P^+ y P^- mediante la expresión (2.19) y se procedió en forma análoga al caso de la tricapa: trayectoria perpendicular a la superficie con $v_{ent} = v \sin \alpha$; $v_{sal} = \sqrt{0.75}v \sin \beta$; y una distancia de mínimo acercamiento que varía con la energía entre 0.5 u.a. para 2 keV y 0.2 u.a. para 8 keV.

Se consideraron sólo los 3 primeros vecinos del átomo dispersor (C1 en la figura 5.5), con lo cual se asegura la convergencia del ancho del nivel de afinidad pero no el del nivel de ionización (ver la figura 5.9). Introducir más vecinos en el cálculo de la dinámica requiere un replanteo de los códigos computacionales que aún está en etapa de prueba.

5.3.7. Comparación entre los resultados teóricos y experimentales

En el panel derecho de la figura 5.12 se presentan los resultados del cálculo teórico (unidos por líneas punteadas) de las fracciones de carga en contraste con los datos experimentales para la configuración 45°/90°. Hay un buen acuerdo con las fracciones de iones totales medidas en el rango de 3 a 6keV. Para 7 y 8keV es acorde con el experimento en cuanto a tendencia, y para 2keV presenta una disminución en la fracción total en oposición al aumento registrado por el experimento. La fracción de iones positivos calculada muestra un buen acuerdo con la medida por debajo de 7 keV, si bien la medida presenta un comportamiento más oscilatorio. La fracción de iones negativos calculada tiene un comportamiento oscilatorio completamente análogo al mostrado por el experimento, si bien en magnitud lo subestima para energías por debajo de 7 keV.

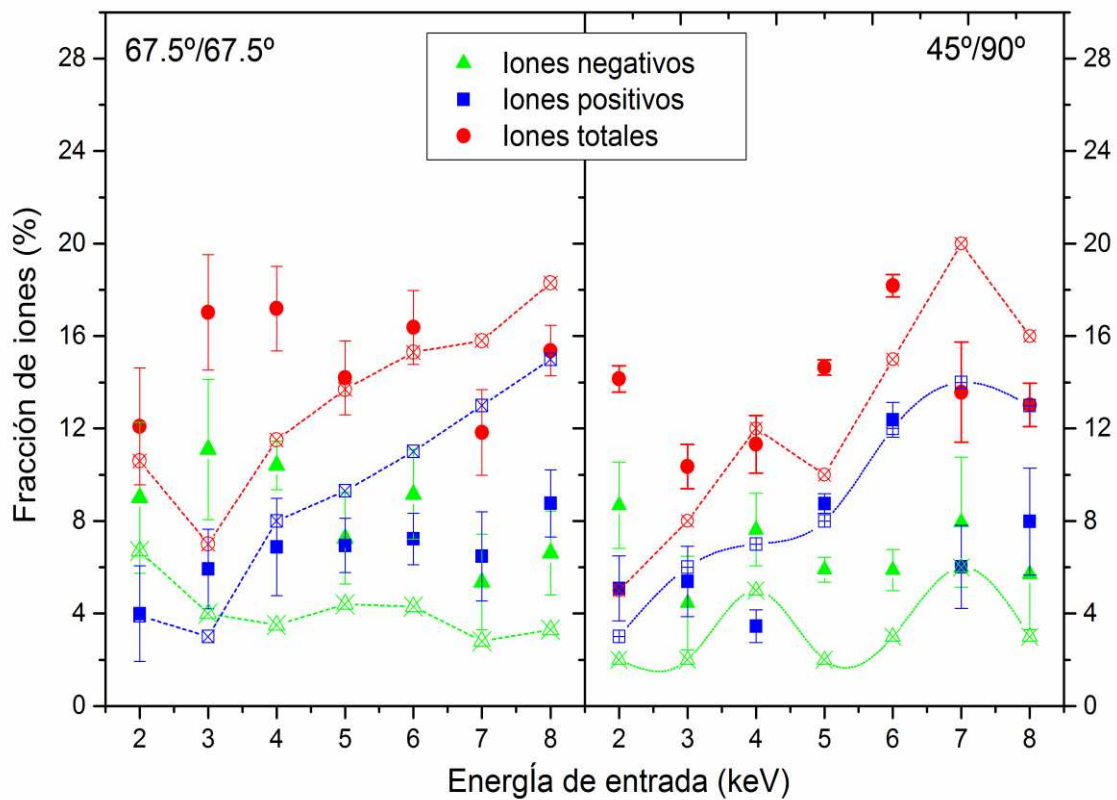


Figura 5.12: Fracción de iones negativos, positivos y totales como función de la energía de entrada del proyectil para la geometría de dispersión (α/β) especular y 45°/90°. Los símbolos llenos (vacíos) corresponden a los resultados experimentales (teóricos) para la fracción negativa (triángulos), fracción positiva (cuadrados) y fracción total (círculos).

En el panel izquierdo de la figura 5.12 se presentan los resultados experimentales y teóricos obtenidos en la configuración especular. En esta geometría el desacuerdo entre teoría y experimento es más notable, especialmente en cuanto a la relación de magnitudes entre la fracción negativa y positiva. En el experimento la fracción de iones negativos supera la de positivos para energías por debajo de 7 keV, mientras que en la teoría esto sólo ocurre para 2 y 3 keV. La fracción de iones positivos calculada muestra un buen acuerdo con la medida por debajo de 6 keV. Para 2, 7 y 8 keV se observa un buen acuerdo entre teoría y experimento para la fracción de iones negativos.

Los resultados calculados en este sistema muestran mayor divergencia con los datos experimentales que en el caso de la dispersión de protones por la tricapa de C₆₀. Particularmente el acuerdo es peor para la geometría especular, lo cual es esperable teniendo en cuenta que, como en este sistema la transferencia de carga se define en la trayectoria de salida, la geometría 45°/90° es la mejor descrita por nuestro cálculo.

También se observan diferencias notables entre los resultados teóricos para una y otra geometría de colisión. Teniendo en cuenta que en ambos casos la trayectoria es perpendicular y sólo cambian las componentes de la velocidad a la entrada y a la salida, acorde a las componentes perpendiculares involucradas en el experimento, podemos concluir que en este sistema, a diferencia de los anteriores (H/Cu(111) y H/tricapa C₆₀), las diferentes velocidades con que el proyectil recorre su trayectoria tiene un mayor efecto.

Existen diversas razones que podrían justificar el desacuerdo teoría-experimento, como las mencionadas a continuación:

- El número de vecinos (4) del átomo dispersor es insuficiente para contemplar correctamente la convergencia (ver figura 5.9).
- La descripción teórica de la estructura electrónica de la monocapa aún adolece de diferencias con los datos experimentales, de acuerdo con lo discutido en la sección 5.3.1.
- La existencia de otros centros dispersores no contemplados en el cálculo.

En la figura 5.5 se muestra otro centro dispersor posible para la colisión que corresponde al átomo indicado como C12. Un análisis detallado de conos de sombra y bloqueo debido no solo a la presencia de los átomos de carbono en una misma molécula sino también a la

presencia de átomos de C de moléculas vecinas proporcionaría información valiosa y precisa acerca de los posibles centros dispersores para cada una de las configuraciones geométricas estudiadas. Una vez conocida esa información se debería calcular la transferencia de carga debida a cada uno de estos centros dispersores por separado y promediarlos adecuadamente.

En la figura 5.13 se comparan las DOS locales (sumadas sobre estados) del átomo C1, y C12 en la monocapa y en la tricapa. En la tricapa las DOS en los átomos C1, y C12 son prácticamente iguales, debido a que estos posibles centros dispersores no equivalentes se originan por un entorno constituido sólo de átomos de C. Mientras que en la monocapa la presencia del Cu en el entorno, introduce modificaciones significativas en las DOS totales de átomos de C más próximos a la superficie de Cu, debido a una mayor hibridación entre sus estados.

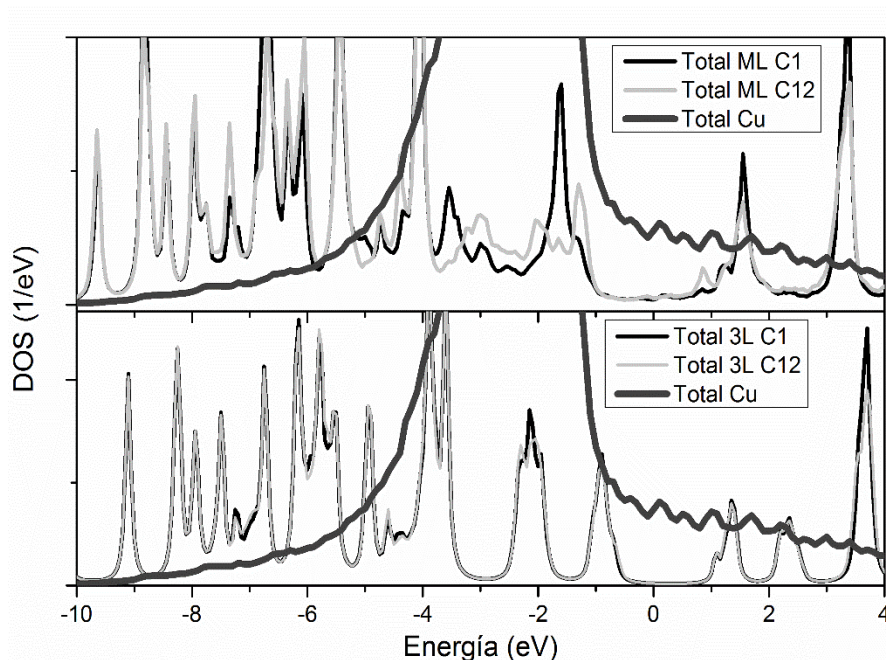


Figura 5.13: Densidad de estados local en átomos C1 y C12 (ver figura 5.5) en la monocapa (panel superior) y en la tricapa (panel inferior). Se muestra también la densidad de estados local en un átomo de Cu en la superficie limpia de Cu(111).

