TESIS DEFENDIDA POR **MINERVA MUÑOZ RODRÍGUEZ** Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dra. Catalina López Bastidas Director de Tesis

Dr. Leonel Cota Araiza Miembro del Comité Dr. Noboru Takeuchi Tan Miembro del Comité

Dr. Victor Ruiz Cortés Miembro del Comité

Dra. Laura Viana Catrillón Coordinador del programa de posgrado en Física de Materiales

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales Dirección de Estudios de Posgrado

2 de septiembre de 2008

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE

EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA



PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS

EN FÍSICA DE MATERIALES

DINÁMICA ULTRA-RÁPIDA DE ESTADOS IMAGEN EN Ag(111)

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

MINERVA MUÑOZ RODRÍGUEZ

Ensenada, Baja California, México, Septiembre del 2008.

RESUMEN de la tesis de **Minerva Muñoz Rodríguez**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California. Septiembre de 2008.

DINÁMICA ULTRA-RÁPIDA DE ESTADOS IMAGEN EN Ag(111)

Aprobado por

Dra. Catalina López Bastidas Director de Tesis.

Se estudió la dinámica ultra-rápida de la interacción electrón-electrón del estado imagen n = 1 en la dirección Γ de Ag(111). Se utilizó el formalismo de autoenergía bajo la aproximación GW de teoría de muchos cuerpos, considerando los canales de absorción disponibles del sistema. Un ingrediente clave en el estudio de la dinámica ultra-rápida es la parte imaginaria de la autoenergía, la cual se expresó en términos de la interacción de Coulomb apantallada. Se analizó el comportamiento de la parte imaginaria del operador de Coulomb apantallado, evaluado dentro de la teoría de campo medio. Una pieza importante en nuestro análisis fue el cálculo de la susceptibilidad a partir de la función de Green. Para ello se determinaron las funciones de onda de los estados de bulto, resolviendo una ecuación tipo Schrödinger con un modelo del potencial unidimensional. Este modelo describe la superficie del metal e introduce efectos de la estructura cristalina mediante varios parámetros ajustables relacionados con su estructura electrónica, permitiendo representar distintas caras cristalográficas de diferentes metales. Con este potencial, se reprodujeron las funciones de onda y las energías de enlace de estados imagen reportadas en la literatura. Cabe destacar que una de las aportaciones más significativas de este trabajo es la construcción de un código computacional con módulos independientes capáz de evaluar cada uno de los ingredientes de nuestro análisis y con la posibilidad de ampliarlo con nuevos módulos para el estudio de otras propiedades dinámicas en la superficie de distintos materiales.

Palabras clave: Images-potencial-induces states; femtosecond dynamics; Silver; Surface electronic phenomena

ABSTRACT of the thesis presented by **Minerva Muñoz Rodríguez** as a partial requirement to obtain the **MASTER OF SCIENCE** degree in **MATERIALS PHYSICS**. Ensenada, Baja California, México september 2008.

ULTRA-FAST DYNAMICS OF IMAGE STATES ON Ag(111)

We studied the ultra-fast dynamics of the electron-electron interaction in image-potential states on the Ag(111) surfaces at Γ point. A key role quantity in ultra-fast dynamics is the imaginary part of the self-energy, which gives the overlap amplitud weight as a function of energy for the calculation of scattering rates and lifetimes. We obtain the self-energy within the GW approximation, considering the decay channels of the system expressed in terms of the screened Coulomb interaction. We analyzed the behavior of the imaginary part of the screened Coulomb interaction within the RPA approximation. An important piece of our analysis is the calculation of the susceptibility which was done in terms of Green's functions. To achieve this, we calculated the bulk state wave functions, by solving the Schrödinger equation with a one-dimensional model potential. This model describes the metal surface and introduces effects due to crystallographic structure using adjustable parameters related to its electronic structure, allowing different crystallographic surface representations for metals. We reproduced the wave function and binding energy of the image state reported in the literature. It is worth pointing out that one of the most important contribution of this work is the development of computational code with independent modules capable of evaluating each component of the analysis. This permits the possibility of expanding the capabilities of the code by adding other modules for related studies of other surface dynamic properties.

Dedicatoria

A Alejandro

A mis dos familias

A Paty

Agradecimientos

A mi asesora la Dra. Catalina López Bastidas por su paciencia y su apoyo durante este proyecto.

A los doctores Leonel Cota Araiza, Noboru Takeuchi Tan y Victor Ruiz Cortés como miembros de mi comité por sus observaciones y valiosas sugerencias.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) y al Centro de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por su apoyo académico y administrativo.

A las siguientes instituciones por el apoyo económico para la realización de este trabajo de tesis: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por la beca DGAPA del proyecto de investigación No.IN113807-3.

CONTENIDO

Resu	$men español \dots \dots$	i
Resu	$men inglés \dots \dots$	ii
Dedi	catorias	ii
Agra	decimientos	v
Cont	enido	v
Lista	de Figuras	Х
Ι	Introducción	1
II II.1	Estados imagen	7 8 1 6
III III.1 III.2	Modelo de la Superficie 1 Modelo del potencial unidimensional 1 Bandas de Energía 2	8 8 1
IV IV.1 IV.2	Dinámica ultra-rápida 22 Formalismo de Autoenergía 34 IV.1.1 Aproximación GW 38 Respuesta lineal 36 IV.2.1 Susceptibilidad 37	9 0 1 4 7
V V.1 V.2 V.3	Resultados 4 Funciones de onda de estados imagen 4 Dinámica de la superficie 4 Dinámica Ultra-rápida 4	0 0 3 9
\mathbf{VI}	Conclusiones	1

Referencias	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	Ľ,	53	
-------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	--

LISTA DE FIGURAS

1	Esquema del potencial imagen atractivo.	9
2	Esquema del potencial imagen y los estados estados imagen de la serie	
	de Rydberg en la superficie de Ag(111)	11
3	Esquema del potencial en la superficie del metal, que muestra el poten-	
	cial cristalino y la barrera de la superficie. Se representan las múltiples	
	reflexiones que experimenta la onda de un electrón entre el potencial	
	atómico y la barrera superficial	12
4	Esquema del modelo del potencial unidimensional dado por las ecua-	
	ciones 25	19
5	Barrera de potencial que representa una de las oscilaciones del potencial	
	iónico. En (a) se ilustra el caso en el que la onda incide por la izquierda	
	y en (b) por la derecha. Las flechas indican la dirección de propagación	
	de las ondas incidente, reflejada y transmitida en cada caso. $\ .\ .\ .$	22
6	Coeficientes reflexión y de transmisión $R = r ^2$ y $T = t ^2$ a través de la	
	barrera de potencial como función de la energía	23
7	Estructura de bandas compleja obtenida con un potencial unidimen-	
	sional, el cual será descrito en la sección III.1	26

LISTA DE FIGURAS	S (continuación)	
------------------	------------------	--

8	Densidad de probabilidad de la función de onda del estado $n = 0, n = 1$	
	y el estado de bulto con energía $E=6eV$ en Ag(111), en función de la	
	coordenada z	27
9	Densidad electrónica en la dirección z en $\mathrm{Ag}(111)$ obtenida con el modelo	
	del potencial propuesto por Chulkov et al. dado por las ecuaciones 25	28
10	Superficie de Fermi para Ag(111) vista del plano (k_x, k_z)	32
11	Superficie de Fermi para Ag(111)	33
12	Región de integración que contribuye a la suma de la ecuación 43. Esta	
	corresponde a la región entre los volúmenes de la superficie de Fermi	
	de $Ag(111)$ y la superficie con $E = E_i$ del estado excitado $n = 1$ en la	
	dirección Γ en la superficie de $Ag(111)$	34
13	Densidad electrónica de estados ocupados hasta el nivel de Fermi en la	
	dirección z para la superficie $\mathrm{Ag}(111)$ obtenida con el potencial unidi-	
	mensional dado por las ecuaciones 25	41
14	Densidad de probabilidad del estado intrínseco $n=0$ y el estado imagen	
	$n=1$ en la dirección z de la superficie $\mathrm{Ag}(111)$ obtenida con el modelo	
	del potencial unidimensional	42
15	Densidad de probabilidad para los estados imagen $n = 1, 2, 3, 4$ para la	
	superficie $Ag(111)$ obtenida con el modelo del potencial unidimensional.	42
16	Módulo cuadrado de las funciones Ψ y Ψ_+ . En esta figura se puede	
	apreciar como Ψ_{-} decae en el vacío y Ψ_{+} dentro del metal	43

LISTA DE FIGURAS (continuación)

17	Gráfica de la parte real de la función de Green $G(z, z')$	45
18	Gráfica de la parte imaginaria de la función de Green $G(z, z', \varepsilon)$	45
19	Parte real de la función respuesta de partículas no interactuantes $\chi_0(z, z', \omega)$	
	como función de z y z'	46
20	Parte imaginaria de la función respuesta de partículas no interactuantes	
	$\chi_0(z, z', \omega)$ como función de z y z'	46
21	Gráfica de la parte imaginaria de la interacción de Coulomb apantallada	
	$Im W(z, z', q_{\parallel})$	47
22	Parte imaginaria de la interacción de Coulomb apantallada $ImW(z,z',q_{\parallel},\omega)$)
	para $q_{\parallel}=0.64~a_0^{-1}$ y $\omega=-9.19$ eV fijos y diferentes posiciones de $z'.~$.	48
23	Parte imaginaria de la autoenergía $Im \Sigma(z, z', k_{\parallel}, E_i)$ en función de z y z'.	50
24	Gráfica de la parte imaginaria de la autoenergía para diferentes posi-	
	ciones de z'	50

Capítulo I

Introducción

La descripción teórica de un sólido se simplifica si se estudia como un sistema infinito con alguna simetría traslacional, como puede ser el arreglo periódico infinito de la red cristalina de átomos que lo conforman. Sin embargo, en un cristal real puede haber distorsiones de la red periódica por la presencia de una impureza, interfase o la superficie. Esto representa una disminución de la simetría del sistema y trae como consecuencia la alteración de las propiedades del sólido. Los sólidos reales son finitos y contienen, obviamente, varias superficies. En particular, discutiremos el caso de las superficies metálicas.

