

FORMACIÓN DE H⁻ EN COLISIONES DE H SOBRE UNA SUPERFICIE DE LiF

E. A. García¹, P. G. Bolcatto², M. C. G. Passeggi^{1,3} y E. C. Goldberg^{1,3*}

¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC, CONICET-UNL), Guemes 3450, cc91, 3000 Santa Fe, Argentina.

²Facultad de Formación Docente en Ciencias y Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, 9 de Julio 2655, 3000 Santa Fe, Argentina.

³Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, cc91, 3000 Santa Fe, Argentina.
E-mail: egold@intec.unl.edu.ar

La espectroscopia de iones de bajas energías aplicada al estudio de superficies iónicas muestra que existe una importante fracción de iones negativos como resultado de la colisión. Además, para experimentos en los que el ángulo de incidencia del proyectil es prácticamente normal a la superficie, se ha observado que la fracción de iones negativos es notablemente mayor cuando el átomo blanco es el alcalino en comparación con la dispersión frente al alógeno. Surge así la necesidad de brindar una argumentación que permita explicar este resultado experimental. En particular elegimos como objeto de estudio la colisión de átomos neutros de H sobre LiF. La superficie fue modelizada en dos formas diferentes: como una de cadena lineal y considerándola como un cluster. En ambos casos hemos completado la red iónica con una distribución de cargas puntuales a fin de considerar correctamente el potencial de Madelung. La probabilidad de carga del proyectil se obtuvo mediante un cálculo Hartree-Fock dependiente del tiempo usando técnicas de funciones de Green para procesos irreversibles. Los resultados teóricos, que están de acuerdo con la evidencia experimental, permiten caracterizar de que manera los átomos más cercanos al átomo blanco juegan un rol fundamental para aumentar la probabilidad de formación de iones negativos cuando la colisión es sobre el ión alcalino.

The negative ion formation for large angle hydrogen scattering by a LiF surface is studied within a time dependent Hartree-Fock approximation. The effect of the Madelung potential on the projectile energy level shift is modeled by including the point charge field of the LiF surface in the calculation of the interaction Hamiltonian parameters. Comparisons between results obtained by a linear chain of atoms model and a description of the solid target based on a cluster approach, allow to infer the effects of the local environment on the charge exchange process. In parallel with the experimental evidence, it is found that H⁻ formation is enhanced in the hydrogen scattering by the alkali ions Li⁺ when the F⁻ ions nearest neighbors are included.

I. MOTIVACIÓN

La caracterización de cristales iónicos a partir de espectroscopia de iones de baja energía (menores a 1 keV) indica que existe una importante fracción de iones negativamente cargados como resultado de la colisión de proyectiles neutros o positivos sobre dichas superficies.^{1,2} Uno de los mecanismos comunmente esgrimido para explicar la formación de iones negativos en general es el de una transferencia de carga resonante entre estados ocupados del sólido y el nivel de afinidad del proyectil. Sin embargo este argumento no es aplicable en el caso de superficies iónicas ya que el nivel de afinidad de los proyectiles utilizados generalmente está muy separado energéticamente de la banda de estados ocupados de los aisladores iónicos. Una argumentación alternativa, o mejor dicho, una adaptación de la idea anterior al caso de superficies iónicas, sugiere la posibilidad de un fuerte corrimiento del nivel de afinidad del proyectil hacia energías menores causado por el potencial electrostático (potencial de Madelung) característico de estos cristales.³ Sin embargo, aún bajo esta hipótesis, la caracterización del proceso de transferencia de carga a partir de este mecanismo resulta al menos incompleta ya que existen

experimentos de colisiones con ángulo de incidencia prácticamente normal a la superficie² (lo cual permite discriminar que tipo de átomo es el blanco) que nos indican que existe una fracción de iones negativos notablemente mayor en el caso de impactar sobre el ión alcalino (positivo) respecto del ión alógeno (negativo). Obviamente surge entonces la necesidad de encontrar una sólida fundamentación física que permita comprender, incluso desde un punto de vista cualitativo, los mecanismos de transferencia de carga presentes en la formación de iones negativos en colisiones sobre superficies iónicas. Este es el objetivo principal del trabajo y para alcanzarlo estudiamos la colisión de H neutro sobre una superficie de LiF. La elección de un proyectil neutro en lugar de uno cargado se debe a que en este último caso converjen con mayor importancia en el proceso de transferencia de carga otros mecanismos como por ejemplo la excitación de electrones del sólido. Además, existe evidencia experimental⁴ -reforzada por cálculos propios⁵ - que indica la existencia de una alta neutralización del ión positivo en el proceso de colisión. Naturalmente, la caracterización completa de los mecanismos involucrados en la espectroscopia de iones