El centro dispersor C12 está más próximo a la superficie de Cu, notándose esta mayor proximidad a través de su densidad local de estados. La misma presenta mayor densidad de estados alrededor del nivel de Fermi y una mayor hibridización con la banda d del Cu. Por debajo de -6eV las DOS de la monocapa y de la tricapa son muy similares,

independientemente del centro dispersor. En esta región de energías ($< 6\text{eV}$), la presencia del Cu no tiene influencia sobre la DOS del C_{60} . En el caso del átomo C1 en la monocapa, que es el más alejado de la superficie de Cu, notamos que la DOS se asemeja bastante a la de dicho átomo en la tricapa, salvo alrededor del nivel de Fermi.

5.4 Resumen

1) Más allá de que los valores de las fracciones de carga calculados describen muy bien los valores experimentales obtenidos para ambas geometrías, sin duda, las fracciones de carga medidas para la configuración $45^\circ/90^\circ$ son mejor descritas por nuestro cálculo. Anchos de nivel por interacción con la superficie muy grandes para distancias pequeñas ion-superficie hacen que el estado de carga final del proyectil se defina básicamente en la trayectoria de salida del proyectil. De este modo, resulta razonable que nuestro cálculo (que asume dispersión normal) describa mejor los resultados obtenidos para el caso $45^\circ/90^\circ$.

2) A diferencia de lo que ocurre en la tricapa, el sustrato de Cu juega un papel preponderante en el problema: no solo altera la DOS total de la monocapa confiriéndole propiedades metálicas sino que cambia significativamente la densidad de estados local de los átomos de C más próximos a la superficie de Cu, y que son posibles centros dispersores. La existencia de centros dispersores no equivalentes se torna así más importante en el caso de la monocapa que en el de la tricapa

3) Si bien el cálculo implementado es muy valioso como primera aproximación, se concluyó que ciertas mejoras como la inclusión de un mayor número de átomos (10 átomos) para describir la superficie, una mejor descripción de la densidad de estados de la superficie, la implementación de una trayectoria no perpendicular, y la introducción (a partir de análisis de conos de sombra y bloqueo) de distintos centros dispersores, son indudablemente necesarias para lograr una mejor descripción de los resultados experimentales obtenidos.

Capítulo 6: Conclusiones

Las conclusiones finales de este trabajo surgen naturalmente del análisis en forma conjunta de los tres sistemas estudiados, realizado a continuación.

En la figura 6.1 se comparan las fracciones de iones negativos y positivos, medidas y calculadas, para la dispersión de protones en Cu(111), tricapa y monocapa de C_{60} , para la geometría especular.

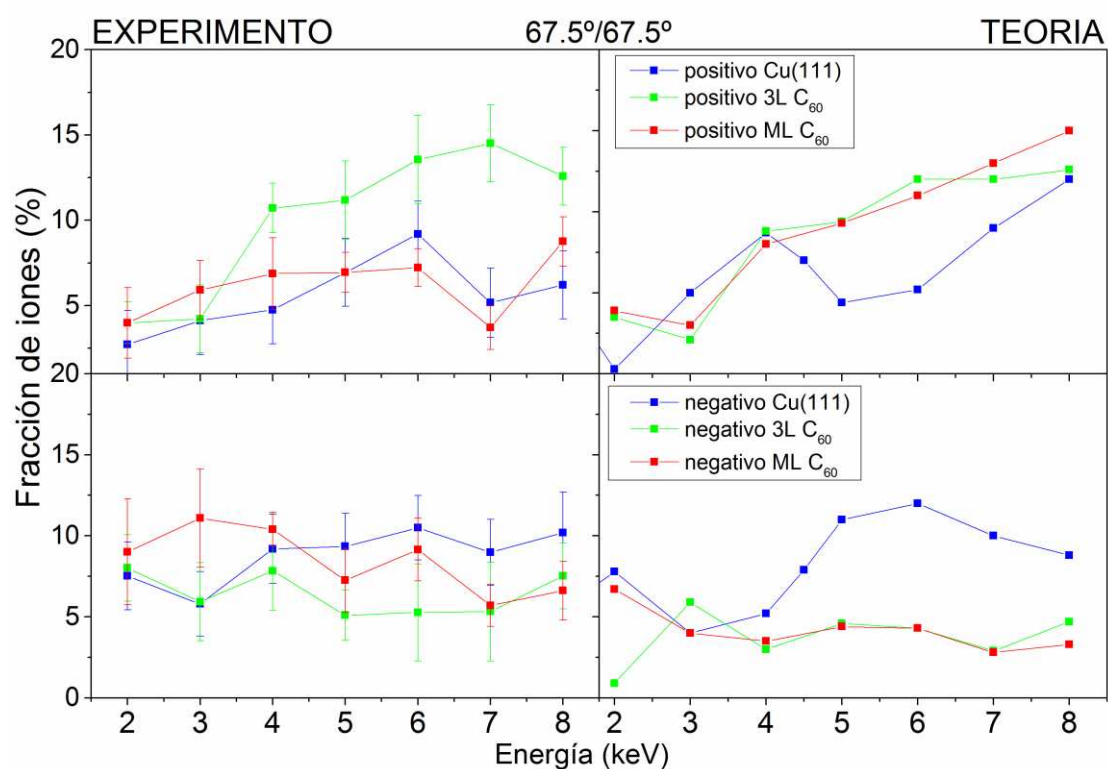


Figura 6.1: Fracciones de carga positivas (panel superior) y negativas (panel inferior) de H dispersadas de las tres superficies obtenidas en la configuración especular. Se comparan los valores medidos (izquierda) con los calculados (derecha).

En cuanto a los resultados experimentales, a bajas energías ($<5\text{keV}$) la formación de negativos en Cu y tricapa son muy parecidos. Esto es posiblemente porque en ambos la carga del nivel de afinidad es a expensas de estados (Shockley en el Cu) o de la banda HOMO en la tricapa, de carácter muy localizado. Mientras que en la monocapa hay una importante fracción de iones negativos justificada por los estados que aparecen al nivel

de Fermi por la hibridización C-Cu, desapareciendo el gap y llenándose parcialmente el LUMO. A energías intermedias la fracción negativa en monocapa se parece más a la del Cu, posiblemente porque dentro de la incerteza en energía las bandas hibridizadas Cu-C son las que intervienen. La posibilidad de centros dispersores más próximos al Cu con mayor DOS de estados ocupados próximos al nivel de Fermi, (C12 en la figura 5.13) favorece la carga del nivel de afinidad. A energías altas, la incerteza en energía permite la pérdida y captura en la monocapa a través de estados característicos del C₆₀ sin efectos del sustrato.

De la fracción positiva, en líneas generales podemos decir que la neutralización se logra en forma más eficiente a partir de bandas extendidas, que es el caso del Cu y de la monocapa, pensando también en la posibilidad de centros dispersores más próximos al Cu en el caso de la monocapa. A bajas energías la fracción de iones positivos es muy parecida en ambas superficies, monocapa y tricapa, lo cual se explica por la similitud de las DOS locales en los centros dispersores por debajo de -6eV (ver figura 5.13).

En el cálculo teórico el centro dispersor es siempre el mismo (C1 en la figura 5.5) y las trayectorias de entrada y salida son perpendiculares. Las diferencias entre la tricapa y monocapa sólo pueden deberse a las diferentes estructuras electrónicas en uno y otro caso (ver panel superior de la figura 5.13), lo cual se manifiesta fundamentalmente a bajas energías. Como se observa en la figura 6.1, los resultados teóricos en ambas superficies, monocapa y tricapa, son muy similares. Sólo la fracción de iones negativos calculada en la monocapa parece seguir la calculada en el Cu a energías por debajo de 4keV, lo cual sugiere que el estado localizado resultante del LUMO parcialmente lleno es responsable de la carga del nivel de afinidad.

Que los resultados experimentales muestren diferencias entre tricapa y monocapa, mientras que los resultados teóricos prácticamente no difieren, sugiere que la presencia de centros dispersores como el C12, no contemplados en el cálculo y que contribuyen significativamente de manera diferente debido la presencia del sustrato en el caso de la monocapa, son decisivos para el proceso de transferencia de carga en la monocapa en la geometría especular.

En la figura 6.2 se comparan las fracciones de iones negativos y positivos, medidas y calculadas, para la dispersión de protones en Cu(111), tricapa y monocapa de C₆₀, para la geometría 45°/90°.