Cerca de la superficie de un metal se generan estados electrónicos que no existen en el bulto, que se forman debido a la pérdida de simetría del sistema causada por la terminación del sólido. Estos se clasifican según en la región de la interfase sólido-vacío donde se localice el máximo de su densidad de probabilidad en: estados de superficie intrínsecos e imagen. Los estados intrínsecos (o simplemente estados de superficie), a su vez se clasifican según el modelo propuesto por su autor en estados de Tamm (1932) y Shockley (1939), y se localizan dentro del cristal, principalmente en la última capa atómica muy cerca de la superficie (Davison y Stęślicka, 1992). Por otro lado, los estados imagen se localizan y extienden en la región del vacío, a varios angstroms de la superficie. Se crean debido al potencial de confinamiento en la superficie del metal que está formado, por un lado, por el potencial imagen clásico en la región del vacío y, por el otro, por la estructura de bandas del cristal. Esto es, un electrón ubicado frente a la superficie del metal podría quedar atrapado debido a su interacción con la carga que induce en el sólido (potencial imagen), y a que la estructura electrónica no permite su penetración en el medio (la brecha prohibida). La primera evidencia experimental de la existencia de estos estados fue obtenida por Cole y Cohen (1969), quienes observaron que los electrones quedaban atrapados en la superficie del helio líquido, mientras que simultáneamente y de manera independiente Shtkin (1970) realizó el estudió teórico de estos. La descripción más completa de los estados imagen fue realizada por Echenique y Pendry (1978), quienes mostraron la existencia de estos estados en superficies metálicas. En dicho trabajo muestran que debido a la forma asintótica del potencial de confinamiento en la superficie, las soluciones son de tipo hidrogenoide, cuyas energías de enlace forman una serie de estados ligados tipo Rydberg que se encuentran entre la energía de Fermi E_F y el nivel del vacío E_v .

En la década de 1980, con la espectroscopía de fotoemisión inversa, surgieron trabajos donde se identificaron estados electrónicos desocupados en superficies metálicas, observando estados de superficie en Cu(100) (Dose*et al.*, 1984) y estados imagen en Au(100) y Cu(100) (Straub y Himpsel, 1984). Posteriormente, con la espectroscopía de fotoemisión de dos fotones de alta resolución (2PPE) (Giesen*et al.*, 1985) fue posible comprobar la existencia de estados imagen y medir la energías de enlace en superficies de Cu(111), Ag(111), Ni(111) (Giesen*et al.*, 1986), Ag(100) y Cu(100) (Giesen*et al.*, 1987).

Una cantidad fundamental para el estudio de la dinámica de excitaciones electrónicas en superficies metálicas, es el tiempo de vida de estados de superficie e imagen. Este puede ser obtenido midiendo el ancho línea espectral con técnicas espectroscópicas ópticas y electrónicas tales como: fotoemisión inversa (IPE), espectroscopía fotoelectrónica (PES), la microscopía electrónica de barrido por efecto túnel (STM) (en particular, la espectroscopía electrónica de barrido por efecto túnel, STS) y la espectroscopía de fotoemisión de dos fotones (2PPE) (Fauster y Steinmann, 1995). Para los cálculos teóricos del tiempo de vida de estados de superficie, se utilizan distintos modelos según las interacciones relevantes en los procesos dinámicos que se llevan a cabo en la vecindad de la superficie (Echenique et al., 2004): electrón-electrón, electrón-fonón, electrón-fotón y electrón-defecto. Cabe mencionar que el tiempo de vida inelástico de estados imagen aparece como resultado de la interacción electrón-electrón. Con esto surge la necesidad de utilizar teorías y modelos que describan de manera realista los mecanismos que gobiernan los procesos de físicos en las superficies, y de estudiar sistemas en los cuales los resultados teóricos puedan ser comparados con los datos experimentales. Por su parte, los estados imagen por su sencillez nos proveen de un sistema idóneo para el estudio de la dinámica de excitaciones electrónicas en superficies metálicas (Chulkov*et al.*, 2006; Echenique *et al.*, 2000; Hotzel, 2007). En la actualidad los cálculos teóricos al igual que las mediciones experimentales se han refinado, utilizando teorías y modelos así como técnicas experimentales que permiten calcular y medir el tiempo de vida directamente. La espectroscopía de fotoemisión de dos fotones con resolución temporal (de sus siglas en inglés, TR2PPE) (Fauster y Weinelt, 2001), es la única técnica experimental que permite explorar la dinámica de los estados excitados de superficie en tiempo real (Fauster *et al.*, 2007). El tiempo de vida de estados de superficie se puede obtener por medio de cálculos auto consistentes o bien con el formalismo de autoenergía dentro de la aproximación GW de teoría de muchos cuerpos (Hedin y Lundqvist, 1969; Aryasetiawan y Gunnarsson, 1998; Mahan, 2000; Fetter y Wallecka, 2003). El interés en el estudio de las propiedades de los estados de superficie e imagen en metales surge debido a que estos son partícipes en una gran variedad de fenómenos en las superficies. La superficie o interfaz por ser el primer contacto que tiene un material con el entorno, es donde se manifiestan diversos procesos físicos y químicos en los cuales los estados electrónicos de superficie son los principales partícipes. Estos estados son intermediarios en procesos tales como la transferencia de carga y energía (Wolf y Ertl, 2000; Wodtke*et al.*, 2008), el crecimiento epitaxial (Memmel y Bertel, 1995), la fotoquímica (Keyling et al., 2002) y la femtoquímica (Frischkorn y Wolf, 2006; Zewail, 2000), particularmente en aplicaciones tecnológicas en catálisis y corrosión (Nienhaus, 2002). También, tienen importantes aplicaciones en la electrónica molecular (Zhu, 2004) y la microelectrónica (Lugovskov y Bray, 2001), así como en la descripción de los procesos físicos que intervienen en el monitoreo y modificación de las propiedades electrónicas en superficies al utilizar técnicas de espectroscopía y microscopía (Memmel, 1998) tales como la microscopía y la espectroscopía electrónica de barrido por efecto túnel (Crampin, 2006; Kröger et al., 2007), la espectroscopía de fotoemisión de dos fotones (Varsano*et al.*, 2004; Ueba y Gumhalter, 2007) y de multifotoemisión (Bisio*et al.*, 2006), por mencionar algunas. Además son una pieza clave en el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los metales. De aquí que el estudio y la comprensión de las excitaciones electrónicas en superficies metálicas sean de interés fundamental así como de gran relevancia tecnológica (Petek*et al.*, 2000; Wolf y Ertl, 2000).

En el presente trabajo, se analizará la dinámica de los estados imagen en la superficie de metales nobles, específicamente en la superficie de Ag(111). La interacción de Coulomb apantallada electrón-electrón será evaluada dentro de la aproximación de campo medio (o RPA de sus siglas en inglés, Random Phase Approximation). La dinámica en superficie del metal será estudiada utilizando un modelo del potencial unidimensional con parámentros ajustables capaz de reproducir rasgos importantes de los estados imagen como el ancho y la posición de la brecha de energía. Además, se analiza el comportamiento de la autoenergía y se presenta el cálculo de la vida media del estado imagen n = 1 de la superficie de Ag(111), el cual se calcula utilizando el formalismo de autoenergía dentro de la aproximación GW, introduciendo efectos de estructura cristalina mediante el modelo del potencial unidimensional.

Tras haber planteado la idea general de nuestro estudio, expondremos la distribución de esta tesis, la cual esta organizada de la siguiente manera. En el capítulo II se discute el origen y propiedades de los estados imagen. En la sección III.1 se da una descripción detallada del modelo del potencial unidimensional (Chulkov*et al.*, 1997) utilizado para representar la superficie de Ag(111). Posteriormente, en el capítulo IV.1 se muestran los aspectos fundamentales del formalismo de autoenergía, que nos proporciona las ecuaciones necesarias para el análisis de la dinámica de los estados imagen y el cálculo de los tiempos de vida dentro de la aproximación GW. Por último se dan los resultados y conclusiones de este trabajo.

Capítulo II

Estados imagen

En nuestro estudio, para facilitar el cálculo de la estructura de bandas del sólido, se harán dos aproximaciones. La primera consiste en asumir que los núcleos y los electrones se mueven de manera independiente. Esto es, debido a que los núcleos son más masivos que los electrones, estos se mueven más lentamente, por lo que se toman como fijos. Entonces, el movimiento de los electrones se describe en la *aproximación adiabática* (Born y Oppenheimer, 1927). La segunda simplificación consiste en asumir que en la región cristalina cada uno de los electrones se mueve bajo la influencia de un potencial periódico, debido a los núcleos que están en una posición fija y al campo promedio constante producido por todos los demás electrones. Esto permite trabajar en un *esquema de un sólo electrón*. En este caso, el cálculo de la estructura electrónica para un metal estará determinada por una ecuación tipo Schrödinger para un sólo electrón, bajo la influencia de un potencial periódico semiinfinito de la forma

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi_k(\mathbf{r}).$$
(1)

donde $V(\mathbf{r})$ es el potencial que siente un electrón dentro del metal. Si además, asumimos invarianza traslacional en el plano paralelo a la superficie, el potencial sólo dependerá de la coordenada z que va en dirección normal a la superficie. En este caso $V(\mathbf{r}) = V(z)$, lo cual simplifica la solución de la ecuación 1. Se sabe que, la solución a la ecuación 1 para un cristal infinito consiste en ondas de Bloch, con vector de onda k real. Sin embargo, la presencia de la superficie complementa la estructura eletrónica del sólido, dando lugar a la aparición de niveles de energía discretos dentro de la brecha de energía prohibida de un cristal infinito. En la siguiente sección se dará una descripción de como es que surgen estos estados en las superficies metálicas.

II.1 Origen de los estados imagen

Un electrón dentro de un metal se encuentra sujeto al potencial cristalino producido por los iones atómicos y a la interacción con el resto de los electrones. Sin embargo, si el electrón se acerca a la superficie, se produce una redistribución de la carga, que se conoce como la carga inducida. La distribución de carga inducida en la superficie del metal genera un potencial atractivo tipo Coulombiano, que lejos de la superficie tiende asintóticamente al nivel del vacío $E_v = 0$ y se aproxima al potencial imagen clásico

$$V(z) = -\frac{1}{4(z - z')},$$
(2)

donde z' es la posición de la carga inducida, es decir, del plano imagen. La forma del potencial se muestra esquemáticamente en la figura 1. En la práctica, éste forma una barrera que impide que el electrón salga libremente hacia el vacío, más allá de unos cuantos angstroms fuera de la superficie del metal. La posición del plano imagen z_{im} puede interpretarse como el límite del metal.