* Autor a quien se debe dirigir la correspondencia

requiere del análisis de todas las posibilidades y serán motivo de estudios posteriores.

II. TEORÍA

La interacción entre el proyectil y la superficie se describe utilizando un Hamiltoniano tipo Anderson con parámetros dependientes del tiempo.

$$\hat{H}(t) = \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} \hat{n}_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \left[E_{\alpha}(t) + U(t) \langle \hat{n}_{\alpha-\sigma} \rangle \right] \hat{r}_{\alpha\sigma} + \sum_{k\sigma} V_{\alpha k} c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + c.c. \quad (1)$$

Aquí el primer término corresponde al sólido con superficie, el segundo al proyectil [donde se tiene en cuenta la repulsión coulombiana en el sitio $U(t)$] y el tercero es el término de acoplamiento. Cada una de estas contribuciones es considerada del siguiente modo:

Proyectil

La dependencia temporal de los parámetros $E_{\alpha}(t)$ y $U(t)$ surge de realizar en primera instancia un cálculo adiabático en aproximación Hartree-Fock⁶ en el cual se evalúan estas magnitudes para distintas distancias de acercamiento a la superficie para luego asociar una trayectoria clásica al movimiento del proyectil $R=R(t)$. El cálculo adiabático contempla correctamente todos los efectos de ortogonalización entre el estado del proyectil y los del sólido, así como también la interacción con los núcleos y electrones del sustrato.

Sustrato

El sustrato será modelizado de dos maneras diferentes con el propósito de obtener información acerca de los efectos que el entorno local del átomo blanco tiene sobre la probabilidad de formación de iones en colisiones normales a la superficie. Una manera es suponer al sólido como una cadena lineal (figura 1).

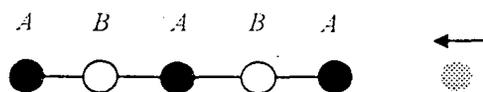


Figura 1: Cadena lineal AB. Alternativamente el átomo terminal tipo A puede ser Li ó F según se quiera estudiar la colisión frente a un átomo alcalino o un alógeno.

En esta situación los estados del sustrato son calculados a partir de la resolución (analítica) de la cadena lineal tipo AB considerando estados 2s para el Li y 2p para el F. La estructura electrónica se completa con los estados internos 2s del F y 1s del Li. En la figura 2 se muestra el esquema de energías correspondiente a esta situación.

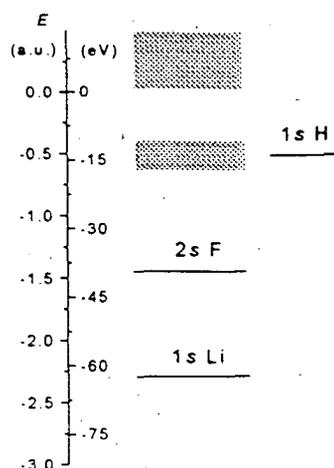


Figura 2: Esquema de las energías correspondientes al LiF en comparación con la energía asintótica del estado 1s del H.

Otra alternativa es modelizar el sustrato como un cluster del tipo $(A_nB)^{4\pm}$. Al igual que en el ejemplo de la cadena lineal, el átomo central puede ser tanto el alcalino o el alógeno dependiendo del tipo de colisión que se desee estudiar.

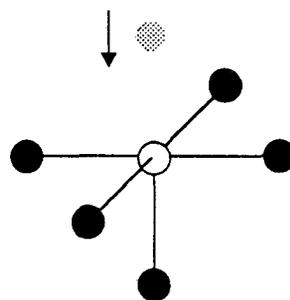


Figura 3: Cluster tipo $(A_nB)^{4\pm}$. El átomo central puede ser Li o F dependiendo del tipo de colisión estudiada.