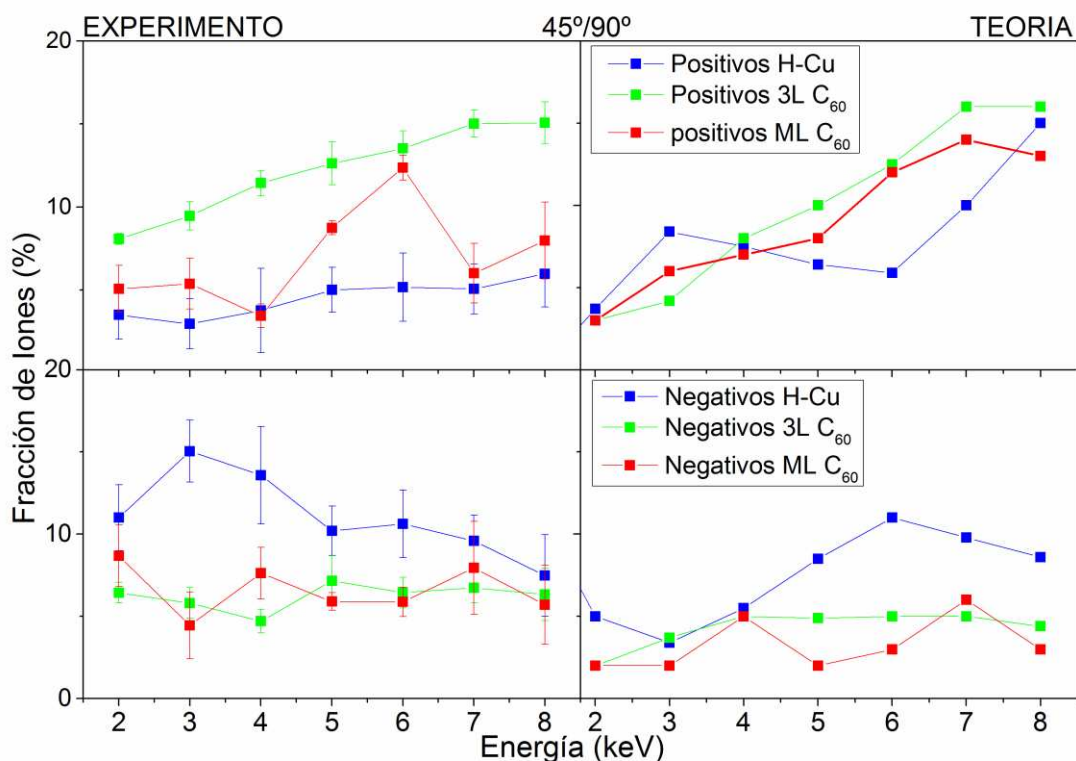


Figura 6.2: Fracciones de carga positivas (panel superior) y negativas (panel inferior) de H dispersadas de las tres superficies obtenidas en la configuración 45°/90°.

En la geometría 45°/90°, la formación de iones negativos es similar en la tricapa y en la monocapa, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Este resultado indicaría que la contribución a la transferencia de carga por parte de los átomos que conforman el hexágono superior es mayor en esta geometría que en la especular (en este caso el sustrato de Cu tiene menos injerencia en la monocapa). También, desde el punto de vista experimental como teórico, el comportamiento de la fracción de iones negativos en la monocapa es menos monótono que en el caso de la tricapa. Esto puede deberse a que en la monocapa la carga del nivel de afinidad se hace a expensas del estado localizado que surge del llenado parcial del LUMO y de las bandas hibridizadas con los orbitales d del Cu.

En la monocapa, a diferencia de la tricapa, las diferentes contribuciones al proceso de intercambio de carga provienen de bandas puras de C_{60} y de bandas hibridizadas con el Cu. La dispersión en $k_{//}$ de las bandas hibridizadas alrededor del punto $\bar{\Gamma}$ en el caso de la monocapa es la que podría originar la diferencia con la tricapa en la fracción de iones positivos medidos.

Los resultados teóricos muestran fracciones de iones positivos muy similares en ambas superficies, monocapa y tricapa, mientras que el experimento muestra diferencias importantes. Esto puede deberse a que el número de átomos de C considerado en el cálculo (átomo dispersor + 3 vecinos), suficiente para la tricapa, es insuficiente para describir correctamente la estructura de bandas de la monocapa alrededor del nivel de ionización (ver sección 5.2.4). La inclusión de 9 vecinos del átomo dispersor C1 implicaría contribuciones de átomos de C más próximos a la superficie de Cu, como el mencionado C12.

Comparando ambas geometrías de dispersión, resulta evidente que el cálculo teórico, donde la velocidad paralela es nula, describe mejor la geometría $45^\circ/90^\circ$ que la especular para ambas superficies carbonadas (monocapa y tricapa). Este resultado se debe primordialmente a que el estado final de carga para ambas superficies se define en la trayectoria de salida que se encuentra mejor descrita en el cálculo para la configuración $45^\circ/90^\circ$. Lo opuesto ocurre en el Cu(111) donde, por características propias de su estructura de bandas, la trayectoria de entrada juega un papel decisivo.

Finalmente, un resumen de las conclusiones:

- En colisiones de ángulo grande (backscattering), la influencia de la componente paralela de la velocidad ($v_{//}$) será importante en la medida que la estructura de bandas de la superficie muestre una significativa dispersión en $k_{//}$ en la dirección de $v_{//}$.
- En el caso de la dispersión por Cu la trayectoria completa del proyectil interviene en la determinación de su estado de carga final, mientras que en las superficies carbonadas (monocapa y tricapa de C_{60}/Cu), existe pérdida de memoria cerca de la superficie y el proceso de intercambio de carga se define a lo largo de la trayectoria de salida.

- Dependiendo del rango de energía del proyectil, el intercambio de carga tiene lugar con estados localizados (las bandas moleculares en la tricapa, estado superficial Shockley en el caso del Cu(111), LUMO parcialmente lleno en la monocapa) o extendidos (bandas s, p y d en el caso del Cu, hibridizadas C-Cu en el caso de la monocapa).
- La presencia del estado superficial Shockley conjuntamente con la presencia del L-gap, ambos característicos de la superficie de Cu(111), permiten explicar la alta probabilidad de formación de iones negativos en la colisión con protones y la dependencia no monótona con la energía.
- En la monocapa, la importante formación de iones negativos se hace a expensas del estado interfacial producto del llenado parcial del LUMO, cuya presencia es mucho más marcada para los átomos de C más próximos a la superficie del Cu.

APENDICE

APROXIMACION U PEQUEÑO

El cálculo perturbativo en segundo orden de U se desarrolla para un régimen de correlación débil, esto significa que el punto de partida es un Hamiltoniano escrito de la forma

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0(t) + \hat{V}_p(t) \quad (\text{A.1})$$

donde el hamiltoniano de orden cero $\hat{H}_0(t)$ describe la evolución dinámica en la aproximación Hartree-Fock dependiente del tiempo [145] y el $\hat{V}_p(t)$ describe la perturbación asociada con la interacción electrón-electrón.

$$\hat{H}_0 = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\sigma} [E_a + U \langle \hat{n}_{a-\sigma} \rangle] \hat{n}_{a\sigma} + \sum_{\vec{k}, \sigma} [V_{a, \vec{k}} \hat{c}_{a, \sigma}^+ \hat{c}_{\vec{k}, \sigma} + h.c.] - U \langle \hat{n}_{a\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{a\downarrow} \rangle$$

$$\hat{V}_p = U (\hat{n}_{a\uparrow} - \langle \hat{n}_{a\uparrow} \rangle) (\hat{n}_{a\downarrow} - \langle \hat{n}_{a\downarrow} \rangle) \quad (\text{A.2})$$

El cálculo de las funciones de Green,

$$G_{aa, \sigma}(t, t') = i \Theta(t' - t) \langle \psi | \{ \hat{c}_{a\sigma}(t), \hat{c}_{a\sigma}^+(t') \} | \psi \rangle \quad (\text{A.3})$$

$$F_{aa, \sigma}(t, t') = i \langle \psi | [\hat{c}_{a\sigma}^+(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t)] | \psi \rangle \quad (\text{A.4})$$

se realiza usando el método de ecuaciones de movimiento basado en la evolución en el tiempo de los operadores en la representación de *Heisenberg*. La función de onda $|\psi\rangle$ describe al sistema interactuante en la representación de Heisenberg.