La brecha de energía en la estructura de bandas del cristal impone valores de la energía para los cuales, no existen estados de bulto disponibles para el electrón. En la



Figura 1: Esquema del potencial imagen atractivo.

figura 1 la zona sombreada a la izquierda del potencial representa esquemáticamente a la brecha de energía. Esto trae como consecuencia que para algunos valores de la energía el electrón quede confinado, por un lado por la brecha de energía en la estructura de bandas, que no permite que se propague dentro del sólido y hacia el vacío, por la barrera de potencial imagen atractivo. Entonces se forman estados electrónicos cuantizados con soluciones análogas a las del átomo de hidrógeno dadas por

$$\psi_n(z) \propto z \,\psi_n^{hidrogeno}(z/4), \ n = 1, 2, ..., \tag{3}$$

como se muestran en la figura 2. Las eigenenergías forman una serie de estados ligados tipo Rydberg, que en los metales es de la forma

$$E_n = \frac{-0.85 \, eV}{n^2} (n \ge 1),\tag{4}$$

y que converge al nivel del vacío $E_v = 0$ (Echenique y Pendry, 1978). Para determinar las energías de enlace de estos estados, sólo se requiere de conocer las funciones de onda y su derivada en la superficie. Un enfoque para obtener las funciones de onda se basa en el modelo de reflexión múltiple (Echenique y Pendry, 1978), el cual será descrito en la siguiente sección. Este modelo ha sido ampliamente utilizado para estudiar los estados de superficie (McRae, 1979; McRae y Kane, 1981; Smith, 1985; Fauster y Steinmann, 1995). Otro enfoque consiste en resolver la ecuación tipo Schrödinger dada por la expresión 1. Cabe destacar, que en este trabajo se utilizará este último, considerando un modelo del potencial unidimensional. El hecho de exponer el modelo de reflexión múltiple se justifica en que es una herramienta sencilla e intuitiva para entender el origen de los estados de superficie.



Figura 2: Esquema del potencial imagen y los estados estados imagen de la serie de Rydberg en la superficie de Ag(111).

II.1.1 Modelo de reflexión múltiple

El principal objetivo de este modelo es determinar las funciones de onda de los estados ligados, que se crean dentro del pozo de potencial formado por el potencial cristalino y la barrera del vacío. Sea ψ_+ la función de onda de un electrón que se propaga libremente hacia el cristal, el cual termina en el plano en z = 0, en la última capa atómica y sea z_{im} la posición del plano imagen. Más allá del plano, el potencial toma la forma asintótica de un potencial imagen. La onda ψ_+ será reflejada por la barrera de potencial cristalino

$$r_C e^{i\phi_C} \psi_-,\tag{5}$$



Figura 3: Esquema del potencial en la superficie del metal, que muestra el potencial cristalino y la barrera de la superficie. Se representan las múltiples reflexiones que experimenta la onda de un electrón entre el potencial atómico y la barrera superficial.

donde ψ_{-} se aleja del cristal hacia la barrera de la superficie, para ser reflejada por ésta y regresar hacia el cristal, como se muestra en la figura 3. El coeficiente de reflexión total después de ambas reflexiones es

$$R = r_B r_C e^{i[\phi_B + \phi_C]},\tag{6}$$

donde ϕ_B y ϕ_C son la fase de la onda incidente y la reflejada producidas por el cristal y la barrera, respectivamente. Sumando las dispersiones repetidas tenemos que,

$$\psi_{+} \propto \frac{1}{1 - r_{B} r_{C} e^{i(\phi_{B} + \phi_{C})}}.$$
(7)

Los estados ligados de superficie corresponden a los polos de la ecuación 7, bajo las

siguientes condiciones

$$r_B \cdot r_C = 1, \tag{8}$$

$$\phi \equiv \phi_B + \phi_C = 2\pi n, \ n = 0, 1, 2, \dots$$
(9)

Ya que $r_B \leq 1$ y $r_C \leq 1$ por conservación de flujo, la condición 8 establece que $r_B = r_C = 1$. Lo que significa que las energías de enlace y el momento paralelo son tales que no es posible la propagación de estos estados dentro del cristal ni que escapen a la región del vacío. Por lo tanto, tendremos estados localizados en la interfase sólido-vacío (Echenique y Pendry, 1978). La condición 9 corresponde a una cuantización tipo Bohr para la acumulación de fase total ϕ . Siempre que ϕ sea múltiplo entero de 2π , habrá un estado ligado de superficie. Mientras mayor sea la variación de la fase con la energía, mayor será la posibilidad de que la onda quede atrapada en un estado ligado.

En el caso de considerar al potencial cristalino como una barrera infinita en z = 0y un potencial imagen para z > 0, se encuentra que la fase del cristal $\phi_c = \pi$ y que la fase de la barrera puede escribirse como

$$\phi_B = \pi \left[\left(\frac{1}{8(E_v - \varepsilon)} \right)^{1/2} - 1 \right], \tag{10}$$

donde E_v es la energía del nivel del vacío y ε es la energía asociada al movimiento perpendicular a la superficie y se relaciona con la energía total del electrón E mediante la expresión

$$E \equiv \varepsilon + \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m, \tag{11}$$

donde $k_{\parallel} = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$ es el vector de onda paralelo a la superficie. La energía E está medida con respecto al fondo del potencial del cristal.

Por otro lado, si se representa a la barrera de superficie como un potencial escalón con altura $V(z) = E_v \theta(z)$, el cambio de fase de la barrera es

$$\phi_B = 2 \arctan\left[-\left(\frac{E_v - \varepsilon}{\varepsilon}\right)^{1/2}\right].$$
 (12)

Analizando el caso límite cuando $\varepsilon \to E_v$, la fase ϕ_B tiene distintos comportamientos según el carácter de la barrera de potencial (de largo alcance para el potencial imagen y de corto alcance para el potencial escalón). De las expresiones 10 y 12 se tiene que

$$\lim_{\varepsilon \to E_v} \phi_B \sim \begin{cases} \sqrt{E_v - \varepsilon} & \text{Potencial escalón} \\ \frac{1}{\sqrt{E_v - \varepsilon}} & \text{Potencial imagen} \end{cases}$$
(13)

Como se puede observar, para el potencial escalón la fase va como $(E_v - \varepsilon)^{1/2}$, permitiendo que la condición 9 para n = 0 se satisfaga, surgiendo así los estados intrínsecos de superficie (Pendry y Gurman, 1975). Cabe destacar que, los estados imagen no se presentan en este modelo. Para el caso en el que se considera un potencial imagen, la fase diverge a medida que nos acercamos al nivel del vacío. Esto permite que la condición de 9 se satisfaga hasta infinito, generando así una serie tipo Rydberg que converge al nivel del vacío.

Considérese un caso más general donde el potencial imagen este unido a un potencial con estructura cristalina V_C . La solución para n = 0 aparece cerca del nivel de Fermi y las soluciones para $n \neq 0$ se encuentran cerca del nivel de vacío. Para estas energías, la fase del cristal ϕ_C es muy pequeña y puede tomarse como constante en el intervalo de energías de la serie de Rydberg. Despreciando la dependencia de ϕ_C de la energía e introduciendo la condición 9 en la expresión 10, se obtiene que las energías de enlace están dadas por

$$E = E_v - E_n + \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m, \tag{14}$$

$$E_n = \frac{0.85 \, eV}{(n+a)^2}, \quad n = 1, 2, 3, ...,$$

donde

$$a = \frac{1}{2}(1 - \phi_C/\pi). \tag{15}$$

El parámetro a se conoce como defecto cuántico y está relacionado con la estructura de bandas del bulto por la fase del cristal ϕ_C . En el caso límite de considerar al cristal como una barrera infinita $\phi_C = \pi$, entonces a = 0.

Los estados de superficie debidos a una rápida variación de ϕ_C se dice que son estados inducidos por el cristal, en cambio, si se deben a una rápida variación de ϕ_B se tienen estados inducidos por la barrera. Los estados inducidos por el cristal están íntimamente relacionados a las propiedades electrónicas del bulto y son conocidos como estados intrínsecos de superficie. Los estados inducidos por la barrera del vacío son llamados estados imagen.

Con el fin de entender la variación de ϕ_C con la energía y describir las energías de enlace de estados intrínsecos e imagen, Smith (1985) combinó el modelo de reflexión múltiple con el modelo de dos bandas de electrónes cuasi-libres, el cual se describe a continuación.

II.1.2 Modelo de dos bandas

En el modelo de dos bandas de electrones cuasilibres (NFE), la función de onda del electrón se expresan como

$$\psi_{\mathbf{k}}(z) = e^{i\mathbf{k}\,z}(\alpha + \beta\,e^{-i\mathbf{g}r}),\tag{16}$$

donde los coeficientes α y β satisfacen la ecuación matricial

$$\begin{pmatrix} E(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k}) & -V_g \\ -V_g & E(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k} - \mathbf{g}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0$$
(17)

donde $E^0(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2/2$ es la energía del electrón libre y V_g es el coeficiente del potencial asociado al vector de la red recíproca g. Entonces, las energías del electrón $E(\mathbf{k})$ se obtienen al anular el determinante de la ecuación 17. En el límite de la primera zona de Brillouin $\mathbf{k} = \mathbf{g}/2$ los niveles de energía son degenerados y están separados por una brecha de energía prohibida de magnitud $2|V_g|$. Dentro de la brecha las soluciones a la ecuación 17 con energías reales son posibles si $k_z = p + iq$. Estas corresponden a funciones de onda $\psi(z)$ que decaen fuera de la superficie así como dentro del bulto. Consideramos un sistema cristalino unidimensional con una constante de red d. La brecha de energía es creada por el potencial de la red $V(z) = V_g e^{igz} + cte$, de tal forma que $g = 2\pi/d$ son vectores normales a la superficie. De la ecuación 17,

$$p = g_z/2,\tag{18}$$

$$q^2/2 = (4\epsilon E_g + V_g)^{1/2} - (\epsilon + E_g),$$
(19)

$$E_g = g_z/2. (20)$$

La función de onda dentro del cristal es

$$\psi(z) = e^{qz}\cos(pz + \delta),\tag{21}$$

donde el parámetro δ se relaciona como

$$\sin 2\delta = -pq/V_q \tag{22}$$

En las mediciones experimentales generalmente aparece la llamada 'brecha invertida de Shockley'. En estas brechas de energía prohibida, la función de onda es tipo-p en el fondo de la banda y tipo-s en la parte superior. En este caso $V_g > 0$ y la fase δ varía de $-\pi/2$ en el fondo de la banda hasta 0 en el borde superior. Aplicando las condiciones de acoplamiento z = 0 entre la ecuación 16 y una función de onda para la región z > 0 de la forma

$$\psi(z) = e^{-i\kappa z} + r_C e^{i\phi_C} e^{i\kappa z}, \qquad (23)$$

se obtiene que $r_C = 1$ y que

$$\kappa \tan(\phi_C/2) = \frac{g}{2} \tan\left(\frac{\pi}{2} + \delta\right).$$
(24)

Con esto se encuentra una relación explícita entre la energía y las fases ϕ_B y ϕ_C , que permite resolver la ecuación 9 para las energías de enlace de los estados de superficie. Es importante destacar que este modelo predice la posible localización de las energías de enlace de los estados de superficie e imagen, así como la posición del plano imagen (Smith, 1985). Habiendo mostrado con estos modelos el origen de los estados de superficie e imagen, a continuación se desarrolla el modelo y la teoría en el que se basa nuestro estudio.

