

Este exemplar
onde a redação
tese de microado
aluno Francisco Carlos Lavarda e
aprovada pela banca examinadora
Bernardo Laks
14/9/88
defendida pelo

ADSORÇÃO DE GASES EM METAIS DE TRANSIÇÃO

FRANCISCO CARLOS LAVARDA

ORIENTADOR : PROF. DR. BERNARDO LAKS

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências.

Campinas - Junho de 1988

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Classif. T/UNICAMP/M

Autor L 323

V. Ex.

Tombo BC/ 9982

CM 000500008

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º cl.

n.º 2000

ed. v.

n.º tombo. IM 725
0610/19

No tempo que envolveu a produção deste trabalho encontrei pessoas, que de uma forma ou de outra, me ajudaram a concluí-lo. Antes de uma obrigação, é uma felicidade lhes agradecer. A meus pais, José e Anadi, gostaria de dizer que a minha realização profissional é diretamente proporcional à compreensão, apoio e carinho que me deram. Ao meu orientador, Prof. Bernardo Laks, agradeço primeiramente a cuidadosa orientação durante este trabalho. E em segundo lugar porque também aprendi coisas interessantes sobre o que é ser um físico e outras sobre a vida. À Glacir e Marcelo Fricke (e porque não à Ágata ?) pela acolhida baguala e amizade fraternal. Glacir também colaborou nos desenhos desta tese. Ao João Luiz e Carlos Max Andres, Munir Skaf, Fernando Giglio e José Emilio pela convivência tranquila e amistosa. Ao Prof. Márcio Rosa pela companhia nas horas mais alegres. À família Obregon, que desde a minha chegada a Campinas me adotaram como um dos seus. À Cristina Bormio pelo diálogo que muito me ajudou. Ao Flávio Djanikian e Donizetti Santos que foram companheiros na mesma luta. Ao pessoal do Grupo de Física de Superfícies, pelo apoio prestado. À Secretaria de Pós-Graduação pela gentileza com que sempre me trataram. À Nadia Delevati agradeço a dedicação do seu amor, que me faz feliz. Finalmente, se pudesse o trabalho desta tese vir em prol de alguma coisa, eu gostaria que fosse pela paz entre os homens.

Durante o período de meu mestrado fui bolsista da FAPESP, CNPq e CAPES.

Neste trabalho apresentamos um tratamento teórico, usando o Método de Recorrência, para a adsorção de nitrogênio sobre a superfície (001) do tungstênio. Valemo-nos de dados experimentais de 'EELS', onde detecta-se modos vibracionais do nitrogênio adsorvido sobre a superfície, para a obtenção dos parâmetros do nosso modelo, que tem por objetivo estudar as modificações ocorridas no substrato devido à adsorção. Conseguimos interpretar os dados experimentais e prever modificações nas estruturas de fônons dos átomos da superfície do substrato em função da cobertura da superfície pelo gás.

Agradecimentos	1
Resumo	ii
Indice	iii
Capítulo 1 : Introdução	1
Capítulo 2 : O Método de Recorrência	4
Capítulo 3 : Modelo Dinâmico para o Tungstênio	24
Capítulo 4 : Espectros Vibracionais para o Tungstênio	34
Capítulo 5 : Adsorção de Nitrogênio sobre Tungstênio	47
Seção 5.a : Dados Experimentais	47
Seção 5.b : Adsorção de Nitrogênio Atômico	51
Seção 5.c : Adsorção de Nitrogênio Molecular	59
Capítulo 6 : Conclusão	61
Apêndice I : Cálculo das Constantes de Força	63
Apêndice II : Descrição Simplificada sobre EELS	65
Referências	72

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho pretendemos estudar as modificações dinâmicas da superfície de um metal de transição (tungstênio) sob o efeito da adsorção de um gás (nitrogênio), através da análise das estruturas de fônons deste sistema.

Os espectros, pela falta de simetria apresentada pelo problema, não podem ser calculados usando-se exclusivamente o espaço recíproco. Os cálculos são feitos dentro do espaço real, onde podemos tratar convenientemente a superfície e os adsorventes.