Para un problema general dependiente del tiempo, se cumple que:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= U^+(t, t_0) \varphi^S(x, t) = U(t_0, t) \varphi^S(x, t) = \varphi^S(x, t_0) \\ \hat{A}^H(t) &= U^+(t, t_0) \hat{A}^S U(t, t_0) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Donde $\varphi^S(x,t)$ es la función de onda en representación de Schrödinger, \hat{A}^H es el operador en representación de Heisenberg, \hat{A}^S es el mismo en la representación de Schroedinger y el operador de evolución $U(t,t_0)$ está definido como:

$$U(t,t_0) = \hat{T} \left[\exp \left(-i \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \right) \right] \quad (\text{A.6})$$

Donde \hat{T} es el operador ordenamiento cronológico. La ecuación de movimiento para el operador $U(t,t')$ es

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t,t') = [\hat{H}_0(t) + \hat{V}_p(t)] U(t,t') \quad (\text{A.7})$$

Proponemos,

$$U(t,t') = U_0(t,t') U_I(t,t') \quad (\text{A.8})$$

tal que,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_0(t,t') = \hat{H}_0(t) U_0(t,t') \quad (\text{A.9})$$

Asumiendo que $\hat{H}_0(t)$ conmuta a todo tiempo, la solución de la ec.(A.9) resulta:

$$U_0(t,t') = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dt_1 \hat{H}_0(t_1) \right) \quad (\text{A.10})$$

Con esta propuesta (A.8) la ecuación (A.7) se reduce a:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t,t') = \hat{V}_p^I(t) U_I(t,t') \quad (\text{A.11})$$

donde hemos introducido,

$$\hat{V}_p^I(t) = U_0^+(t,t') \hat{V}_p(t) U_0(t,t') \quad (\text{A.12})$$

Resolviendo (A.11), y usando (A.8), finalmente obtenemos la siguiente expresión del operador de evolución $U(t,t')$:

$$U(t, t') = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dt_1 \hat{H}_0(t_1)\right) \hat{T} \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dt_1 \hat{V}_p'(t_1)\right) \right] = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dt_1 \hat{H}_0(t_1)\right) S(t, t')$$

con

$$S(t, t') = \hat{T} \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dt_1 \hat{V}_p'(t_1)\right) \right]$$

Planteando ahora la ecuación de movimiento de la función de Green (A.3) y teniendo en cuenta que $\frac{d}{dt} \hat{c}_{a\sigma} = i [\hat{H}, \hat{c}_{a\sigma}]$, obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G_{aa,\sigma}(t, t') &= \delta(t' - t) + i\Theta(t' - t) \langle \psi | \{ [\hat{c}_{a\sigma}(t), \hat{H}_0], \hat{c}_{a\sigma}^+(t') \} | \psi \rangle + \\ &i\Theta(t' - t) \langle \psi | \{ [\hat{c}_{a\sigma}(t), \hat{V}_p], \hat{c}_{a\sigma}^+(t') \} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

En la expresión (A.14) el primer término está asociado al hamiltoniano en la aproximación Hartree-Fock (HF) que corresponde a una descripción de partícula independiente, y el segundo término, que llamaremos B, a la repulsión electrónica que trataremos en forma perturbativa.

Resolviendo los conmutadores de (A.14) se obtiene:

$$\begin{aligned} [\hat{c}_{a\sigma}(t), \hat{H}_0] &= (\varepsilon_l + U \langle \hat{n}_{a-\sigma} \rangle^{HF}) \hat{c}_{a\sigma} + \sum_{k,\sigma} V_{ak} \hat{c}_{k\sigma} \\ [\hat{c}_{a\sigma}(t), \hat{V}_p] &= U [\hat{n}_{a-\sigma} \hat{c}_{a\sigma} - \langle \hat{n}_{a-\sigma} \rangle^{HF} \hat{c}_{a\sigma}] \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Resolvemos primero la parte correspondiente al término del hamiltoniano \hat{H}_0

$$i \frac{d}{dt} G_{aa,\sigma}(t, t') = \delta(t' - t) + (\varepsilon_l + U \langle \hat{n}_{a-\sigma} \rangle^{HF}) G_{aa,\sigma}(t, t') + \sum_{k,\sigma} V_{ak} G_{ka,\sigma}(t, t') + B \quad (\text{A.16})$$

Planteando la ecuación de movimiento de la nueva función Green $G_{ka,\sigma}$ que aparece en (A.16),

$$i \frac{d}{dt} G_{ka,\sigma}(t, t') = i\Theta(t' - t) \langle \psi | \{ [\hat{c}_{k\sigma}, \hat{H}], \hat{c}_{a\sigma}^+(t') \} | \psi \rangle$$

y teniendo en cuenta que $[\hat{c}_{k\sigma}(t), \hat{H}] = \varepsilon_k \hat{c}_{k\sigma} - V_{\bar{k}a} \hat{c}_{a\sigma}$, podemos escribir:

$$i \frac{d}{dt} G_{\bar{k}a,\sigma}^-(t, t') = \varepsilon_{\bar{k}} G_{\bar{k}a,\sigma}^-(t, t') + \sum_{\bar{k}} V_{\bar{k}a} G_{aa,\sigma}(t, t') \quad (\text{A.17})$$

Realizando la siguiente transformación de fase para eliminar el término homogéneo en la expresión (A.17)

$$G_{\bar{k}a,\sigma}^-(t, t') = g_{\bar{k}a,\sigma}^-(t, t') e^{-i\varepsilon_{\bar{k}}(t-t')}$$

e integrando, obtenemos:

$$g_{\bar{k}a,\sigma}^-(t, t') = -i \int_{t'}^t d\zeta V_{\bar{k}a}^-(\zeta) G_{aa,\sigma}(\zeta, t') e^{i\varepsilon_{\bar{k}}(\zeta-t')} \quad (\text{A.18})$$

Reemplazando (A.18) en (A.16), llegamos a la expresión siguiente:

$$i \frac{dG_{aa,\sigma}(t, t')}{dt} = \delta(t-t') + (\varepsilon_I + U \langle \hat{n}_{a-\sigma}(t) \rangle) G_{aa,\sigma}(t, t') + \int_t^{t'} d\tau \Xi_{\sigma}^{A(V)}(t, \tau) G_{aa,\sigma}(\tau, t') + B \quad (\text{A.19})$$

donde $\Xi_{\sigma}^{A(V)}(t, \zeta) = i\Theta(\zeta-t) \sum_{\bar{k}, \sigma} V_{\bar{k}a}^-(t) V_{\bar{k}a}^-(\zeta) e^{-i\varepsilon_{\bar{k}}(t-\zeta)}$ es la autoenergía de carácter avanzado,

originada en la interacción dinámica $V_{\bar{k}a}^-(t)$ entre el estado del proyectil y los estados de la superficie.

Veamos ahora el tratamiento perturbativo a segundo orden en U del término B que, de acuerdo a (A.15), podemos escribir así:

$$B = U i\Theta(t'-t) \langle \psi | \{ \hat{n}_{a-\sigma} \hat{c}_{a\sigma}, \hat{c}_{a\sigma}^+(t') \} | \psi \rangle - U \langle \hat{n}_{a-\sigma} \rangle^{HF} G_{aa,\sigma}(t, t') \quad (\text{A.20})$$

Teniendo en cuenta que:

$$\hat{c}_{a\sigma}(t) = U^+(t, t_0) c_{a\sigma} U(t, t_0) = U_I(t_0, t) U_0(t_0, t) \hat{c}_{a\sigma} U_0(t, t_0) U_I(t, t_0) \quad (\text{A.21})$$

e introduciendo los operadores que evolucionan en el tiempo de acuerdo al hamiltoniano de partícula independiente \hat{H}_0 ,

$$\tilde{c}_{a\sigma}^+(t') = U_0(t_0, t) \hat{c}_{a\sigma}^+ U_0(t, t_0) \quad (\text{A.22})$$

Podemos expresar (A.21) como:

$$\hat{c}_{a\sigma}(t) = U_I(t_0, t) \tilde{c}_{a\sigma} U_I(t, t_0) \quad (\text{A.23})$$

Usando (A.23) podemos escribir la expresión (A.20) de la siguiente forma

$$\langle \hat{n}_{a-\sigma} \rangle^{HF} = \langle \tilde{n}_{a-\sigma} \rangle):$$

$$B = U i \Theta(t' - t) \left\langle \left\{ U_I(t_0, t) \tilde{n}_{a-\sigma}(t) \tilde{c}_{a\sigma}(t) U_I(t, t_0), U_I(t_0, t') \tilde{c}_{a\sigma}^+(t') U_I(t', t_0) \right\} \right\rangle_{\Psi} - U \langle \hat{n}_{a-\sigma} \rangle^{HF} G_{aa,\sigma}(t, t') \quad (\text{A.24})$$

Los valores medios de los distintos términos perturbativos que surgen del desarrollo de $U_I(t, t_0)$,

$$U_I(t, t_0) = S(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1} (-i)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{T}[\hat{V}_p^I(t_1) \hat{V}_p^I(t_2) \dots \hat{V}_p^I(t_n)] \quad (\text{A.25})$$

$$\text{donde } \hat{V}_p^I(t_1) = U(\tilde{n}_{a\uparrow} - \langle \tilde{n}_{a\uparrow} \rangle)(\tilde{n}_{a\downarrow} - \langle \tilde{n}_{a\downarrow} \rangle)$$

se resuelven empleando el Teorema de Wick [146] [145]. La corrección hasta segundo orden en U de la expresión (A.24) involucra el desarrollo de (A.25) sólo hasta primer orden en U . Luego de un álgebra tediosa, llegamos a la expresión final:

$$i \frac{dG_{aa,\sigma}(t, t')}{dt} = \delta(t - t') + \left(\varepsilon_I + U \langle \hat{n}_{a-\sigma} \rangle^{HF} \right) G_{aa,\sigma}(t, t') + \int_t^{t'} d\tau \left(\Sigma_{\sigma}^{A(V)}(t, \tau) + \Xi_{\sigma}^{A(U)}(t, \tau) \right) G_{aa,\sigma}(\tau, t') \quad (\text{A.26})$$