Capítulo III

Modelo de la Superficie

La superficie del metal estará representada por un potencial modelo unidimensional que fue propuesto por Chulkov*et al.* (1997) y que introduce efectos de la estructura cristalina. Este ha sido ampliamente utilizado en la literatura para estudiar las superficies de una gran variedad de metales como Ag (García-Lekue*et al.*, 2002, 2003; Chulkov*et al.*, 1997), Au (Chulkov*et al.*, 2001; Machado*et al.*, 2003), Cu (Borisov*et al.*, 2006; Chulkov*et al.*, 1998; Sarria*et al.*, 1999), Be (Silkin*et al.*, 1999), Ta (Zhukov*et al.*, 2004), Mo y Rh Monnich*et al.* (2006) por mencionar algunos. Se reconoce que a pesar de ser un modelo simple permite realizar cálculos realistas y a su vez conservar la física importante que participa en la dinámica de la superficie. Los resultados obtenidos aplicando el modelo han sido corroborados con datos experimentales. Este potencial se describe en la siguiente sección y será utilizado para calcular la densidad de estado base, las funciones de onda y las energías de los estados imagen.

III.1 Modelo del potencial unidimensional

En esta sección presentamos el modelo potencial unidimensional que se empleará para describir la superficie de Ag(111). La figura 4 muestra el esquema del potencial. En este modelo se considera que la densidad de carga es constante en el plano paralelo a



Figura 4: Esquema del modelo del potencial unidimensional dado por las ecuaciones 25.

la superficie (x, y) y que sólo varía en la dirección z perpendicular a la superficie. La región del bulto está representada por una función cosenoidal que produce una brecha de energía en la estructura de bandas, la amplitud de la oscilación y la posición de los nodos de esta función se escogen de acuerdo a datos experimentales o de cálculos de primeros principios de la brecha prohibida. La interfase sólido-vacío se describe con otra función coseno que reproduce la energía conocida del estado de superficie n = 1. La región del vacío se representa por un potencial imagen. El potencial unidimensional para un modelo de películas periódicas está descrito analíticamente por

$$V_{1}(z) = A_{10} + A_{1} \cos\left(\frac{2\pi}{a_{s}}z\right) \qquad z < D$$

$$V_{2}(z) = -A_{20} + A_{2} \cos\left[\beta(z-D)\right] \qquad D < z < z_{1}$$

$$V_{3}(z) = A_{3}e^{[-\alpha(z-z_{1})]} \qquad z_{1} < z < z_{im}$$

$$V_{4}(z) = \frac{\exp[-\lambda(z-z_{im})] - 1}{4(z-z_{im})} \qquad z_{im} < z.$$
(25)

donde z es el eje perpendicular a la superficie y el origen se sitúa a media distancia interplanar del primer plano atómico, D es el semiancho de la película que forma la región superficial y a_s es la distancia inter-capas. De los diez parámetros A_1 , A_{10} , A_2 , $A_{20}, A_3, \beta, z_1, \alpha, \lambda$ y z_{im} sólo cuatro son independientes. La estructura cristalina perpendicular a la superficie aparece explícitamente mediante los parámetros A_1 , A_{10} , A_2 , A_{20} , A_3 , β , y z_1 . Los parámetros A_{20} , A_3 , λ , z_1 , α y z_{im} , se determinan por las condiciones de continuidad del potencial y su derivada en todo el espacio, mientras que los parámetros restantes se escogen como parámetros ajustables. La expresión para V_1 en la primera ecuación de 25 describe el comportamiento del potencial de bulto el cual termina en la capa atómica de superficie. Los parámetros A_1 y A_{10} reproducen el ancho y la posición de la brecha de energía. En el potencial V_2 de la ecuación 25, los parámetros A_2 y β se escogen de tal manera que reproduzcan los valores experimentales o de cálculos de primeros principios de las energias de enlace de los estados de superficie s-p n=0 y n=1 en el punto $\Gamma(k_{\parallel}=0)$, respectivamente. El valor de z_1 es referido a la capa atómica de superficie, que esta dado por $z_1 = 5\pi/(4\beta)$ y $V_2(z_1) = -A_2/\sqrt{2}$. La posición del plano imagen z_{im} que da determinada con la expreseión 25 al ajustar los parámetros $A_1,\,A_{10},\,A_{20},\,{\rm y}\;\beta$ que representen la estructura de electrónica del bulto y la superficie. Las expresiones V_2 y V_3 definen la región de interfaz sólido-vacío donde el potencial cristalino se une suavemente con el potencial imagen tipo Coulombiano representado por V_4 . Para establecer la posición del nivel de Fermi también se utilizan valores experimentales o de cálculos de primeros principios de la función trabajo.

Este potencial unidimensional contiene varios ingredientes importantes que definen

la superficie que se desee representar. El modelo se puede ajustar a distintas caras cristalográficas de diferentes superficies metálicas.

III.2 Bandas de Energía

El potencial unidimensional dado por la ecuación 25 tiene simetría traslacional en la dirección paralela a la superficie, por lo que la solución general a la ecuación 1 se puede escribir en términos de sus componentes de Fourier en dos dimensiones

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{A}} \psi_k(z) e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}},\tag{26}$$

 $\operatorname{con} k \equiv k_z, y$

$$E = \varepsilon_k + \frac{1}{2} \mathbf{k}_{\parallel}^2, \tag{27}$$

donde \mathbf{k}_{\parallel} es el momento vinculado al movimiento paralelo a la superficie. En la expresión 26, \mathbf{r}_{\parallel} representa la posición paralela a la superficie y A es la constante de normalización. Las eigenfunciones $\psi_k(z)$ y los eigenvalores ε_k describen el movimiento del electrón perpendicular a la superficie y deben satisfacer una ecuación tipo Schrödinger, que en una dimensión se reduce a

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dz^2} + V(z) - E_k\right]\psi_k(z) = 0.$$
(28)

Las funciones de onda $\psi_k(z)$ se obtienen mediante el procedimiento que se precisa a continuación. Consideremos sólo una de las oscilaciones del potencial que representan el potencial iónico del cristal $V_1(z)$ en la ecuación 25, como se muestra en la figura 5. En las regiones $z < -a_s/2$ y $z > a_s/2$ el potencial es constante $V_1(z) = V_C$ y las soluciones



Figura 5: Barrera de potencial que representa una de las oscilaciones del potencial iónico. En (a) se ilustra el caso en el que la onda incide por la izquierda y en (b) por la derecha. Las flechas indican la dirección de propagación de las ondas incidente, reflejada y transmitida en cada caso.

triviales son

$$\psi_l(z) = \begin{cases} e^{iKz} + r e^{-iKz}, & z \le -a_s/2, \\ t e^{iKz}, & z \ge a_s/2, \end{cases}$$
(29)

$$\psi_r(z) = \begin{cases} t e^{-iKz}, & z \le -a_s/2, \\ e^{-iKz} + r e^{iKz}, & z \ge a_s/2. \end{cases}$$
(30)

Las funciones de onda $\psi_l(z)$ y $\psi_r(z)$ son ondas incidentes por la izquierda y la derecha, respectivamente. Las soluciones en la región interna del potencial $-a_s/2 \le z \le a_s/2$ pueden estar dadas como una combinación lineal de las soluciones linealmente independientes $\psi_l(z)$ y $\psi_r(z)$

$$\psi(z) = A \psi_l(z) + B \psi_r(z), \quad -a_s/2 \le z \le a_s/2,$$
(31)

Los coeficientes de reflexión y de transmisión, $R = |r|^2$ y $T = |t|^2$ respectivamente, describen el movimiento de un electrón a través de la barrera de potencial y cumplen con la condición $|t|^2 + |r|^2 = 1$. El vector de onda K esta relacionado con el potencial V_1 por $K = \sqrt{2m(E - V_C)/\hbar^2}$. Las amplitudes r y t se obtienen integrando numéricamente



Figura 6: Coeficientes reflexión y de transmisión $R = |r|^2$ y $T = |t|^2$ a través de la barrera de potencial como función de la energía.

la ecuación 28 con el método de Numerov a través de la barrera de potencial. En la figura 6 se puede observar el comportamiento de los coeficientes R y T como función de la energía.

Regresando al problema del potencial periódico que queremos resolver, recordando que según el teorema de Bloch, las soluciones para un potencial periódico con periodicidad a_s obedecen la ecuación

$$\Psi(z+a_s) = e^{-ika_s}\psi(z),\tag{32}$$

donde k es el vector de onda de Bloch. Aplicando esta condición a las soluciones dadas por la ecuación 31 en $z = -a_s/2$ y $z = a_s/2$ y usando el mismo procedimiento a su derivada, obtenemos (Ashcroft y Mermin, 1976)

$$\cos ka_s = \frac{t^2 - r^2}{2t} e^{iKa_s} + \frac{1}{2t} e^{-iKa_s}.$$
(33)

Las amplitudes complejas t y r pueden expresarse en términos de su magnitud y una fase δ . Si estas son sustituidas en la ecuación 33, se llega a una condición de la forma

$$\cos\left(Ka_s + \delta\right) = |t|\cos ka_s. \tag{34}$$

Además, para cada valor de la energía y vector de onda de Bloch se obtiene una relación entre los coeficientes $A \ge B$, los cuales quedan en términos de $r \ge t$

$$\frac{A}{B} = \frac{e^{iKa_s}te^{ika_s} - (1 + re^{iKa_s})}{te^{iKa_s} - e^{-ika_s}(1 + re^{iKa_s})}.$$
(35)

Las soluciones para k reales sólo se obtienen cuando $|\cos (Ka_s + \delta)/t| < 1$, las cuales describen ondas de Bloch que se propagan dentro del cristal. Los valores de k para $|\cos (Ka_s + \delta)/t| > 1$ corresponden a la región de la brecha prohibida de energía en el limite de la primera zona de Brillouin que corresponde a $g_0 = \pi/2$. Según las ecuaciones 34 y 35 tanto k como -k son soluciones válidas y tienen el mismo valor de la energía. Entonces, la solución completa al potencial cristalino es de la forma

$$\psi_C(z) = p \,\psi_k(z) + q \,\psi_{-k}(z), \tag{36}$$

donde ψ_{-k} es la solución con k_{-} y ψ_{k} con k_{+} y corresponden a la misma energía ε_{k} .

En la región cercana a la superficie se manifiesta la pérdida de simetría del sistema debido a la ruptura de la periodicidad de la red cristalina. Por lo tanto, el comportamiento de las funciones de onda en la región superficial, ya no se rigen por el teorema de Bloch. Las funciones de onda en la región del vacío, donde el potencial es cero, se pueden escribir como

$$\psi_v(z) = C \, e^{ik_0 z} + D \, e^{-ik_0 z},\tag{37}$$

donde $k_0 = \sqrt{2mE/\hbar^2}$.

Las funciones de onda completas en toda la región donde se extiende el potencial se obtienen aplicando las condiciones de acoplamiento a las ecuaciones 36, 37 y sus derivaras en la superficie, lo que nos lleva a un conjunto de ecuaciones lineales homogéneas para los coeficientes p, q, C y D.