É importante salientar que o sucesso inicial da Física Teórica da Matéria Condensada foi devido fundamentalmente às características periódicas do cristal ideal. Calcados neste princípio, os métodos de maior sucesso e aplicação fazem uso do espaço recíproco (ou espaço dos \vec{k} , que é a transformada de Fourier do espaço real) onde conceitos tais como massa efetiva podem ser convenientemente introduzidos.

Num segundo estágio de desenvolvimento, a necessidade de compreensão de fenômenos de superfícies, interfaces, materiais inhomogêneos (ligas desordenadas, por exemplo) e amorfos em geral direcionaram os esforços de boa parcela desta área de pesquisa. Uma vez que o traço comum a estes sistemas é a falta de periodicidade, os métodos que se utilizam exclusivamente do espaço recíproco tiveram que ser parcial ou totalmente abandonados em favor daqueles que se utilizam do espaço real (ou direto).

Neste trabalho pretendemos dar os primeiros passos para a compreensão do fenômeno de adsorção de gases sobre metais, uma área promissora devido à evolução e refinamento dos equipamentos

de medida e o maior domínio técnico sobre os experimentos (reprodutibilidade), bem como a grande carência de conhecimento teórico. Estes caminhos podem nos levar, por exemplo, à compreensão de fenômenos catalíticos, de grande importância científica e tecnológica.

A motivação para o trabalho e a escolha do tungstênio como substrato e nitrogênio como adsorvente deu-se pela conjugação de três fatores : i) a existência de literatura experimental de diversas naturezas fornecendo indicações de caráter geométrico ao problema, ii) disponibilidade de dados experimentais com informações de caráter vibracional e iii) métodos de cálculo que possibilitam a utilização conjunta destes dados para estudarmos as modificações sofridas pelo substrato quando da adsorção.

Como exemplo disto temos estudos de LEED ('Low Energy Electron Diffraction') [1] que indicam que a adsorção de nitrogênio à temperatura ambiente sobre a superfície (001) do tungstênio se dá na forma de uma cobertura $c(2 \times 2)$, onde a molécula dissocia-se e o gás adsorve na forma atômica. Mas não pode indicar qual é o sítio de adsorção : se sítios com 1, 2 ou 4 primeiros vizinhos. Por outro lado, experimentos com EELS ('Electron Energy Loss Spectroscopy') [2] nos dão valores de modos vibracionais para esta mesma situação, mas não podem dizer qual a situação geométrica dos átomos adsorventes (as suposições feitas sobre as posições ocupadas pelo adsorvente são baseadas em estudos vibracionais de sistemas mais simples onde também se dá a ligação entre o tungstênio e o nitrogênio [3-11]).

O método que utilizamos neste trabalho para calcular as estruturas de fônons do sistema é o Método de Recorrência (MR) [13,14]. A partir da matriz dinâmica do sistema, redefine-se a

base expressando a matriz dinâmica em termos de uma matriz tridiagonal, onde os elementos estão relacionados com a densidade de fônons local ao redor de um sítio escolhido arbitrariamente. Nota-se aí o caráter local do método, que pode nos dar informações que diferem de vizinho para vizinho nas camadas superficiais, como poderemos ver mais adiante. As peculiaridades e o formalismo do MR são analisados no capítulo 2.

A matriz dinâmica para o substrato de tungstênio é proposta no capítulo 3, onde elaboramos um modelo de terceiros vizinhos e obtemos as constantes de força para o sistema.

O estudo do substrato de tungstênio através do MR é feito no capítulo 4, onde observamos o substrato sem o efeito do adsorvente. No capítulo 5 incrementamos um modelo de adsorção para o nitrogênio e obtemos os principais resultados para o sistema substrato + adsorvente. As conclusões são apresentadas no capítulo 6.

2. O MÉTODO DE RECORRÊNCIA

O Método de Recorrência (MR) de Heine, Haydock e Kelly [13-14], é um método desenvolvido originalmente para trabalhar no espaço real, que possibilita cálculo de densidades espectrais de fônons em sólidos num modelo de constantes de força para átomos que sofrem pequenos deslocamentos de suas posições de equilíbrio (ou num modelo de ligações fortes para a descrição da estrutura eletrônica em termos de orbitais localizados).