Donde hemos introducido la autoenergía originada en el tratamiento perturbativo hasta segundo orden del término de correlación electrónica, que en su versión retardada ($\Xi^A(t, \tau) = (\Xi^R(\tau, t))^*$) responde a la expresión:

$$\Xi_{\sigma}^{R(U)}(t, \tau) = -U^2 \left[g_{aa,-\sigma}^{(0)+-}(t, \tau) g_{aa,\sigma}^{(0)-+}(t, \tau) g_{aa,-\sigma}^{(0)-+}(\tau, t) - g_{aa,-\sigma}^{(0)+-}(t, \tau) g_{aa,\sigma}^{(0)-+}(t, \tau) g_{aa,-\sigma}^{(0)+-}(\tau, t) \right] \quad (\text{A.27})$$

La expresión (A.27) se construye a partir de las siguientes funciones de Green, que corresponden a la evolución del sistema según el hamiltoniano en la aproximación HF:

$$\begin{aligned} g_{aa,\sigma}^{-+}(\tau, t) &= i \langle \tilde{c}_{a\sigma}^{-}(\tau), \tilde{c}_{a\sigma}^{+}(t) \rangle \\ g_{aa,\sigma}^{+-}(t, \tau) &= i \langle \tilde{c}_{a\sigma}^{-}(t), \tilde{c}_{a\sigma}^{+}(\tau) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Para la función de Green (A.4), $F_{aa,\sigma}(t, t')$, el procedimiento es totalmente análogo teniendo en cuenta las condiciones de contorno apropiadas para esta función de Green,

$$F_{a\bar{k},\sigma}(t, t') = \langle 2\hat{n}_{k\sigma} - 1 \rangle G_{a\bar{k},\sigma}(t, t')$$

Se llega así a la expresión final:

$$\begin{aligned} i \frac{dF_{aa,\sigma}(t, t')}{dt} &= \left(\varepsilon_l + U \langle \hat{n}_{a-\sigma} \rangle^{HF} \right) F_{aa,\sigma}(t, t') \\ &+ \int_{t_0}^{t'} d\tau \left\{ \left[\Xi_{\sigma}^{R(V)}(t, \tau) + \Xi_{\sigma}^{R(U)}(t, \tau) \right] F_{aa,\sigma}(\tau, t') + \left[\Omega_{\sigma}^{(V)}(t, \tau) + \Omega_{\sigma}^{(U)}(t, \tau) \right] G_{aa,\sigma}(\tau, t') \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Donde vemos que el cálculo de la función $F_{aa,\sigma}(t, t')$, que es la que provee información de la simple y doble ocupación del nivel atómico, requiere el conocimiento de $G_{aa,\sigma}(t, t')$. En la expresión (A.29) las nuevas autoenergías originadas, respectivamente, en la interacción con los estados de la superficie y en la correlación electrónica, responden a las expresiones:

$$\Omega_{\sigma}^{(V)}(t, \tau) = -i \sum_{\bar{k}} V_{a\bar{k}}(t) V_{\bar{k}a}(\tau) \langle 2n_{\bar{k}\sigma} - 1 \rangle \exp \left[-i \int_{\tau}^t dx \varepsilon_{\bar{k}} \right] \quad (\text{A.30})$$

$$\Omega_{\sigma}^{(U)}(t, \tau) = U^2 \left[g_{aa,-\sigma}^{(0)+-}(t, \tau) g_{aa,\sigma}^{(0)+-}(t, \tau) g_{aa,-\sigma}^{(0)-+}(\tau, t) + g_{aa,-\sigma}^{(0)-+}(t, \tau) g_{aa,\sigma}^{(0)-+}(t, \tau) g_{aa,-\sigma}^{(0)+-}(\tau, t) \right] \quad (\text{A.31})$$

La probabilidad de neutralización del ión, dada por el valor medio de la ocupación de estado atómico $\langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle$, se obtiene de la función $F_{aa,\sigma}(t, t')$ para ambos tiempos iguales:

$$\langle \hat{n}_{a\sigma}(t) \rangle = -\frac{1}{2} \left[1 - i F_{aa,\sigma}(t, t) \right] \quad (\text{A.32})$$

Mientras que la doble ocupación $\langle \hat{n}_{a-\sigma} \hat{n}_{a\sigma} \rangle$ resulta dada por la expresión:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{n}_{a\sigma}(t)\hat{n}_{a-\sigma}(t) \rangle &= \frac{1}{2} \{ \langle \hat{n}_{a\sigma}(t) \rangle - i \langle \hat{n}_{a-\sigma}(t) \rangle F_{aa,\sigma}(t,t) \\
&\quad - i \int_{t_0}^t d\tau [\Xi_{\sigma}^{R(U)}(\tau,t) F_{aa,\sigma}(\tau,t) + \Omega_{\sigma}^{(U)}(\tau,t) G_{aa,\sigma}(\tau,t)] \}
\end{aligned} \tag{A.33}$$

De esta forma podemos conocer las probabilidades de los distintos estados de carga del protón al interactuar con la superficie:

$$\begin{aligned}
P^{-}(t) &= \langle n_{a\uparrow}(t)n_{a\downarrow}(t) \rangle \\
P^o(t) &= \langle n_{a\uparrow} \rangle + \langle n_{a\downarrow} \rangle - 2 \langle n_{a\uparrow}(t)n_{a\downarrow}(t) \rangle \\
P^{+}(t) &= 1 - P^o(t) - P^{-}(t)
\end{aligned} \tag{A.34}$$

Las fracciones de carga medidas corresponden a estas probabilidades evaluadas en el límite de $t \rightarrow \infty$, esto es, cuando el proyectil dispersado es detectado suficientemente lejos de la superficie.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis directores de trabajo de investigación, Edith Goldberg y Fernando Bonetto que permitieron continuar con mi formación doctoral. Gracias por su apoyo, enseñanza y su valiosa ayuda en todo el desarrollo de mi tesis de investigación.

Quiero agradecer al grupo de Física de superficies e interfaces, experimentales y teóricos que me hicieron parte de su trabajo y me apoyaron incondicionalmente durante todos estos años.

Un agradecimiento especial a Ricardo por su colaboración durante todo el trabajo experimental y a todas las personas de administración y docencia que conforman el instituto de física del litoral (IFIS).

Al CONICET, a la universidad Nacional del Litoral que me brindaron toda la infraestructura para que este trabajo se llevara a cabo y darme la oportunidad de formarme en mis estudios de postgrado. Les estoy infinitamente agradecida.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H.D. Hagstrum, Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions, *Physical Review*, 96 (1954) 336-365.
- [2] W.F. Van der Weg, D.J. Bierman, Collisions of Ar⁺ ions with surface Cu atoms and charge exchange of scattered ions near the metal surface, *Physica*, 44 (1969) 177-205.
- [3] J.R. Hiskes, A. Karo, M. Gardner, Mechanism for negative-ion production in the surface-plasma negative-hydrogen-ion source, *Journal of Applied Physics*, 47 (1976) 3888-3896.
- [4] R.S. Bhattacharya, W. Eckstein, H. Verbeek, Positive charge fractions of H, D, and He backscattered from solid surfaces, *Surface Science*, 93 (1980) 563-581.
- [5] P.J.M. van Bommel, J.J.C. Geerlings, J.N.M. van Wunnik, P. Massmann, E.H.A. Granneman, J. Los, Formation of H⁻ by scattering H⁺ on a cesiated polycrystalline tungsten surface, *Journal of Applied Physics*, 54 (1983) 5676-5684.
- [6] J.A. Yarmoff, R.S. Williams, Neutralization effects in impact collision ion scattering spectroscopy: 6Li⁺ versus 4He⁺, *Surface Science*, 166 (1986) 101-112.
- [7] J. Los, J.J.C. Geerlings, Charge exchange in atom-surface collisions, *Physics Reports*, 190 (1990) 133-190.
- [8] E.C. Goldberg, F. Flores, Charge exchange in many-body time-dependent processes, *Physical Review B*, 45 (1992) 8657-8664.
- [9] R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, B. Tilley, T. Aizawa, Y. Ishizawa, Neutralization and negative-ion formation by impact of low-energy H⁺ on ionic compound surfaces, *Surface Science*, 324 (1995) L349-L354.
- [10] M. Maazouz, A. Borisov, V. Esaulov, J. P. Gauyacq, L. Guillemot, S. Lacombe, D. TeilletBilly, Effect of metal band characteristics on resonant electron capture: H⁻ formation in the scattering of hydrogen ions on Mg, Al, and Ag surfaces, 1997.
- [11] M. Maazouz, L. Guillemot, T. Schlatholter, S. Ustaze, V.A. Esaulov, Electron capture and loss in the scattering of oxygen atoms and ions on Mg, Al and Ag surfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 125 (1997) 283-287.
- [12] J. Merino, N. Lorente, M.Y. Gusev, F. Flores, M. Maazouz, L. Guillemot, V.A. Esaulov, Charge transfer of slow H atoms interacting with Al: Dynamical charge evolution, *Physical Review B*, 57 (1998) 1947-1956.
- [13] A.G. Borisov, A.K. Kazansky, J.P. Gauyacq, Resonant charge transfer in ion-metal surface collisions: Effect of a projected band gap in the H⁻-Cu(111) system., *Physical Review B*, 59 (1999) 10935-10949.
- [14] J.O. Lugo, L.I. Vergara, P.G. Bolcatto, E.C. Goldberg, Powerful effective one-electron Hamiltonian for describing many-atom interacting systems, *Physical Review A*, 65 (2002) 022503.
- [15] Y. Yang, J.A. Yarmoff, Charge Exchange in Li Scattering from Si Surfaces, *Physical Review Letters*, 89 (2002) 196102.
- [16] M.Z. Tokar, F.A. Kelly, The role of plasma-wall interactions in thermal instabilities at the tokamak edge, *Physics of Plasmas*, 10 (2003) 4378-4386.
- [17] J.O. Lugo, E.C. Goldberg, E.A. Sánchez, O. Grizzi, Charge exchange in H⁺ grazing scattering off clean and AlF₃ covered Al(111) surfaces, *physica status solidi (a)*, 201 (2004) 2356-2360.
- [18] A.R. Canário, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, V.A. Esaulov, Nonadiabatic effects in atom-surface charge transfer, *Physical Review B*, 71 (2005) 121401.
- [19] J.O. Lugo, E.C. Goldberg, E.A. Sánchez, O. Grizzi, Charge exchange in 3-30 keV H⁺ scattering off clean and AlF₃ covered Al(111) surfaces II. Theoretical study, *Physical Review B*, 72 (2005) 035433.