Entonces, si el potencial V(z) se extendiera en el rango de $-\infty < z < \infty$ la función de onda de la expresión 36 es válida sólo si k es real. Sin embargo, al aplicar las condiciones de frontera a las funciones 36, 37 y sus derivadas en la superficie, podemos considerar dos casos: que k sea real o que sea compleja. Por un lado, los valores reales de k corresponden a una estructura de bandas obtenida para un cristal infinito cuyas soluciones obedecen el teorema de Bloch, el cual permite sólo ciertos valores de la energía ε_k como función de k. Por lo que los niveles de energía permitidos para un cristal infinito, ahora también lo son para un cristal semiinfinito.

Un cristal limitado por una superficie permite valores complejos de k, los cuales corresponden a energías que están ubicadas en la brecha prohibida (Davison y Stęślicka, 1992). Entonces, para un cristal semiinfinito existen niveles discretos de energía que se encuentran en un espectro dentro de la brecha prohibida del cristal pero infinito. De aquí que, la estructura de bandas de un cristal semiinfinito dá como resultado una estructura de bandas *compleja*, como se muestra en la figura 7.

Los estados situados en la brecha de energía con vector de onda imaginario describen ondas que decaen exponencialmente fuera de la superficie en la dirección del vacío y se desvanecen de forma oscilatoria dentro del bulto.



Figura 7: Estructura de bandas compleja obtenida con un potencial unidimensional, el cual será descrito en la sección III.1.

Entonces, un electrón en un estado con una energía que corresponda a uno de estos niveles discretos dentro de la brecha prohibida con vector de onda imaginario, será localizado cerca de la superficie del cristal. De aquí que son conocidos como *estados de superficie*.

La figura 8 muestra la función de onda de un estado de bulto con energía $E_b = 6$ eV, de superficie con $E_0 = -4.625$ e imagen con energía $E_1 = -0.77$. Como se puede apreciar, el estado de bulto muestra un comportamiento oscilatorio en la región del bulto y decae rápidamente en la superficie. Los estados de superficie decaen tanto dentro del sólido como fuera de la superficie. Por un lado, la magnitud máxima de la densidad de probabilidad del estado intrínseco se localiza dentro del sólido, a unos pocos angstroms de la superficie, mientras que el estado imagen presenta el máximo en la región del vacío.



Figura 8: Densidad de probabilidad de la función de onda del estado n = 0, n = 1y el estado de bulto con energía E = 6eV en Ag(111), en función de la coordenada z.

Una vez conocidas las funciones de onda, se puede obtener fácilmente la densidad electrónica del estado base, ya que es una suma sobre todos los estados ocupados del sistema hasta el nivel de Fermi. La expresión integral para la densidad electrónica del estado base esta dada por

$$n_0(z) = \frac{1}{\pi^2} \int dk (k_F^2 - k^2) \psi_k^2(z), \qquad (38)$$

donde el factor $(k_F^2 - k^2)$ viene de la integración sobre el momento paralelo (en coordenadas cartesianas correspondería a k_x y k_y) y k_F corresponde al vector de onda de Fermi. El nivel de Fermi queda determinado con la función trabajo, al fijar el nivel del vacío en $E_V = 0$. La figura 9 muestra la densidad electrónica del estado base obtenida con el modelo del potencial dado por 25 para la superficie de Ag(111).



Figura 9: Densidad electrónica en la dirección z en Ag(111) obtenida con el modelo del potencial propuesto por Chulkov et al. dado por las ecuaciones 25.

Capítulo IV

Dinámica ultra-rápida

La dinámica que gobierna la vida media de los estados electrónicos excitados se denomina dinámica ultra-rápida debido a que se lleva a cabo en escalas de tiempo del orden de femtosegundos. Existen muchos factores que participan en dicho fenómeno, entre los que está la interacción electrón-electrón. En particular, al estudiar los tiempos de vida de estos estados se deben considerar los canales de dispersión de la energía que están involucrados en el sistema. Como veremos en el presente capítulo el tiempo de vida de un electrón en un estado excitado se obtiene considerando los estados que se encuentran disponibles para el electrón y los mecanismos de absorción de energía de la superficie. La probabilidad de que el electrón deje el estado excitado inicial en el que se encuentra y se vaya a otro disponible se puede intuitivamente relacionar con la respuesta lineal del sistema a una perturbación con energía igual a la diferencia de energía de los estados involucrados. Es decir, si el sistema puede absorber la energía que cede el electrón al pasar de un estado a otro, ésta transición será muy probable y por lo tanto el tiempo de vida del electrón en el estado inicial se ve reducida. En este capítulo describiremos detalladamente está relación y plantearemos el formalismo para estudiar la dinámica ultra-rápida de los estados imagen.

En la sección IV.1 se presentan los fundamentos del formalismo de autoenergía en

la aproximación GW de teoría de muchos cuerpos para el cálculo del tiempo de vida de estados excitados. La respuesta dinámica será evaluada dentro de la aproximación de campo local (o RPA), cuyo tratamiento se discutirá en la sección IV.2.

IV.1 Formalismo de Autoenergía

En el marco de la teoría de muchos cuerpos (Mahan, 2000) el tiempo de vida τ de un electrón excitado en un estado $\psi_i(\mathbf{r})$ con vector de onda \mathbf{k} y energía $E_i > E_F$ se determina mediante la proyección de la parte imaginaria del operador de autoenergía del electrón $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_i)$ sobre el mismo estado (Hedin y Lundqvist, 1969; Echenique*et al.*, 2000),

$$\Gamma = \tau^{-1} = -2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \,\psi_i^*(\mathbf{r}) \,Im\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_i) \,\psi_i(\mathbf{r}'). \tag{39}$$

donde $\psi_i(\mathbf{r})$ y E_i son las eigenfunciones y los eigenvalores del Hamiltoniano de partícula independiente. La autoenergía nos da el cambio y el ensanchamiento de un estado debido a su interacción con el medio. Como el modelo del potencial utilizado para nuestros cálculos es invariante traslacionalmente, las funciones de onda y las energías del electrón se pueden escribir de la forma dada por las ecuaciones 26 y 27. Entonces, sustituyendo las ecuaciones 26 y 27 en 39 y aplicando la transformada de Fourier en dos dimensiones de la autoenergía, se obtiene la siguiente ecuación

$$\tau^{-1} = -2 \int dz \int dz' \,\psi_i^*(z) \,Im\Sigma(z,z';\mathbf{k}_{\parallel},E_i) \,\psi_i(z'),\tag{40}$$

donde $\psi(z)$ y E_i representan a las funciones de onda del electrón y las energías que corresponden al movimiento normal a la superficie, las cuales son obtenidas mediante el procedimiento descrito en la sección III.2.

IV.1.1 Aproximación GW

El cálculo de la autoenergía se hará en la aproximación GW (Aryasetiawan y Gunnarsson, 1998), donde G es la función de Green y W la interacción de Coulomb apantallada. En esta aproximación, se toma el primer término de la expansión en serie de potencias de la autoenergía $\Sigma(z, z'; \mathbf{k}_{\parallel}, E_i)$, la cual se escribe en términos de $W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, E_i)$. Entonces la autoenergía de un electrón en un estado $\psi_i(z)$ con energía E_i dadas por 26 y 27 se escribe como

$$\Sigma(z, z'; \mathbf{k}_{\parallel}, E_i) = \int \frac{dE}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \, i G(z, z'; \mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{q}_{\parallel}, E_i - E) \times W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, E_i), \quad (41)$$

donde E es la energía total que se integra sobre los estados desocupados accesibles con energía menor que E_i . $G(z, z'; \mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{q}_{\parallel}, E_i - E)$ es la función de Green y q_{\parallel} es el momento paralelo asociado. Para un sistema de electrones interactuantes evaluar la función de Green de manera exacta resulta muy complicado. Usualmente, se hace una expansión de $G(z, z'; \mathbf{k}_{\parallel}, E)$ por teoría de perturbaciones a orden cero. Esta se conoce como aproximación G^0W^0 , donde G^0 es la función de Green de partículas no interactuantes y W^0 indica que la interacción de Coulomb apantallada está descrita en la aproximación de campo medio. La función de Green de partículas no interactuantes está dada como

$$G^{0}(z, z'; \mathbf{k}_{\parallel} = 0, E) = \sum_{f} \frac{\psi_{f}^{*}(z')\psi_{f}(z)}{E - E_{f} \pm i\eta(E - E_{F})}.$$
(42)

Por simplicidad se estudiará el caso $k_{\parallel} = 0$ (Echenique *et al.*, 2004). Entonces, reemplazando G^0 por G en 41 tenemos que

$$\Sigma(z, z'; \mathbf{k}_{\parallel} = 0, E_i) = \sum_f \psi_f^*(z') \psi_f(z) \int \frac{dq_{\parallel}}{(2\pi)^2} W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, E_i - E_f).$$
(43)

 $E_f = \varepsilon_f + \mathbf{q}_{\parallel}^2/2m$ es la energía del estado final y ε_f corresponde a la contribución normal del movimiento. La suma de la ecuación 43 es sobre todo el conjunto de estados finales $\psi_f(z)$ con energía ε_f en $E_F \leq \varepsilon_f \leq \varepsilon_i$, donde E_F es la energía de Fermi (Chulkov*et al.*, 2001). La figura 10 muestra la superficie de Fermi de Ag(111).



Figura 10: Superficie de Fermi para Ag(111) vista del plano (k_x, k_z) .

La región que contribuye a la suma de la ecuación anterior es la región entre el volumen de la superficie de Fermi que se muestra en la figura 11 y la superficie con



Figura 11: Superficie de Fermi para Ag(111).

 $E = E_i$ del estado excitado, la cual tiene una forma similar. Entonces, la suma de la ecuación 43 se convierte en una integral de la forma

$$\Sigma(z, z'; E_i) = \int_0^{k_F} dk_z \int_{\sqrt{E_F - \varepsilon_{k_z}}}^{\sqrt{E_i - \varepsilon_{k_z}}} d\mathbf{q}_{\parallel} \psi_{k_z}^*(z) \psi_{k_z}(z') W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega), \tag{44}$$

donde $W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$ es la transformada de Fourier en dos dimensiones de la interacción de Coulomb apantallada. La ecuación integral anterior se realiza en la región entre los dos volúmenes con $E_F < E < E_i$ cuya proyección en el plano (k_x, k_z) que se muestra en la figura 12. A continuación se describe el procedimiento que se utilizó para obtener la interacción de Coulomb apantallada $W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$, indispensable para la evaluación de la expresión integral para la autoenergía dada por la ecuación 44.



Figura 12: Región de integración que contribuye a la suma de la ecuación 43. Esta corresponde a la región entre los volúmenes de la superficie de Fermi de Ag(111) y la superficie con $E = E_i$ del estado excitado n = 1 en la dirección Γ en la superficie de Ag(111).