A característica fundamental do MR está no seu caráter local. Ou seja, ele nos permite calcular a densidade de estados num determinado ponto do espaço real.

O espectro vibracional de um cristal periódico e infinito é tal que o comprimento de localização dos fônons é infinito. Neste caso, todas as células unitárias são equivalentes e a densidade local de estados é igual a densidade de estados média sobre a célula unitária.

No entanto, a presença de uma impureza, quer seja um átomo implantado sobre um substrato, uma falha de empilhamento ou a presença de uma interface é o suficiente para gerar fônons localizados em torno da impureza. As características desta excitação são altamente dependente do ambiente, evidenciando a utilidade de um método que guarde a informação local.

O MR é um método de cálculo exato que aplica-se tanto no caso de um aglomerado pequeno até o caso de um sólido infinito, onde o número de átomos envolvidos varia de acordo com o sistema em estudo. E mais especificamente, o método se aplica com a mesma facilidade tanto ao caso de uma superfície perfeita como ao de uma

superfície com perturbações localizadas.

Para discutir e apresentar o MR, começaremos descrevendo brevemente a teoria que envolve a descrição da dinâmica de uma rede de N partículas de massa M , de acordo com o trabalho de Black, Laks e Mills [15]. O objetivo desta descrição é mostrar a formulação do problema dinâmico dentro do formalismo de funções de Green e estabelecer a notação. A seguir, descrevemos a solução proposta pelo MR e apresentamos como ilustração da aplicação do método o cálculo da densidade de fónons de uma cadeia linear infinita.

Seja $\vec{R}_0(l)$ a posição de equilíbrio da partícula l e $\vec{u}(l)$ o seu deslocamento do equilíbrio. Seguindo a linha desenvolvida por Wallis e colaboradores [16], escolhe-se uma forma empírica qualitativamente razoável para o potencial de dois corpos $V(\vec{R}(l) - \vec{R}(l'))$ entre as partículas l e l' , onde $\vec{R}(l) = \vec{R}_0(l) + \vec{u}(l)$. A energia potencial é dada por :

$$V_{\text{total}} = \frac{1}{2} \sum_{l, l'} V(\vec{R}(l) - \vec{R}(l')). \quad (2.1)$$

Supondo que $\vec{u}(l)$ é pequeno (aproximação harmónica) e expandindo a equação (2.1) :

$$\begin{aligned} V_{\text{total}} = & \frac{1}{2} \sum_{l, l'} V(\vec{R}_0(l) - \vec{R}_0(l')) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{l, \alpha} \sum_{l'} \phi_{\alpha}(l) u_{\alpha}(l) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{l, l', \alpha, \beta} \phi_{\alpha, \beta}(l, l') u_{\alpha}(l) u_{\beta}(l') + \dots, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde α e β indicam direcções cartesianas e os coeficientes $\phi_{\alpha}(l)$ e

$\phi_{\alpha,\beta}(1,1')$ podem ser obtidos das derivadas de primeira e segunda ordem de $V(\vec{R}(1) - \vec{R}(1'))$ e

$$\phi_{\alpha}(1) = \left[\frac{\partial V}{\partial u_{\alpha}(1)} \right]_{\vec{u}(1)=0} . \quad (2.3)$$

A posição de equilíbrio de cada partícula é determinada uma vez satisfeita a condição

$$\sum_l \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(l) = 0 . \quad (2.4)$$

Desta maneira, a expressão para o potencial torna-se

$$V_{\text{total}} = \frac{1}{2} \sum_{1,1'} V(\vec{R}_0(1) - \vec{R}_0(1')) + \frac{1}{2} \sum_{1,1'} \sum_{\alpha,\beta} \phi_{\alpha,\beta}(1,1') u_{\alpha}(1) u_{\beta}(1') . \quad (2.5)$$

Dado o potencial na forma acima, obtemos a equação de movimento para o átomo 1

$$u_{\alpha}(1) + \frac{1}{M} \sum_{\beta} \sum_{1'} \phi_{\alpha,\beta}(1,1') u_{\beta}(1') = 0 . \quad (2.6)$$