- [20] J.O. Lugo, E.C. Goldberg, E.A. Sánchez, O. Grizzi, Charge exchange in 3-30 keV H⁺ scattering off clean and AlF₃ covered Al(111) surfaces I. Experimental study, *Physical Review B*, 72 (2005) 035432.
- [21] A.R. Canário, T. Kravchuk, V.A. Esaulov, Bandgaps, surface states and the anomalous neutralization of Li⁺ on (111) surfaces of noble metals, *New Journal of Physics*, 8 (2006) 227-227.
- [22] E.A. García, C.G. Pascual, P.G. Bolcatto, M.C.G. Passeggi, E.C. Goldberg, Ion fractions in the scattering of hydrogen on different reconstructed silicon surfaces, *Surface Science*, 600 (2006) 2195-2206.
- [23] H.H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer, Surface composition analysis by low-energy ion scattering, *Surface Science Reports*, 62 (2007) 63-109.
- [24] E.A. García, M.A. Romero, C. González, E.C. Goldberg, Neutralization of Li⁺ ions scattered by the Cu (100) and (111) surfaces: A localized picture of the atom-surface interaction, *Surface Science*, 603 (2009) 597-605.
- [25] H.R.J. ter Veen, T. Kim, I.E. Wachs, H.H. Brongersma, Applications of High Sensitivity-Low Energy Ion Scattering (HS-LEIS) in heterogeneous catalysis, *Catalysis Today*, 140 (2009) 197-201.
- [26] X. He, J.A. Yarmoff, Correlated Electron Effects in Low Energy Sr⁺ Ion Scattering, *Physical Review Letters*, 105 (2010) 176806.
- [27] L. Chen, J. Shen, J. Jia, T. Kandasamy, K. Bobrov, L. Guillemot, J.D. Fuhr, M.L. Martiarena, V.A. Esaulov, Li⁺ ion neutralization on metal surfaces and thin films, *Physical Review A*, 84 (2011) 052901.
- [28] J. Lienemann, D. Blauth, S. Wethekam, M. Busch, H. Winter, P. Wurz, S.A. Fuselier, E. Hertzberg, Negative ion formation during scattering of fast ions from diamond-like carbon surfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269 (2011) 915-918.
- [29] D. Primetzhofer, M. Spitz, E. Taglauer, P. Bauer, Resonant charge transfer in low-energy ion scattering: Information depth in the reionization regime, *Surface science*, 605 (2011) 1913-1917.
- [30] R.A. Vidal, F. Bonetto, J. Ferrón, M.A. Romero, E.A. García, E.C. Goldberg, Electron capture and loss in the scattering of H⁺ from HOPG graphite, *Surface Science*, 605 (2011) 18-23.
- [31] R.D. Gann, Z. Sroubek, J.A. Yarmoff, Dopant enhanced neutralization of low-energy Li⁺ scattered from Si(111), *Physical Review B*, 85 (2012) 165307.
- [32] C. Meyer, F. Bonetto, R. Vidal, E.A. García, C. Gonzalez, J. Ferrón, E.C. Goldberg, Understanding the high neutralization yields in collisions of keV Li⁺ ions with copper surfaces, *Physical Review A*, 86 (2012) 032901.
- [33] M. Romero, A. Iglesias-García, E.C. Goldberg, Quantum-mechanical interference in charge exchange between hydrogen and graphene-like surfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24 (2012) 045004.
- [34] R. Goswami, Influence of plasma surface interactions on tokamak startup, *Physics of Plasmas*, 20 (2013) 082516.
- [35] F.J. Bonetto, E.A. García, C. González, E.C. Goldberg, Image Potential State Influence on Charge Exchange in Li⁺-Metal Surface Collisions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 8359-8368.
- [36] G.-J. Kroes, M. Pavanello, M. Blanco-Rey, M. Alducin, D.J. Auerbach, Ab initio molecular dynamics calculations on scattering of hyperthermal H atoms from Cu(111) and Au(111), *The Journal of Chemical Physics*, 141 (2014) 054705.
- [37] S. Průša, P. Procházka, P. Bábó, T. Šikola, R. ter Veen, M. Fartmann, T. Grehl, P. Brůner, D. Roth, P. Bauer, H.H. Brongersma, Highly Sensitive Detection of Surface and Intercalated Impurities in Graphene by LEIS, *Langmuir*, 31 (2015) 9628-9635.
- [38] S. Yu, B. Bahrim, B. Makarenko, J.W. Rabalais, H⁻ survival probability during collisions with Na/Cu(111), *Surface Science*, 636 (2015) 13-18.
- [39] F. Bonetto, C. Gonzalez, E.C. Goldberg, Signals of strong electronic correlation in ion scattering processes, *Physical Review B*, 93 (2016) 195439.

- [40] P.R. Chalker, Photochemical atomic layer deposition and etching, *Surface and Coatings Technology*, 291 (2016) 258-263.
- [41] L. Chen, J. Lu, P. Liu, L. Gao, Y. Liu, F. Xiong, S. Qiu, X. Qiu, Y. Guo, X. Chen, Dissociation and Charge Transfer of H₂O on Cu(110) Probed in Real Time Using Ion Scattering Spectroscopy, *Langmuir*, 32 (2016) 12047-12055.
- [42] L. Gao, Y. Zhu, Y. Shi, P. Liu, Y. Xiao, G. Li, Y. Liu, V.A. Esaulov, X. Chen, L. Chen, Y. Guo, Dynamical resonant neutralization of low-energy N⁺ ions scattered from Au(111), Pd(111), Cu(111), and Cu(110) surfaces, *Physical Review A*, 96 (2017) 052705.
- [43] A. Iglesias-García, C. González, E.C. Goldberg, Theoretical study of the charge transfer and electron emission in the scattering of He⁺ by an AlF₃ surface, *Physical Review B*, 96 (2017) 075428.
- [44] P. Riccardi, A. Sindona, C.A. Dukes, Local charge exchange of He⁺ ions at Aluminum surfaces, *Physics Letters A*, 381 (2017) 1174-1176.
- [45] M.S. Tacca, F. Bonetto, E.C. Goldberg, Electronic correlation effects on the neutralization of Ga⁺ scattered by a gold surface, *Physical Review B*, 96 (2017) 075424.
- [46] B. Bahrim, J. Stafford, B. Makarenko, Charge transfer during H/H⁻ collisions with Cu(100) and Cu(111) surfaces, *Surface and Interface Analysis*, 50 (2018) 212-219.
- [47] L. Gao, Y. Zhu, Y. Shi, P. Liu, Y. Xiao, F. Ren, L. Chen, Y. Guo, X. Chen, Role of projectile energy and surface work function on charge transfer of negative ions grazing scattering on dissociated H₂O-covered Cu(110), *Applied Surface Science*, 428 (2018) 1082-1088.
- [48] V.Q. Riascos, M. Tacca, R. Vidal, C. Gonzalez, E.C. Goldberg, F. Bonetto, Band Structure Effects on the Charge Exchange Processes in H⁺ Colliding with a Cu(111) Surface, *The Journal of Physical Chemistry C*, (2018).
- [49] A.A. Zameshin, A.E. Yakshin, J.M. Sturm, H.H. Brongerma, F. Bijkerk, Double matrix effect in Low Energy Ion Scattering from La surfaces, *Applied Surface Science*, 440 (2018) 570-579.
- [50] P.J.M.v. Bommel, J.J.C. Geerlings, J.N.M.v. Wunnik, P. Massmann, E.H.A. Granneman, J. Los, Formation of H⁻ by scattering H⁺ on a cesiated polycrystalline tungsten surface, *Journal of Applied Physics*, 54 (1983) 5676-5684.
- [51] P. Nordlander, Lifetimes of negative-ion states near metal surfaces, *Physical Review B*, 46 (1992) 2584-2590.
- [52] H. Winter, Image charge effects in ion surface scattering, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8 (1996) 10149-10183.
- [53] H.D. Hagstrum, *Inelastic ion-surface collisions*, Academic Press, New York, 1977.
- [54] D.P. Woodruff, Neutralisation effects in low energy ion scattering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 194 (1982) 639-647.
- [55] N. Lorente, M.A. Cazalilla, J.P. Gauyacq, D. Teillet-Billy, P.M. Echenique, Auger neutralization and de-excitation of helium at an aluminium surface: a unified treatment, *Surface Science*, 411 (1998) L888-L893.
- [56] D. Valdés, E.C. Goldberg, J.M. Blanco, R.C. Monreal, Linear combination of atomic orbitals calculation of the Auger neutralization rate of He⁺ on Al(111), (100), and (110) surfaces, *Physical Review B*, 71 (2005) 245417.
- [57] N.B. Luna, F.J. Bonetto, R.A. Vidal, E.C. Goldberg, J. Ferrón, Low energy ion scattering in He/HOPG system, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281 (2008) 237-240.
- [58] A. Iglesias-García, E.A. García, E.C. Goldberg, Role of He excited configurations in the neutralization of He⁺ ions colliding with a HOPG surface, *Physical Review B*, 87 (2013) 075434.
- [59] A. Iglesias García, Efectos de la repulsion coulombiana entre electrones localizados en la interaccion entre átomos y superficies, in: Tesis para optar al doctorado en Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad nacional del Litoral., Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, 2013.