IV.2 Respuesta lineal

En esta sección se desarrolla un procedimiento para obtener la interacción de Coulomb apantallada $W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$ dentro de la aproximación de campo medio. Para derivar $W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$ es conveniente relacionar una densidad de carga externa $n_{ext}(z, \mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$ con el potencial dinámico total $\phi(z, \mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$ inducido en el medio mediante la expresión integral

$$\phi(z, \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \int dz' W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) n_{ext}(z', \mathbf{q}_{\parallel}, \omega).$$
(45)

En esta expresión la respuesta del material se describe mediante el kernel $W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$.

Por otro lado, la respuesta de un metal al aplicar un potencial externo $\phi_{ext}(z, \mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$

se puede conocer a partir de la densidad de carga inducida en este. El potencial aplicado induce una densidad de carga en la superficie del metal, generando un potencial inducido $\phi_{ind}(z, \mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$ como respuesta al potencial externo. La densidad electrónica inducida en la superficie δn por el campo externo ϕ_{ext} puede obtenerse por medio de la expresión no local

$$\delta n(z, \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \int dz' \chi(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) \phi_{ext}(z', \mathbf{q}_{\parallel}, \omega), \qquad (46)$$

donde $\chi(z, z', \mathbf{q}_{\parallel}, E_i - E_f)$ representa la susceptibilidad que es una función de respuesta lineal de un sistema de partículas interactuantes. La evaluación de $\chi(z, z', \mathbf{q}_{\parallel}, E_i - E_f)$ corresponde a un problema de muchos cuerpos, lo cual resulta imposible de resolver de forma exacta. En el tratamiento de campo medio, la interacción entre partículas puede considerarse como un potencial efectivo o total al que está sujeto cada uno de los electrones. Esto equivale a tener un problema de partículas no interactuantes sujetas a un potencial total, equivalente al de la ecuación 45 que se puede expresar como

$$\phi_{tot} = \phi_{ext} + \phi_{ind}. \tag{47}$$

El potencial inducido ϕ_{ind} esta dado en términos de la densidad inducida por

$$\phi_{ind}(z, \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \int dz' \, K(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}) \, \delta n(z, \mathbf{q}_{\parallel}, \omega), \tag{48}$$

donde

$$K(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{2\pi}{\mathbf{q}_{\parallel}} e^{-\mathbf{q}_{\parallel}|z-z'|},\tag{49}$$

es el kernel de Coulomb. Entonces, el potencial dinámico total se puede escribir esquemáticamente en términos de los operadores integrales $\mathbf{K} \ge \chi$ como

$$\phi_{tot} = \mathbf{K}(n_{ext} + \chi \phi_{ext}) = (\mathbf{K} + \mathbf{K} \chi \mathbf{K}) n_{ext}.$$
(50)

De la ecuación 45 y 50, tenemos que

$$\mathbf{W} = \mathbf{K} + \mathbf{K}\chi\mathbf{K}.\tag{51}$$

Dentro de la aproximación RPA la densidad inducida en la superficie se puede expresar en términos de la función respuesta de partículas no interactuantes $\chi^0(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \varepsilon)$ (Eguiluz, 1985)

$$\delta n(z, \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \int dz' \chi^0(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) \phi_{tot}(z', \omega), \qquad (52)$$

donde

$$\chi^{0}(z, z', \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}'}) \frac{\psi^{*}_{\mathbf{k}}(z)\psi_{\mathbf{k}}(z')\psi_{\mathbf{k}'}(z)\psi^{*}_{\mathbf{k}'}(z')}{\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i\delta},$$
(53)

(Gross y Kohn, 1985). Introduciendo 52 y 48 en 47 logramos escribir la interacción de Coulomb apantallada en términos de $\chi^0(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \varepsilon)$

$$\mathbf{W} = (\mathbf{1} - \mathbf{K}\chi^{\mathbf{0}})^{-1}\mathbf{K}.$$
(54)

Este procedimiento es equivalente a introducir desde el inicio la expresión para la susceptibilidad de partículas interactuantes evaluada en RPA

$$\chi(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \varepsilon) = \chi^{0}(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \varepsilon) + \int dz_{1} \int dz_{2} \chi^{0}(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \varepsilon) K(z_{1} - z_{2}, \mathbf{q}_{\parallel}) \chi(z_{2}, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \varepsilon),$$
(55)

en la expresión para la interacción de Coulomb apantallada (Chulkovet al., 2001),

$$W(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = K(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}) + \int dz_1 \int dz_2 \, K(z, z_1) \chi(z_1, z_2, \mathbf{q}_{\parallel}, E_i - E_f) K(z_2, z'; \mathbf{q}_{\parallel}).$$
(56)

Con este método, se llega a una expresión equivalente para la interacción de Coulomb apantallada en función de $\chi^0(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel}, \varepsilon)$

$$W = \mathbf{K}(1 - \chi^0 \mathbf{K})^{-1}.$$
(57)

Tomando sólo la parte imaginaria de la interacción de Coulomb apantallada e introduciendo la función de Green tenemos que el tiempo de vida de estados de excitados de superficie ψ_i esta dado por

$$\tau^{-1} = -2\sum_{f} \int dz \int dz' \int \frac{d\mathbf{q}_{\parallel}}{2\pi} \,\psi_{i}^{*}(z) \,\psi_{f}^{*}(z') \,Im \,W(z,z';\mathbf{q}_{\parallel},\omega) \,\psi_{f}(z) \,\psi_{i}(z').$$
(58)

donde $\psi_f(z)$ es la función de onda de los estados desocupados disponibles.

IV.2.1 Susceptibilidad

Como vimos en la sección anterior, un ingrediente clave en la aproximación GW de un sistema de partículas no interactuantes es la función respuesta χ^0 . El cálculo de χ^0 requiere de la suma de los estados ocupados y desocupados para un electrón según la ecuación 53. Para facilitar la evaluación de la función respuesta es conveniente expresar χ^0 en términos de funciones de Green.

Las funciones de Green satisfacen una ecuación tipo Schrödinger de la forma

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \varepsilon\right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$
(59)

donde ε es un parámetro de la energía. La función $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon)$ se puede expresar en forma espectral, en términos de funciones de onda de una sóla partícula (Liebsch, 1986)

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = \sum_{k} \frac{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}')}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} \pm \imath \delta}.$$
(60)

Si consideramos el caso unidimensional, tomando en cuenta que el potencial V(z)es un modelo del potencial que cumple con invarianza traslacional en el plano paralelo a la superficie, las funciones de Green las obtenemos de la ecuación

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dz^2} + V(z) - \varepsilon\right]G(z, z', \varepsilon) = -\delta(z - z').$$
(61)

Las soluciones a la ecuación anterior se expresan como

$$G(z, z', \varepsilon) = \sum_{k} \frac{\psi_k(z)\psi_k^*(z')}{\varepsilon - \varepsilon_k \pm \imath \delta},$$
(62)

las cuales se pueden evaluar directamente de

$$G(z, z', \varepsilon) = 2 \frac{\Psi_{-}(z_{<})\Psi_{+}(z_{>})}{[\Psi_{+} - \Psi_{-}]},$$
(63)

donde $(z_{<}, z_{>}) = (z, z')$ si z < z' y $(z_{<}, z_{>}) = (z', z)$ si z' < z. Las funciones Ψ_{\pm} de la ecuación 62 son soluciones a la ecuación 59 con energía compleja $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon \pm i\delta$. Estas se obtienen utilizando un procedimiento similar al descrito en la sección III.2. El Wronskiano se obtiene de la definición usual dada por

$$[\Psi_{-},\Psi_{+}] = \Psi_{-}(z)\frac{d}{dz}\Psi_{+}(z) - \Psi_{+}(z)\frac{d}{dz}\Psi_{-}(z)$$
(64)

La susceptibilidad de un sistema de partículas no interactuantes en términos de la función de Green es

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \left[\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \, G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_{\mathbf{k}} + \omega) + \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \, G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_{\mathbf{k}} - \omega) \right]. \tag{65}$$

Aplicando la transformada de Fourier en dos dimensiones a la expresión anterior tenemos que

$$\chi^{0}(z, z', \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \int d^{2}\mathbf{r}_{\parallel} e^{-i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')_{\parallel}} \chi_{0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega).$$
(66)

Las componentes de Fourier están dadas por

$$\chi^{0}(z, z', \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \psi *_{k} (z) \psi_{k}(z') [G(z, z', \varepsilon_{+}) + G(z, z', \varepsilon_{-})],$$
(67)

donde

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_k \pm (\omega + \imath \delta - \mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{q}_{\parallel}) - \mathbf{q}_{\parallel}^2 / 2.$$
(68)

Las funciones $\psi_k(z)$ se obtienen al resolver la ecuación tipo Schödinger con el potencial unidimensional. Entonces, si escribimos la función respuesta en forma integral haciendo la suma sobre k_y analíticamente

$$\chi_0(z, z', q_{\parallel}, \omega) = \frac{2}{\pi^3} \int_0^{k_F} dk \int_{-(k_F^2 - k^2)^{1/2}}^{(k_F^2 - k^2)^{1/2}} dk_{\parallel} (k_F^2 - k^2 - k_{\parallel}^2)^{1/2} \psi *_k (z) \psi_k(z') \\ \times [G(z, z', \varepsilon_+) + G(z, z', \varepsilon_-)].$$

Las funciones $G(z, z', \varepsilon_+)$ y $G(z, z', \varepsilon_-)$ se calculan integrando numéricamente la ecuación 61 con el método de Numerov (Press*et al.*, 1986), considerando energías complejas y soluciones asintóticas para $z \to \infty$ y otra para $z \to \infty$, lejos de la superficie con un procedimiento semejante al descrito en la sección III.2.

En el siguiente capítulo presentaremos los resultados obtenidos aplicando los procedimientos descritos anteriormente.

(69)

Capítulo V

Resultados

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos de implementar el modelo y el formalismo descritos en los capítulos anteriores a la superficie de Ag(111). Se implementó un programa computacional compuesto por varios módulos. Cada módulo independiente tiene una función específica y puede ser reemplazado por otros más eficientes sin modificar sustancialmente a los demás.

V.1 Funciones de onda de estados imagen

El primer módulo de nuestro programa computacional permite calcular la densidad electrónica del estado base. Esto se logró resolviendo la ecuación integral para la densidad electrónica dada por la ecuación 38. En la figura 13 se muestran las sumas parciales acumulativas de estados bajo el nivel de Fermi hasta llegar a la densidad electrónica total. Se puede apreciar que la densidad muestra un comportamiento oscilatorio en la región del sólido, lo cual se debe a la estructura cristalina del metal. Sin embargo, al acercarse a la superficie la densidad electrónica decae, hasta desvanecerse en la región del vacío.