La estructura electrónica del cluster está descrita por sus respectivos orbitales moleculares (OM). En el caso de $(Li_5F)^{4+}$ los OM relevantes (es decir aquellos que tienen un acoplamiento apreciable con el estado del proyectil en la zona próxima a la colisión) son seis, cuatro ocupados y dos desocupados. Por otra parte, el cluster $(F_5Li)^{4-}$ también presenta seis OM activos, pero en este caso cinco de ellos están ocupados y sólo uno desocupado. En la Tabla 1 se presenta una descripción cualitativa de cuales son los orbitales atómicos que tienen mayor peso relativo en cada uno de los OM activos.

TABLA 1: INDICACIÓN CUALITATIVA DEL CARÁCTER DE LOS ORBITALES MOLECULARES CORRESPONDIENTES A LOS DOS TIPOS DE CLUSTERS CONSIDERADOS. EN EL CASO DE OM CONFORMADO MAYORITARIAMENTE POR MÁS DE UN ORBITAL ATÓMICO, EL INDICADO EN PRIMER LUGAR ES EL PREDOMINANTE. LA ACLARACIÓN ENTRE PARÉNTESIS DISTINGUE ENTRE LOS CINCO ÁTOMOS DEL MISMO TIPO EN EL CLUSTER, (//) SE REFIERE AL ÁTOMO UBICADO DEBAJO DEL ÁTOMO CENTRAL Y (±) A LOS CUATRO ÁTOMOS QUE DEFINEN EL PLANO PERPENDICULAR A LA TRAYECTORIA DEL PROYECTIL

	(Li ₅ F) ⁴⁺ Orbital atómico predominante	Ocupación	(F ₅ Li) ⁴⁺ Orbital atómico predominante	Ocupación
Φ ₁	Li 1s (±)	Sí	Li 1s	Sí
Φ ₂	Li 1s (//)	Sí	F 2s (//) + F 2s (±)	Sí
Φ ₃	F 2s	Sí	F 2s (±) + F 2s (//)	Sí
Φ ₄	F 2p _z + Li 2s (//)	Sí	F 2p _z (//) + Li 2s + F 2p _{xy} + F 2p _z (±)	Sí
Φ ₅	Li 2s (±) + F 2s	No	F 2p _z (//) + F 2p _{xy}	Sí
Φ ₆	Li 2s (//) + Li 2s (±) + F 2p _z	No	Li 2s + F 2p _{xy} + F 2s (±) + F 2p _z (//)	No

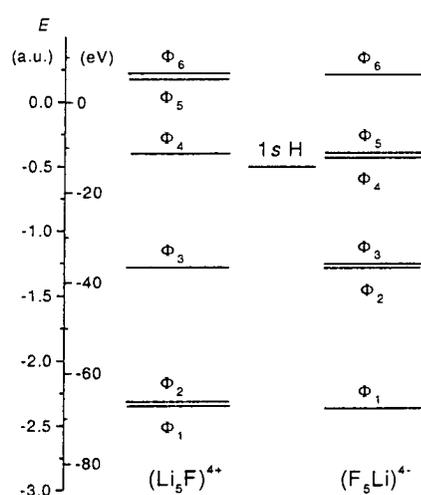


Figura 4: Esquema de las energías correspondientes a los OM de los clusters (Li₅F)⁴⁺ y (F₅Li)⁴⁺ e *n* comparación con la energía asintótica del estado 1s del H.