- [60] R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, Y. Ishizawa, Low-energy H⁺, He⁺, N⁺, O⁺, and Ne⁺-scattering from metal and ionic-compound surfaces: Neutralization and electronic excitation, *Physical Review B*, 51 (1995) 4463-4474.
- [61] E.A. García, Interacción de partículas atómicas con superficies: descripción teórica de los procesos de intercambio de carga y excitación electrónica del sólido. , in: Tesis para optar al doctorado en Física, Universidad Nacional de Rosario., Universidad Nacional de Rosario, Rosario (Santa Fe), Argentina., 1997.
- [62] J.W. Rabalais, Principles and Applications of Ion Scattering Spectrometry, John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey, USA) 2003.
- [63] P. Bauer, Low-Energy Ion Scattering, in: P.a.B. Friedbacher, H. (Ed.) Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications., John Wiley & Sons., 2011.
- [64] C.V. Cushman, P. Bruner, J. Zakel, G.H. Major, B.M. Lunt, N.J. Smith, T. Grehl, M.R. Linford, Low energy ion scattering (LEIS). A practical introduction to its theory, instrumentation, and applications, *Analytical Methods*, 8 (2016) 3419-3439.
- [65] J.P. Lewis, K.R. Glaesemann, G.A. Voth, J. Fritsch, A.A. Demkov, J. Ortega, O.F. Sankey, Further developments in the local-orbital density-functional-theory tight-binding method, *Physical Review B*, 64 (2001) 195103.
- [66] M. Nastasi, J.W. Mayer, Ion implantation and Synthesis of Materials, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2006.
- [67] H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer, Low-energy ion scattering at surfaces, *Surface Science Reports*, 17 (1993) 213-303.
- [68] T. Fauster, Surface geometry determination by large-angle ion scattering, *Vacuum*, 38 (1988) 129-142.
- [69] J.E. Gayone, R.G. Pregliasco, G.R. Gómez, E.A. Sánchez, O. Grizzi, Topographic and crystallographic characterization of a grazing-ion-bombarded GaAs(110) surface by time-of-flight ion-scattering spectrometry, *Physical Review B*, 56 (1997) 4186-4193.
- [70] J.E. Gayone, R.G. Pregliasco, E.A. Sánchez, O. Grizzi, Atomic-structure characterization of a H:GaAs(110) surface by time-of-flight ion-scattering spectrometry, *Physical Review B*, 56 (1997) 4194-4202.
- [71] W. Zhou, H. Zhu, J.A. Yarmoff, Detailed analysis of impact collision ion scattering spectroscopy of bismuth selenide, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 35 (2017) 03E104.
- [72] S.A. Cruz, E.V. Alonso, R.P. Walker, D.J. Martin, D.G. Armour, Interatomic potential considerations in low energy ion scattering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 194 (1982) 659-661.
- [73] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, The Stopping and Range of Ions in Matter, in: D.A. Bromley (Ed.) Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter, Springer US, Boston, MA, 1985, pp. 93-129.
- [74] D. Chattarji, Chapter Two - Theory of the Auger Process, in: D. Chattarji (Ed.) The Theory of Auger Transitions, Academic Press, 1976, pp. 13-29.
- [75] R. Weissmann, K. Müller, Auger electron spectroscopy - a local probe for solid surfaces, *Surface Science Reports*, 1 (1981) 251-309.
- [76] F. Bonetto, R.A. Vidal, V.Q. Riascos, C.J. Bonin, J. Ferrón, Growth, thermal desorption and low dose ion bombardment damage of C 60 films deposited on Cu(111), *Journal of Physics Communications*, 1 (2017) 045004.
- [77] J.B. Pendry, Low energy electron diffraction. The theory and its application to determination of surface structure, *Acta Crystallographica Section A*, 31 (1975) 526-527.

- [78] G. Xu, X.-Q. Shi, R.Q. Zhang, W.W. Pai, H.T. Jeng, M.A. Van Hove, Detailed low-energy electron diffraction analysis of the (4x4) surface structure of C₆₀ on Cu(111): Seven-atom-vacancy reconstruction, *Physical Review B*, 86 (2012) 075419.
- [79] O. Grizzi, M. Shi, H. Bu, J.W. Rabalais, Time-of-flight scattering and recoiling spectrometer (TOF-SARS) for surface analysis, *Review of Scientific Instruments*, 61 (1990) 740-752.
- [80] F. plc, Rear view LEED Operating Manual Cap 2 pág. 4, Manual, (1994) 4.
- [81] R.F. Egerton, Electron energy-loss spectroscopy in the TEM, *Reports on Progress in Physics*, 72 (2008) 016502.
- [82] C. Colutron, Colutron Ion Beam in, Colutron Research Corporation, 2001.
- [83] E.W. Kuipers, A.L. Boers, The quantum efficiency of a channeltron and a magnetic electron multiplier for 0.5–5 keV H atoms and ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 29 (1987) 567-572.
- [84] D.P. Woodruff, *Modern Techniques of Surface Science*, in: D.P. Woodruff (Ed.) *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge, 2016, pp. i-i.
- [85] K.-D. Tsuei, J.-Y. Yuh, C.-T. Tzeng, R.-Y. Chu, S.-C. Chung, K.-L. Tsang, Photoemission and photoabsorption study of C₆₀ adsorption on Cu(111) surfaces, *Physical Review B*, 56 (1997) 15412-15420.
- [86] P.G. Bolcatto, E.C. Goldberg, M.C.G. Passeggi, Test of a bond-pair superposition model describing the interaction between atoms: Application to the hydrides of the first-row elements, *Physical Review A*, 50 (1994) 4643-4649.
- [87] P.G. Bolcatto, E.C. Goldberg, M.C.G. Passeggi, Interaction between atoms and surfaces: A bond-pair description based on an extended Anderson model, *Physical Review B*, 58 (1998) 5007-5021.
- [88] P.O. Löwdin, On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 18 (1950) 365-375.
- [89] S. Huzinaga, Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I, *The Journal of Chemical Physics*, 42 (1965) 1293-1302.
- [90] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowsky, E. Radzio-Andzelm, S. Y., T. H., *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, 1984.
- [91] P. Jelínek, H. Wang, J.P. Lewis, O.F. Sankey, J. Ortega, Multicenter approach to the exchange-correlation interactions in ab initio tight-binding methods, *Physical Review B*, 71 (2005) 235101.
- [92] J.P. Lewis, P. Jelínek, J. Ortega, A.A. Demkov, D.G. Trabada, B. Haycock, H. Wang, G. Adams, J.K. Tomfohr, E. Abad, H. Wang, D.A. Drabold, Advances and applications in the FIREBALL ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism, *physica status solidi (b)*, 248 (2011) 1989-2007.
- [93] A. Iglesias-García, A.G. Evelina, E.C. Goldberg, Localized description of surface energy gap effects in the resonant charge exchange between atoms and surfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23 (2011) 045003.
- [94] M.A. Romero, A. Iglesias-García, E.C. Goldberg, Localized description of band structure effects on Li atom interaction with graphene, *Physical Review B*, 83 (2011) 125411.
- [95] J.N.M. Van Wunnik, R. Brako, K. Makoshi, D.M. Newns, Effect of parallel velocity on charge fraction in ion-surface scattering, *Surface Science*, 126 (1983) 618-623.
- [96] A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, H. Winter, G. Dierkes, Resonant charge transfer in grazing scattering of alkali-metal ions from an Al(111) surface, *Physical Review B*, 54 (1996) 17166-17174.
- [97] A. Iglesias-García, F. Bonetto, R. Vidal, J. Ferrón, E.C. Goldberg, Ion neutralization and high-energy electron emission in He⁺ scattering by a highly oriented pyrolytic graphite surface, *Physical Review A*, 89 (2014) 042702.