Posteriormente, se calcularon las funciones de onda de los estados de superficie e imagen, resolviendo el Hamiltoniano dado por la expresión 28 con el potencial unidi-



Figura 13: Densidad electrónica de estados ocupados hasta el nivel de Fermi en la dirección z para la superficie Ag(111) obtenida con el potencial unidimensional dado por las ecuaciones 25.

mensional, utilizando el procedimiento descrito en la sección III.2. Como resultado de esta primera etápa del cálculo, se reprodujeron las funciones de onda de los estados intrínseco n = 0 y el estado imagen n = 1 en la dirección Γ , presentando un comportamiento similar a lo reportado en la literatura (Chulkov*et al.*, 1997, 1999). El máximo de la densidad de probabilidad del estado intrínseco de superficie n = 0 con energía E = -0.05 se localiza dentro del cristal, en la última capa atómica a unos pocos angstroms de la superficie, mientras que el máximo la densidad de probabilidad del estado imagen n = 1 con energía $E_1 = -0.77eV$, tomada con respecto a E_V , se localiza en la región del vacío, a unos cuantos angstroms fuera de la superficie, como se observa claramente en la figura 14. La figura 15 muestra la densidad de probabilidad de los estados imagen n = 1, n = 2, n = 3 y n = 4, con energías $E_1 = -0.77, E_2 = -0.22$,



Figura 14: Densidad de probabilidad del estado intrínseco n = 0 y el estado imagen n = 1 en la dirección z de la superficie Ag(111) obtenida con el modelo del potencial unidimensional.

 $E_3 = -0.095$ y $E_4 = -0.053$ en la superficie de Ag(111) en el punto Γ .



Figura 15: Densidad de probabilidad para los estados imagen n = 1, 2, 3, 4 para la superficie Ag(111) obtenida con el modelo del potencial unidimensional.

V.2 Dinámica de la superficie

Una pieza indispensable para el estudio de la dinámica de las excitaciones electrónicas es la interacción de Coulomb apantallada, que nos da información de los procesos que ocurren en la superficie. En la aproximación de campo local la interacción de Coulomb apantallada W se puede escribir en términos de la función respuesta según la ecuación 56. Una forma de calcular la susceptibilidad es expresarla en términos de la función respuesta de partículas no interactuantes χ_0 , que a su vez se puede escribir en términos de una función de Green $G(z, z', \varepsilon)$.

La función de Green se obtienen resolviendo directamente una ecuación diferencial de segundo orden y utilizando las soluciones como lo indica la expresión 63. Las



Figura 16: Módulo cuadrado de las funciones Ψ_- y Ψ_+ . En esta figura se puede apreciar como Ψ_- decae en el vacío y Ψ_+ dentro del metal.

funciones Ψ_{\pm} son solución a la ecuación 28 con energías complejas ε , la cual se integra numéricamente con el método de Numerov, según el procedimiento descrito en la sección IV.2.1. La integración de Ψ_{+} se empieza en la región del vacío hacia dentro del cristal, mientras que para Ψ_{-} la integral se inicia dentro del cristal hasta llegar a la región del vacío. Con esto se busca que la solución Ψ_{-} sea regular dentro del metal, mientras que Ψ_{+} sea regular en la región del vacío. Esto es, se requiere que Ψ_{-} sea una función que decaiga o se propague fuera de la superficie y que Ψ_{+} decaiga dentro del metal. El comportamiento de las funciones Ψ_{\pm} para la energía E = 10.0 eV se muestra en la figura 16, donde se puede observar la rápida convergencia de Ψ_{-} en el vacío y la rápida divergencia exponencial en la dirección del cristal, mientras que Ψ_{+} tiene un comportamiento similar, pero en sentido opuesto.

Una vez obtenidas las funciones Ψ_{\pm} se construye la función de Green. El Wronskiano que aparece en la ecuación 63, se evalúa introduciendo las funciones Ψ_{\pm} en la expresión 64. Las figuras 17 y 18 muestran la parte real e imaginaria de la función de Green, respectivamente. Se observa que G(z, z') presenta la simetría esperada con respecto a z y z', además de una estructura principal a lo largo de z = z'. Esto es consistente con una respuesta mayor a lo largo de z = z' y un radio de apantallamiento finito. En la gráfica de G(z, z', E), también se ve claramente el efecto de la estructura cristalina sobre la función de Green.

Como lo dicta la expresión integral 69, la función respuesta de partículas no interactuantes $\chi_0(z, z', \omega)$ se obtiene integrando $G(z, z', \varepsilon)$ junto con las funciones de onda $\psi_k(z)$. Los metales tienen la propiedad de blindar las excitaciones, por lo que es de



Figura 17: Gráfica de la parte real de la función de Green G(z, z').



Figura 18: Gráfica de la parte imaginaria de la función de Green $G(z, z', \varepsilon)$.

esperarse que la susceptibilidad presente una estructura principal cerca de la superficie, como es evidente en la figura 19 y 20. Resolviendo numéricamente la ecuación



Figura 19: Parte real de la función respuesta de partículas no interactuantes $\chi_0(z, z', \omega)$ como función de z y z'.



Figura 20: Parte imaginaria de la función respuesta de partículas no interactuantes $\chi_0(z, z', \omega)$ como función de z y z'.



Figura 21: Gráfica de la parte imaginaria de la interacción de Coulomb apantallada $Im\,W(z,z',q_{\parallel}).$

matricial 54, con la función respuesta de partículas no interactuantes calculada anteriormente se obtuvo $W(z, z', q_{\parallel}, \omega)$. La parte imaginaria de la interación de Coulomb apantallada se relaciona con la probabilidad de excitación de un par electrón-hueco en el sólido (Machado*et al.*, 2003). En la figura 21 se muestra la gráfica de $Im W(z, z', q_{\parallel}, \omega)$ en función de z y z'. Recordando que la superficie del metal se encuentra en z = 0, podemos apreciar que la estructura principal de $Im W(z, z', q_{\parallel}, \omega)$ está en la superficie, cuando z = z'. Esto implica que, una carga externa en z' = 0 genera un campo total máximo con su principal efecto, también, en z = 0. La figura 22 muestra la gráfica



Figura 22: Parte imaginaria de la interacción de Coulomb apantallada $ImW(z, z', q_{\parallel}, \omega)$ para $q_{\parallel} = 0.64 \ a_0^{-1}$ y $\omega = -9.19$ eV fijos y diferentes posiciones de z'.

de la parte imaginaria de la interacción de Coulomb apantallada en la vecindad de la superficie de Ag(111) como función de z, para valores fijos de $q_{\parallel} = 0.64a_0^{-1}$ y $\omega = -9.19$ eV en z'. En la parte superior de la gráfica, z' esta fija fuera de la superficie, cerca de la posición de la magnitud máxima de la densidad de probabilidad del estado imagen n = 1. En la siguiente, z' está fija en la orilla del cristal, cerca del valor máximo de la densidad de probabilidad estado intrínseco de superficie n = 0. Se puede apreciar que la $ImW(z, z', q_{\parallel}, \omega)$ es notablemente más grande en la superficie que dentro del bulto. En la parte inferior de la gráfica, z' está fija a varias capas atómicas dentro del bulto. En todos los casos anteriores es evidente que $ImW(z, z', q_{\parallel}, \omega)$ oscila en la región del bulto y decae rápidamente en la región del vacío. Las magnitudes máximas de $ImW(z, z', q_{\parallel}, \omega)$ se exhiben en la región de la superficie $z \sim 0$ más que en z = z', y pueden llegar a ser hasta tres veces mayores que su magnitud en el bulto.

V.3 Dinámica Ultra-rápida

Una vez evaluada $ImW(z, z', q_{\parallel}, \omega)$, el siguiente paso es conocer la parte imaginaria de la autoenergía. Integrando numéricamente las funciones de onda $\psi(z)$ y $ImW(z, z', q_{\parallel}, \omega)$ como indica la ecuación 41, se determinó la autoenergía. La parte imaginaria de la autoenergía nos da información de todas las contribuciones a la relajación de un estado excitado, donde un electrón con energía inicial E, decae perdiendo una energía $E - E_i$ y transfiriendo un momento q_{\parallel} . De la ecuación 44 podemos observar que la probabilidad de que ocurran estos procesos esta determinada por la interacción de Coulomb apantallada $W(z, z', q_{\parallel}, \omega)$. La figura 23 muestra la parte imaginaria de la autoenergía $Im\Sigma(z, z', k_{\parallel}, E_i)$ del estado imagen n = 1 en la superficie de Ag(111) en el punto Γ . La figura 24 ilustra el comportamiento de $Im\Sigma(z, z', k_{\parallel}, E_i)$ como función de z para valores fijos de z'. En la parte superior de la gráfica, z' se localiza en la región del vacío, la del centro corresponde al valor de z' en la región de la superficie y la última en la región del cristal. En la figura se puede ver claramente la no localidad de $Im \Sigma(z, z', k_{\parallel}, E_i)$ y la fuerte dependencia de las coordenada z y z'.

Ya que se tiene la autoenergía se puede utilizar la ecuación 40 para obterner el inverso del tiempo de vida del estado excitado. Sin embargo, existen factores que no se consideraron, como lo es la interacción electrón-fonón, que pueden contribuir apreciablemente a la vida media en un sistema real.



Figura 23: Parte imaginaria de la autoenergía $Im\,\Sigma(z,z',k_{\parallel},E_i)$ en función de z y z'.



Figura 24: Gráfica de la parte imaginaria de la autoenergía para diferentes posiciones de z'.

Capítulo VI

Conclusiones

Hemos empleado un modelo del potencial con estructura cristalina unidimensional con parámetros ajustables con el que se reproducen adecuadamente algunas propiedades conocidas de la superficie estudiada. El modelo potencial empleado permitió obtener el estado base del material que incluye la densidad electrónica, los estados ocupados y la estructura electrónica. La respuesta del material la hemos obtenido a partir del estado base y las expresiones conocidas para la respuesta lineal de un sistema de partículas no interactuantes empleando teoría de campo medio o RPA. A partir de la descripción de la respuesta del material hemos considerado todos los canales de absorción de energía del sistema con el fin de obtener el tiempo de vida del estado imagen de la superficie en Ag(111) en la dirección Γ .

El tiempo de vida de los estados imagen en una superficie de Ag es del orden de femtosegundos y es finito debido a la gran cantidad de mecanismos de relajación y amortiguamiento para un electrón que existen en el metal. Los mecanismos estudiados en este trabajo representan únicamente la absorción de la energía del electrón en el estado imagen por los procesos dinámicos que tienen lugar dentro del metal debido a la interacción electrón-electrón. En la realidad otros procesos tales como la interacción con la red (fonones) también contribuyen al tiempo de vida de los estados excitados del material y tendría que hacerse una combinación de ambos efectos para poder comparar el tiempo de vida calculado con el obtenido experimentalmente.

Un estudio como el que hemos llevado a cabo nos muestra la viabilidad de la aplicación de un modelo del potencial unidimensional en el estudio de las propiedades dinámicas de las superficies, caso en el que los estudios de primeros principios pueden resultar excesivamente costosos. La obtención de las funciones respuesta de la superficie para el potencial unidimensional permite en principio utilizarlas para estudiar otras aplicaciones.