Agora definimos a matriz dinâmica $[D_{\alpha,\beta}(1,1')]$ como :

$$D_{\alpha,\beta}(1,1') = \frac{1}{M} \phi_{\alpha,\beta}(1,1') . \quad (2.7)$$

Observe que $[D_{\alpha,\beta}(1,1')]$ é simétrica com relação a troca de $1,\alpha$ com $1',\beta$, ou seja

$$D_{\alpha,\beta}^{(1,1')} = D_{\beta,\alpha}^{(1',1)} \quad (2.8)$$

Se ω_s é a frequência do s-ésimo modo normal do sistema e $e_\alpha^{(s)}(1)$ é o autovetor associado normalizado tal que :

$$\sum_{\alpha} \sum_l |e_\alpha^{(s)}(1)|^2 = 1 \quad (2.9)$$

podemos escrever a eq.(2.8) como

$$\omega_s^2 e_\alpha^{(s)}(1) = \sum_{\beta} \sum_{l'} D_{\alpha,\beta}^{(1,1')} e_\beta^{(s)}(1') \quad (2.10)$$

A hermiticidade da matriz dinâmica garante que ω_s^2 seja real e $e_\alpha^{(s)}$ pode também ser escolhido real. Os autovetores associados com diferentes autovalores são ortogonais:

$$\sum_l \sum_{\alpha} e_\alpha^{(s)}(1) e_\alpha^{(s')}(1) = \delta_{s,s'} \quad (2.11)$$

e satisfazem a relação de fechamento

$$\sum_s e_\alpha^{(s)}(1) e_\beta^{(s)}(1') = \delta_{1,1'} \delta_{\alpha,\beta} \quad (2.12)$$

Nas relações acima $\delta_{s,s'}$, $\delta_{1,1'}$ e $\delta_{\alpha,\beta}$ são funções delta de Kroenecker.

O operador deslocamento $u_\alpha(1)$ pode ser escrito em termos dos operadores criação e destruição a_s^\dagger e a_s como

$$u_\alpha(1) = \sum_s \left(\frac{\hbar}{2M\omega_s} \right)^{1/2} e_\alpha^{(s)}(1) [a_s + a_s^\dagger] \quad (2.13)$$

onde a_s^\dagger cria um quantum de modo normal s .

Esta equação quando combinada com o correspondente momentum $p_\alpha(l)$, permite obter o hamiltoniano do sistema na forma tradicional

$$H = \sum_s \hbar \omega_s \left(a_s^\dagger a_s + \frac{1}{2} \right) \quad (2.14)$$

A função de correlação $\langle u_\alpha(l) u_\beta(l') \rangle$ entre deslocamentos associados com as massas localizadas em $\vec{R}(l)$ e $\vec{R}(l')$ é dada por

$$\langle u_\alpha(l) u_\beta(l') \rangle = \sum_s \frac{\hbar}{2M\omega_s} e_\alpha^{(s)}(l) e_\beta^{(s)}(l') (1 + 2\bar{n}) \quad (2.15)$$

onde

$$\bar{n} = \left(\exp(\hbar\omega_s / k_B T) - 1 \right)^{-1} \quad (2.16)$$

é a função de Bose-Einstein, a qual fornece o número de quanta termicamente associados com o modo de frequência ω_s .

Definindo a função de Green

$$U_{\alpha,\beta}(l,l';\omega) = \sum_s \frac{e_\alpha^{(s)}(l) e_\beta^{(s)}(l')}{\omega_s^2 - \omega^2} \quad (2.17)$$

podemos introduzir a função $\rho_{\alpha,\beta}(l,l';\omega)$

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha,\beta}(l,l';\omega) &= \frac{\omega}{i\hbar} [U_{\alpha,\beta}(l,l';\omega+i\gamma) - U_{\alpha,\beta}(l,l';\omega-i\gamma)] \\ &= \sum_s e_\alpha^{(s)}(l) e_\beta^{(s)}(l') \delta(\omega - \omega_s) \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde γ tende a zero pela direita.