- [98] F.J. Bonetto, M.A. Romero, A. Iglesias-García, R.A. Vidal, E.C. Goldberg, Time–Energy Uncertainty and Electronic Correlation in H⁺–Graphite Collisions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 3124-3131.
- [99] L.V. Keldysh, Diagram Technique for Nonequilibrium Processes, *J. Exp. Theor. Phys.*, 20 (1965) 1018-1026.
- [100] E.C. Goldberg, M.C.G. Passeggi, Correlation effects in dynamical charge-transfer processes, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5 (1993) A259.
- [101] J.N.M. Van Wunnik, J.J.C. Geerlings, E.H.A. Granneman, J. Los, The scattering of hydrogen from a cesiated tungsten surface, *Surface Science*, 131 (1983) 17-33.
- [102] J.J.C. Geerlings, P.W. Van Amersfoort, L.F.T. Kwakman, E.H.A. Granneman, J. Los, J.P. Gauyacq, H⁻ Formation in proton-metal collisions, *Surface Science*, 157 (1985) 151-161.
- [103] T. Hecht, H. Winter, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, A.K. Kazansky, Role of the 2D Surface State Continuum and Projected Band Gap in Charge Transfer in Front of a Cu(111) Surface, *Physical Review Letters*, 84 (2000) 2517-2520.
- [104] H. Chakraborty, T. Niederhausen, U. Thumm, Resonant neutralization of H⁻ near Cu surfaces: Effects of the surface symmetry and ion trajectory, *Physical Review A*, 70 (2004) 052903.
- [105] B. Bahrim, B. Makarenko, J.W. Rabalais, Band gap effect on H⁻ ion survival near Cu surfaces, *Surface Science*, 594 (2005) 62-69.
- [106] V. Dudnikov, A. Dudnikov, Positronium negative ions for monitoring work functions of surface plasma source, *AIP Conference Proceedings*, 1869 (2017) 020007.
- [107] M. Rutigliano, A. Palma, N. Sanna, Hydrogen scattering from a cesiated surface model, *Surface Science*, 664 (2017) 194-200.
- [108] W. Shockley, On the Surface States Associated with a Periodic Potential, *Physical Review*, 56 (1939) 317-323.
- [109] A. Groß, Structure and Energetics of Clean Surfaces, in: A. Groß (Ed.) *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009, pp. 59-99.
- [110] A. N.W, M. N., Solid state physic, in: C. Learning (Ed.), 1976.
- [111] F. Jona, LEED crystallography, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11 (1978) 4271-4306.
- [112] S.P. Tear, K. Roll, M. Prutton, A comparison of reliability (R) factors in a LEED structural analysis of the copper (111) surface, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14 (1981) 3297-3311.
- [113] P.S. Barklem, Excitation and charge transfer in low-energy hydrogen atom collisions with neutral iron★, *A&A*, 612 (2018) A90.
- [114] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions, *Surface Science*, 437 (1999) 330-352.
- [115] A.G. Borisov, A.K. Kazansky, J.P. Gauyacq, Resonant charge transfer in ion-metal surface collisions: Effect of a projected band gap in the H-Cu(111) system, *Physical Review B*, 59 (1999) 10935-10949.
- [116] M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, 1993.
- [117] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, Image potential states on lithium, copper and silver surfaces, *Surface Science*, 391 (1997) L1217-L1223.
- [118] C. Ingemann-Hilberg, M. Rudkjøbing, The 1s 2s states of negative hydrogen, *Astrophysics and Space Science*, 6 (1970) 101.
- [119] C.F. Bunge, M. Galán, R. Jáuregui, A. Vivier Bunge, Systematic search of excited states of negative ions lying above the ground state of the neutral atom, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 202 (1982) 299-305.
- [120] S. Jalali-Asadabadi, E. Ghasemikhah, T. Ouahrani, B. Nourozi, M. Bayat-Bayatani, S. Javanbakht, H.A.R. Aliabad, I. Ahmad, J. Nematollahi, M. Yazdani-Kachoei, Electronic Structure of Crystalline Buckyballs: fcc-C60, *Journal of Electronic Materials*, 45 (2016) 339-348.

- [121] P. Rudolf, M.S. Golden, P.A. Brühwiler, Studies of fullerenes by the excitation, emission, and scattering of electrons, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 100 (1999) 409-433.
- [122] G. Dutton, X.Y. Zhu, Unoccupied States in C60 Thin Films Probed by Two-Photon Photoemission, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 5975-5981.
- [123] A.C. Rosenfeldt, B. Göhler, H. Zacharias, Time-resolved photoelectron spectroscopy of low-energy excitations of 4x4 C60/Cu(111), *The Journal of Chemical Physics*, 133 (2010) 234704.
- [124] C.T. Tzeng, W.S. Lo, J.Y. Yuh, R.Y. Chu, K.D. Tsuei, Photoemission, near-edge x-ray-absorption spectroscopy, and low-energy electron-diffraction study of C₆₀ on Au(111) surfaces., *Physical Review B*, 61 (2000) 2263-2272.
- [125] J.A. Smerdon, P. Darancet, J.R. Guest, Spatially resolved, substrate-induced rectification in C60 bilayers on copper, *The Journal of Chemical Physics*, 146 (2017) 092328.
- [126] O. Gunnarsson, Superconductivity in fullerides, *Reviews of Modern Physics*, 69 (1997) 575-606.
- [127] F. Bonetto, M.A. Romero, E.A. García, R. Vidal, J. Ferrón, E.C. Goldberg, Relevant effects of localized atomic interactions and surface density of states on charge transfer in ion-surface collisions, *Europhysics Letters (EPL)*, 80 (2007) 53002.
- [128] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318 (1985) 162-163.
- [129] R. Taylor, J.P. Hare, A.a.K. Abdul-Sada, H.W. Kroto, Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C60 and C70: the third form of carbon, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1990) 1423-1425.
- [130] R.D. Johnson, G. Meijer, D.S. Bethune, C60 has icosahedral symmetry, *Journal of the American Chemical Society*, 112 (1990) 8983-8984.
- [131] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, Crystal structure and bonding of ordered C60, *Nature*, 353 (1991) 147-149.
- [132] R.D. Johnson, D.S. Bethune, C.S. Yannoni, Fullerene structure and dynamics: a magnetic resonance potpourri, *Accounts of Chemical Research*, 25 (1992) 169-175.
- [133] S. Saito, A. Oshiyama, Cohesive mechanism and energy bands of solid C60., *Physical Review Letters*, 66 (1991) 2637-2640.
- [134] S. He, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, H.-N. Li, H.Y. Li, Angle-dependent oscillations in valence-band photoemission intensity of C60, 2006.
- [135] M. Pedio, M.L. Grilli, C. Ottaviani, M. Capozzi, C. Quaresima, P. Perfetti, P.A. Thiry, R. Caudano, P. Rudolf, Inverse photoemission studies of C60 on Au(110), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 76 (1995) 405-409.
- [136] M. Pedio, K. Hevesi, N. Zema, M. Capozzi, P. Perfetti, R. Gouttebaron, J.J. Pireaux, R. Caudano, P. Rudolf, C60/metal surfaces: adsorption and decomposition, *Surface Science*, 437 (1999) 249-260.
- [137] T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey, G.H. Kroll, J.H. Weaver, R.E. Haufler, R.E. Smalley, C₆₀ bonding and energy-level alignment on metal and semiconductor surfaces, *Physical Review B*, 44 (1991) 13747-13755.
- [138] J. Ferrón, R. Vidal, N. Bajales, L. Cristina, R. Baragiola, Role of HOPG density of empty electronic states above vacuum on electron emission spectra induced by ions and UV photons, 2014.
- [139] N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Examination of band bending at buckminsterfullerene (C60)/metal interfaces by the Kelvin probe method, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 3784-3793.
- [140] A.J. Gibson, R.H. Temperton, K. Handrup, J.N. O'Shea, Resonant core spectroscopies of the charge transfer interactions between C60 and the surfaces of Au(111), Ag(111), Cu(111) and Pt(111), *Surface Science*, 657 (2017) 69-78.

- [141] A. Strozecka., M. J., V. B., Scanning tunneling spectroscopy and manipulation of C₆₀ on Cu(111), in: Springer (Ed.) Materials Science & Processing, Appl. Phys. A 87, 475–478 (2007), 2007.
- [142] J.A. Larsson, S.D. Elliott, J.C. Greer, J. Repp, G. Meyer, R. Allenspach, Orientation of individual C₆₀ molecules adsorbed on Cu(111): Low-temperature scanning tunneling microscopy and density functional calculations, Physical Review B, 77 (2008) 115434.
- [143] K.D. Tsuei, P.D. Johnson, Charge transfer and a new image state of C₆₀ on Cu(1 1 1) surface studied by inverse photoemission, Solid State Communications, 101 (1997) 337-341.
- [144] A. Stróżecka, J. Mysliveček, B. Voigtländer, Scanning tunneling spectroscopy and manipulation of C₆₀ on Cu(111), Applied Physics A, 87 (2007) 475-478.
- [145] S.G. Davison., K.W. Sulston., Green-function theory of chemisorption, 2006.
- [146] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, Quantum Mechanics, in, Wiley, New York, 1991.