Acoplamientos

El parámetro que define el acoplamiento entre los estados del proyectil y el sólido es $V_{\alpha\beta}$. Cuando la superficie se modeliza con una cadena lineal, dicho parámetro se aproxima considerando sólo la interacción con el átomo terminal de la cadena, incluyendo en la misma los acoplamientos con los estados de definen la banda y también con los estados internos del sólido. La incorporación de estos últimos (cualquiera sea la modelización de la superficie) es muy importante ya que son los que posibilitan la formación de estados cuasi-moleculares con el estado del proyectil y favorecer de este modo, mecanismos de transferencia de carga entre la banda y los (transitorios) niveles antiligantes formados en el momento de la colisión. Por otra parte, cuando la superficie se asocia con un cluster, la estructura electrónica de la misma se discretiza ya que se reduce a la base de orbitales moleculares que diagonaliza la pseudo-molécula y la interacción con el proyectil puede visualizarse como la que ocurre en un dímero.⁶ De todos

modos, para el cálculo dinámico solamente es necesario considerar los OM que presentan un acoplamiento fuerte con el estado del proyectil en la zona de la colisión (ver Tabla 1).

Probabilidades de carga del proyectil

El cálculo dinámico de transferencia de carga es resuelto utilizando un formalismo de funciones de Green dependientes del tiempo.⁷ El número de ocupación asociado con el estado del proyectil se calcula como:

$$\langle n_{\alpha\sigma}(t) \rangle = \sum_{\mu(\text{ocup.})} |G_{\alpha\mu}^{\sigma}(t, t_0)|^2$$

donde la función de Green está definida por

$$G_{\alpha\mu}^{\sigma}(t, t_0) = i\Theta(t - t_0) \left(\hat{c}_{\mu\sigma}^+(t_0) \hat{c}_{\alpha\sigma}(t) + \hat{c}_{\alpha\sigma}(t_0) \hat{c}_{\mu\sigma}^+(t) \right)$$

El índice μ representa a los autoestados del sistema átomo-superficie al tiempo inicial t_0 y la suma recorre sólo los μ ocupados. A su vez, las probabilidades para los diferentes estados de carga posibles para el H son

$$P^- = \langle n_{\alpha\uparrow} \rangle \langle n_{\alpha\downarrow} \rangle$$

$$P^0 = \sum_{\sigma} [\langle n_{\alpha\sigma} \rangle - \langle n_{\alpha\sigma} \rangle \langle n_{\alpha-\sigma} \rangle]$$

$$P^+ = \langle 1 - n_{\alpha\uparrow} \rangle \langle 1 - n_{\alpha\downarrow} \rangle$$

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El cálculo de los parámetros del Hamiltoniano se realizó de dos maneras diferentes: (i) considerando el potencial electrostático proveniente de la distribución de cargas puntuales de todos los sitios de la red no considerados en el cálculo cuántico (potencial de Madelung), (ii) no teniendo en cuenta este potencial. Como era de esperar, la segunda opción no ofrece ningún resultado físicamente aceptable ya que ni siquiera es posible obtener de este modo una descripción realista del sustrato y por lo tanto, no serán incorporados a la discusión.

En la Figura 5 se muestran los resultados para la probabilidad de formación de iones negativos P^- como función de la energía incidente, para el caso de un H

impactando sobre un ión F. Claramente puede observarse que esta probabilidad es pequeña (< 2%) en todo el rango de energías considerado para los dos tipos de modelización del sólido, cadenal lineal (triángulos) o cluster (círculos). El gráfico insertado indica las contribuciones parciales a la probabilidad provenientes de los orbitales moleculares que describen el cluster (Li₅F)⁴⁺. Sólo están graficadas las contribuciones más importantes asociadas con los OM Φ_3 y Φ_4 . Analizando la Tabla 1, puede concluirse que la probabilidad P está definida fundamentalmente por Φ_3 , el cual tiene característica 2s F únicamente. Este resultado sugiere que en el caso de colisiones sobre el alógeno el entorno local tiene poca influencia en el mecanismo de transferencia de carga.