A função correlação $\langle u_\alpha(l)u_\beta(l') \rangle$ é então escrita em termos de $\rho_{\alpha,\beta}(l,l';\omega)$ como

$$\langle u_\alpha(l)u_\beta(l') \rangle = \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar}{2M\omega} (1+2\bar{n}) \rho_{\alpha,\beta}(l,l';\omega) . \quad (2.19)$$

Aqui vemos a importância que desempenha a função, que chamaremos de 'função densidade espectral', $\rho_{\alpha,\beta}(l,l';\omega)$ definida em termos da função de Green $U_{\alpha,\beta}(l,l';\omega+i\delta)$, na obtenção de informações a respeito das autofreqüências que contribuem para o cálculo da correlação $\langle u_\alpha(l)u_\beta(l') \rangle$.

Se considerarmos o caso específico da autocorrelação $\langle u_\alpha^2(l) \rangle$, que nos dá o deslocamento quadrático médio da partícula 1 na direção cartesiana α , veremos que para um átomo no interior de um sólido de simetria cúbica, $\langle u_x^2(l) \rangle$, $\langle u_y^2(l) \rangle$ e $\langle u_z^2(l) \rangle$ são iguais e independentes de 1. De maneira que qualquer uma das densidades espectrais $\rho_{\alpha,\alpha}(l,l;\omega)$ tem o mesmo significado de uma densidade de fônons por átomo, para o interior do sólido.

O último estágio antes de nos reportarmos ao MR é reescrever $U_{\alpha,\beta}(l,l';\omega)$ como o elemento de matriz entre estados relevantes.

Os números $e_\alpha^{(s)}$ que formam o autovetor associado ao modo normal s podem ser rearranjados como um vetor coluna $3N$ dimensional

$$|s\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} e_x^{(s)}(1) \\ e_y^{(s)}(1) \\ e_z^{(s)}(1) \\ \vdots \\ e_x^{(s)}(N) \\ e_y^{(s)}(N) \\ e_z^{(s)}(N) \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

e sendo $\{|1, \alpha\rangle\}$ a base de vetores que possui zeros em todas as componentes, exceto para a posição $1, \alpha$, temos as identidades :

$$e_{\alpha}^{(s)}(1) = \langle s | 1, \alpha \rangle \quad (2.21)$$

e

$$D_{\alpha, \beta}^{(1, 1')} = \langle 1, \alpha | D | 1', \beta \rangle \quad (2.22)$$

Em termos das definições (21) e (22) e da equação (10), temos:

$$\begin{aligned} U_{\alpha, \beta}^{(1, 1'); \omega} &= \sum_s \frac{\langle 1, \alpha | s \rangle \langle s | 1', \beta \rangle}{\omega_s^2 - \omega^2} \\ &= \sum_s \langle 1, \alpha | s \rangle \langle s | (D - \omega^2 I)^{-1} | 1', \beta \rangle \quad (2.23) \end{aligned}$$

$$U_{\alpha, \beta}^{(1, 1'); \omega} = \langle 1, \alpha | (D - \omega^2 I)^{-1} | 1', \beta \rangle \quad (2.24)$$

onde I é a matriz identidade.

Comparando a eq.(24) com a eq.(1.1) do trabalho de Haydock, Heine e Kelly [13-14], nota-se que existe uma correspondência entre as descrições de dinâmica de rede e o formalismo de ligações fortes ('tight-binding') no estudo da estrutura eletrônica de

sólidos. A associação é direta se considerarmos um modelo de ligações fortes com orbitais p associados com cada sítio atômico. No lugar da hamiltoniana H , temos a matriz dinâmica D e no lugar da energia E temos ω^2 . Além disso, $U_{\alpha,\beta}^{(1,1';\omega)}$ difere da definição convencional da função de Green para elétrons por um sinal. Estas semelhanças então nos autorizam a usar o MR no caso dinâmico exatamente como no caso eletrônico onde o método foi desenvolvido.

A densidade de fônons pode então ser escrita como :

$$\rho_{\alpha,\beta}^{(1,1';\omega)} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} U_{\alpha,\beta}^{(1,1';\omega)} \quad (2.25)$$

onde

$$U_{\alpha,\beta}^{(1,1';\omega)} = \langle 1,\alpha | (\omega^2 I - D)^{-1} | 1',\beta \rangle \quad (2.24')$$

Para o problema de calcular os elementos de matriz da função de Green, eq.(24), o Método de Recorrência propõe a construção de uma nova base onde a matriz dinâmica possua uma forma tridiagonal, na qual os elementos de matriz são facilmente calculados. Uma matriz tridiagonal é aquela que possui elementos não nulos somente na diagonal principal e nas duas diagonais secundárias, à direita e à esquerda.