Referencias

- Aryasetiawan F. y Gunnarsson O. 1998. The GW method. Rep. Prog. Phys. 61(3): 237–312.
- Ashcroft N. W. y Mermin D. N. 1976. *Solid State Physics*. Thomson Learning. Toronto. pp. 826.
- Bisio F., Nývlt M., Franta J., Petek H. y Kirshner J. 2006. Mechanisms of high-order perturbative photoemission from Cu(001). Phys. Rev. Lett. 96(8): 1–4.
- Borisov A. G., Chulkov E. V. y Echenique P. M. 2006. Lifetimes of the image-state resonances at metal surfaces. Phys. Rev. B. 73(7): 073402.
- Born M. y Oppenheimer J. R. 1927. Zur quantentheorie der molekeln. Ann. Physik. 84(20): 457–484.
- Chulkov E. V., Borisov A. G., Gauyacq J. P., Sánchez-Portal D., Silkin V. M., ZhukovV. P. y Echenique P. M. 2006. Electronic excitations in metals and at metal surfaces.Chem. Rev. 106(10): 4160–4206.
- Chulkov E. V., Machado M. y Silkin V. M. 2001. Inverse lifetime of the surface and image states on Au(111). Vacuum. 61(4): 95–100.

- Chulkov E. V., Sarría I., Silkin V. M., Pitarke J. M. y Echenique P. M. 1998. Lifetimes of image-potential states on copper surfaces. Phys. Rev. Lett. 80(22): 4947–4950.
- Chulkov E. V., Silkin V. M. y Echenique P. 1997. Image potential states on lithium, copper and silver surfaces. Surf. Sci. 391(4): L1217–L1223.
- Chulkov E. V., Silkin V. M. y Echenique P. 1999. Image potential states on metal surfaces: binding energy and wave functions. Surf. Sci. 437(4): 330–352.
- Cole M. W. y Cohen M. H. 1969. Image-potential-induced surface bands in insulators. Phys. Rev. Lett. 23(21): 1238–1241.
- Crampin S. 2006. Influence of the tip of the scanning tunneling microscope on surface electron lifetimes. Surf. Sci. 600(18): 4280–4284.
- Davison S. G. y Stęślicka M. 1992. Basic Theory of Surface States, vol. 6 of Frontiers in Physics. Oxford Science Publications, 2nd ed. New York, U.S.A. pp. 223.
- Dose V., Altmann W., Goldmann A., Kolac U. y Rogozik J. 1984. Image-potential states observed by inverse photoemission. Phys. Rev. Lett. 52(21): 1919–1921.
- Echenique P. M., Berndt R., Chulkov E. V., Fauster T., Goldmann A. y Hofer U. 2004.Decay of electronic excitations at metal surfaces. Surf. Sci. Rep. 52(7): 219–317.
- Echenique P. M. y Pendry J. B. 1978. The existence and detection of rydberg states at surfaces. J. Phys. C: Solid State Physics. 11(10): 2065–2075.

- Echenique P. M., Pitarke J. M., Chulkov E. V. y Rubio A. 2000. Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals. Chem. Phys. 251(1): 1–35.
- Eguiluz A. G. 1985. Self-consistent static-density-response function of a metal surface in density-functional theory. Phys. Rev. B. 31(6): 3303–3314.
- Fauster T. y Steinmann W. 1995. Two-photon photoemission spectroscopy of image states. En P. Halevi (Ed.) Photonic Probes of Surfaces. Elsevier, Amsterdam. pp. 347–411.
- Fauster T. y Weinelt M. 2001. Time-resolved photoemission from image-potential states. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 114(4): 269–275.
- Fauster T., Weinelt M. y H¶fer U. 2007. Quasi-elastic scattering of electrons in image-potential states. P. Surf. Sci. 82(4): 224–243.
- Fetter A. L. y Wallecka J. D. 2003. Quantum Theory of Many-Particle Systems, vol. 6 of Frontiers in Physics. Dover Publications, 2nd ed. New York, U.S.A. pp. 617.
- Frischkorn C. y Wolf M. 2006. Femtochemistry at metal surfaces: Nonadiabatic reaction dynamics. Chem. Rev. 106: 4207–4233.
- García-Lekue A., Pitarke J. M., Chulkov E. V., Liebsch A. y Echenique P. M. 2002.Role of surface plasmons in the decay of image-potential states on silver surfaces.Phys. Rev. Lett. 89(9): 096401.
- García-Lekue A., Pitarke J. M., Chulkov E. V., Liebsch A. y Echenique P. M. 2003.

Role of occupied d bands in the dynamics of excited electrons and holes in Ag. Phys. Rev. B. 68(4): 045103.

- Giesen K., Hage F., Himpsel F. J., Riess H. J. y Steinmann W. 1985. Two-photon photoemission via image-potential states. Phys. Rev. Lett. 55(3): 300–303.
- Giesen K., Hage F., Himpsel F. J., Riess H. J. y Steinmann W. 1986. Hydrogenic image-potential states: A critical examination. Phys. Rev. B. 33(8): 5241–5244.
- Giesen K., Hage F., Himpsel F. J., Riess H. J. y Steinmann W. 1987. Binding energy of image-potential states: Dependence on crystal structure and material. Phys. Rev. B. 35(3): 971–974.
- Gross E. K. U. y Kohn W. 1985. Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. Phys. Rev. Lett. 55(26): 2850–2852.
- Hedin L. y Lundqvist S. 1969. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids. En F. Seitz, D. Turnbull, y H. Ehrenreich (Eds.) Solid State Physics, vol. 23. Academic Press, New York. pp. 1.
- Hotzel A. 2007. Electron dynamics of image potential states in weakly bound adsorbate layers: A short review. Prog. Surf. Sci. 82: 336–354.
- Keyling R., Schone W. y Kliewer W. 2002. Lifetime of surface states in optically excited Al, Cu, and Ag. Chem. Phys. Lett. 354(5): 376–381.
- Kröger J., Becker M., Jensen H., Hofe T. v., Néel N., L. L., Berndt R., Crampin S.,

Pehlke E., Corriol C., Silkin V. M., Sánchez-Portal D., Arnau A., Chulkov E. V., y Echenique P. M. 2007. Dynamics of surface-localised electronic excitations studied with the scanning tunnelling microscope. Prog. Surf. Sci. 82: 293–312.

- Liebsch A. 1986. Density functional approach to the dynamic response at metal surfaces: van der waals reference plane position and excitation of electron-hole pairs. J. Phys. C: Solid State Phys. 19(25): 5025–5047.
- Lugovskoy A. V. y Bray I. 2001. Electron-electron scattering rate in thin metal films. Phys. Rev. B. 65(4): 045405.
- Machado M., Eiguren A., Chulkov E. V. y Echenique P. M. 2003. Surface state quasiparticle dynamics at metal surfaces. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 129(3): 87–96.
- Mahan G. D. 2000. Many-Particle Physics. Kluwer Academic. New York. pp. 785.
- McRae E. G. 1979. Electronic surface resonances of crystals. Rev. Mod. Phys. 51(3): 541–568.
- McRae E. G. y Kane M. L. 1981. Calculation on the effect of the surface potential barrier in leed. Surf. Sci. 108(3): 435–445.
- Memmel N. 1998. Monitoring and modifying properties of metal surfaces by electronic surface states. Surf. Sci. Rep. 32(71): 93–163.

- Memmel N. y Bertel E. 1995. Role of surface states for the epitaxial growth on metal surfaces. Phys. Rev. Lett. 75(3): 485–488.
- Monnich A., Lange J., Bauer M., Aeschlimann M., Nechaev I. A., Zhukov V. P., Echenique P. M. y Chulkov E. V. 2006. Experimental time-resolved photoemission and ab initio study of lifetimes of excited electrons in Mo and Rh. Phys. Rev. B. 74(3): 035102.
- Nienhaus H. 2002. Electronic excitation by chemical reactions on metal surfaces. Surf. Sci. 45(3): 1–78.
- Pendry J. B. y Gurman S. J. 1975. Theory of surface states: General criteria for their existence. Surf. Sci. 49(449): 87–89.
- Petek H., Weida M. J., Nagano H. y Ogawa S. 2000. Real-Time Observation of Adsorbate Atom Motion Above a Metal Surface. Science. 288(5470): 1402–1404.
- Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A. y Vetterling W. T. 1986. Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press. New York. pp. 817.
- Sarria I., Osma J., Chulkov E. V., Pitarke J. M. y Echenique P. M. 1999. Self-energy of image states on copper surfaces. Phys. Rev. B. 60(16): 11795–11803.
- Shockley W. 1939. On the surface states associated with a periodic potential. Phys. Rev. 56(4): 317–323.

- Shtkin V. B. 1970. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 58(936): 1748; [Sov. Phys. JETP, 31 (1970), 936.].
- Silkin V. M., Chulkov E. V. y Echenique P. M. 1999. Unusual dispersion of image potential states on the Be(1010) surface. Phys. Rev. B. 60(11): 7820–7823.
- Smith N. V. 1985. Phase analysis of image states and surface states associeted with nearly-free-electron band gaps. Phys. Rev. B. 32(449): 3549.
- Straub D. y Himpsel F. J. 1984. Identification of image-potential surface states on metals. Phys. Rev. Lett. 52(21): 1922–1924.
- Tamm I. 1932. Über eine mögliche art der elektronenbindung an kristalloberflächen. Physik. Zeits. Sowjetunion. 1(4): 733–736.
- Ueba H. y Gumhalter B. 2007. Theory of two-photon photoemission spectroscopy of surfaces. Prog. Surf. Sci. 82(4-6): 193–223.
- Varsano D., Marques M. y Rubio A. 2004. Time and energy-resolved two photon photoemission of the Cu(100) and Cu(111) metal surface. Comp. Mat. Sci. 30: 110–115.
- Wodtke A. M., Matsiev D. y Auerbach D. J. 2008. Energy transfer and chemical dynamics at solid surfaces: The special role of charge transfer. Prog. Surf. Sci. 83(3): 167–214.
- Wolf M. y Ertl G. 2000. Electron dynamics at surfaces. Science. 288(4): 1352.

- Zewail A. H. 2000. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (nobel lecture)13. Angewandte Chemie International Edition. 39(15): 2586–2631.
- Zhu X.-Y. 2004. Charge transport at metal-molecule interfaces: A spectroscopic view.
 J. Phys. Chem. B. 108(26): 8778–8793.
- Zhukov V. P., Andreyev O., Hoffmann D., Bauer M., Aeschlimann M., Chulkov E. V. y Echenique P. M. 2004. Lifetimes of excited electrons in ta: Experimental time-resolved photoemission data and first-principles GW + T theory. Phys. Rev. B. 70(23): 233106.