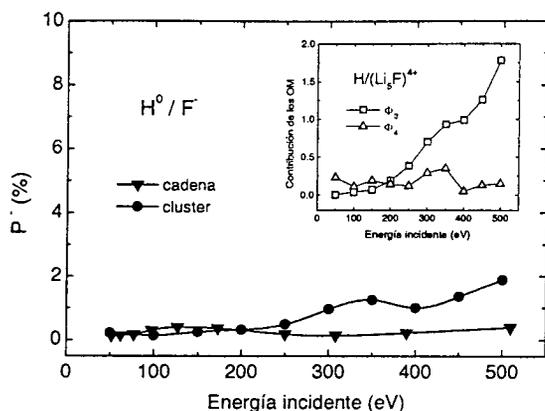


Figura 5: Probabilidad de formación de iones negativos P como función de la energía incidente, para H^0 impactando sobre F. (●) superficie tipo cluster, (▼) superficie tipo cadena lineal. La figura insertada indica las principales contribuciones de los OM a P

Por otra parte, la probabilidad P resultante de la colisión con el alcalino, graficada en la Figura 6, muestra comportamientos muy diferenciados para cada modelización del sustrato. En particular, y en consonancia con los resultados experimentales, puede observarse un evidente crecimiento de P para energías entre 50 y 200 eV cuando el sólido es modelizado como un cluster (círculos). La figura insertada muestra que este crecimiento se debe principalmente a la contribución del orbital molecular Φ_5 , el cual está compuesto fundamentalmente por los orbitales 2p del F (ver Tabla 1). Indudablemente podemos concluir entonces, que el entorno local juega un rol central para el aumento en la formación de iones negativos para esta situación.

Se puede destacar también que todo el cálculo se repitió omitiendo el estado 1s del Li obteniéndose valores de P prácticamente nulos. Este resultado refuerza conclusiones previas⁷ extraídas en el estudio de dispersión de He por superficies, en el cual se muestra la importancia fundamental que tiene la formación de estados ligantes y antiligantes en la zona próxima a la colisión favoreciendo nuevos canales para la transferencia de carga resonante.

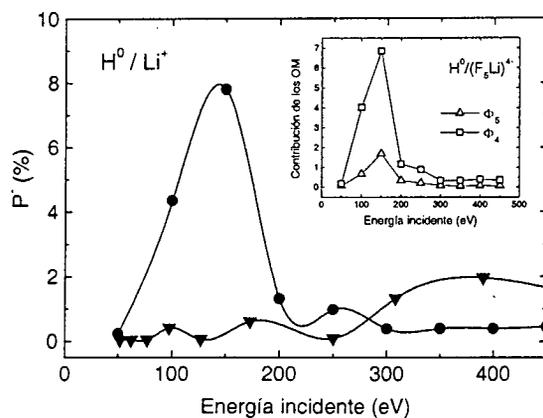


Figura 6: Igual que Figura 5, pero para H^0 impactando sobre Li^+ .

IV. CONCLUSIONES

Se estudió el proceso de transferencia de carga en colisiones de H^0 frente a una superficie de LiF lográndose identificar de qué manera el entorno local influye selectivamente cuando la dispersión es provocada por el ión alcalino o por el ión alógeno. Se comprobó que el potencial de Madelung resulta imprescindible para obtener una descripción físicamente aceptable de este proceso. Se verificó que, tal como ocurre en la dispersión de He, la formación transitoria de estados ligantes y antiligantes favorecen notablemente procesos resonantes de transferencia de carga.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue subvencionado por CONICET a través del PID nro. 4800/97 y por la UNL a través del CAID nro. 94-000000E12. Uno de nosotros, P. G. B. desea agradecer al Centro Atómico Bariloche por favorecer en parte la culminación de este trabajo.

REFERENCIAS

- 1 - C. Auth, A.G. Borisov, and H. Winter, Phys. Rev. Lett. **75**, 2292 (1995).
- 2 - R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, B. Tilley, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **324**, L349 (1995).
- 3 - A.G. Borisov, V. Sidis, and W. Winter, Phys. Rev. Lett. **77**, 1893 (1996).
- 4 - R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, Y. Ishizawa, Phys. Rev. B **43**, 10062 (1991).
- 5 - Evelina García, P.G. Bolcatto, M.C.G. Passeggi, and E.C. Goldberg, enviado a Phys. Rev. B en agosto/98.
- 6 - P.G. Bolcatto, E.C. Goldberg, and M.C.G. Passeggi, Phys. Rev. A **50**, 4643 (1994).
- 7 - Evelina García, P.G. Bolcatto, and E.C. Goldberg, Phys. Rev. B **52**, 16924 (1995).