O nosso interesse principal é o cálculo de densidades espectrais $\rho_{\alpha,\beta}^{(1,1';\omega)}$ para $\alpha=\beta$, $l=l'$, pois como vimos anteriormente para este caso a densidade espectral tem o significado de uma densidade de fônons. E embora o MR se aplique ao cálculo de qualquer elemento de matriz para a função de Green $U_{\alpha,\beta}^{(1,1';\omega)}$, nos ateremos por enquanto ao elemento do tipo

$U_{\alpha,\alpha}(1,1;\omega)$, exigido pela eq.(25) e mais tarde explicamos o procedimento para $\alpha \neq \beta$, $l \neq l'$.

Na nova base tridiagonal, onde os novos vetores serão combinações lineares da base $\{|1,\alpha\rangle\}$, o vetor $|1\rangle$ é tomado igual ao vetor $|1_0,\alpha_0\rangle$ para o qual se quer calcular a densidade de fônons. Os demais vetores da nova base são obtidos através da relação de recorrência :

$$D|n\rangle = b_n^* |n-1\rangle + a_n |n\rangle + b_{n+1} |n+1\rangle \quad (2.26)$$

onde

$$D_{\alpha,\beta}(1,1') = \langle 1,\alpha | D | 1',\beta \rangle \quad (2.27)$$

na base original e

$$[D_{TD}]_{m,n} = \langle m | D | n \rangle \quad (2.28)$$

onde

$$[D_{TD}]_{m,n} = \begin{cases} a_m & \dots\dots\dots n=m \\ b_{m+1} & \dots\dots\dots n=m+1 \\ b_m^* & \dots\dots\dots n=m-1 \\ 0 & \dots\dots\dots \text{todos os demais} \end{cases} \quad (2.29)$$

na nova base tridiagonal.

Para determinarmos os coeficientes (a_1, b_1) , obrigamos os vetores da nova base a serem ortonormais. Assim, tendo $b_1 \equiv 0$ por definição,

$$a_1 = \langle 1 | D | 1 \rangle = \langle 1_0, \alpha_0 | D | 1_0, \alpha_0 \rangle \quad (2.30)$$

O passo seguinte é a determinação de $|2\rangle$ e b_2 :

$$b_2 |2\rangle = (D - a_1) |1\rangle \quad (2.31)$$

Assim :

$$|b_2|^2 = \langle (D - a_1) |1\rangle \dagger (D - a_1) |1\rangle \quad (2.32)$$

e

$$|2\rangle = \frac{1}{|b_2|^2} (D - a_1) |1\rangle \quad (2.33)$$

Dessa forma, o cálculo dos coeficientes e vetores prossegue até algum valor n desejado.

Na nova base , a representação matricial da expressão $(\omega^2 I - D)^{-1}$ é agora da seguinte forma :

$$(\omega^2 I - D)^{-1} = \begin{pmatrix} \omega^2 - a_1 & b_2 & 0 & 0 & \dots \\ b_2^* & \omega^2 - a_2 & b_3 & 0 & \dots \\ 0 & b_3^* & \omega^2 - a_3 & b_4 & \dots \\ 0 & 0 & b_4^* & \omega^2 - a_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

onde o procedimento para obtermos o elemento

$$U_{\alpha}(1; \omega) = \langle 1, \alpha | (\omega^2 I - D)^{-1} | 1, \alpha \rangle = \langle 0 | (\omega^2 I - D_{TD})^{-1} | 0 \rangle \quad (2.35)$$

é simplesmente determinar o elemento (1,1) da inversa de $(\omega^2 I - D_{TD})$, que é o cofator de $\omega^2 - a_1$ dividido pelo determinante da matriz:

$$\langle 0 | (\omega^2 I - D_{TD})^{-1} | 0 \rangle = \frac{\text{cof}(1,1)}{\text{Det}} = \frac{\text{Det}_1}{\text{Det}} \quad (2.36)$$

onde Det é o determinante da matriz $(\omega^2 I - D_{TD})$ e Det1 é o determinante da mesma matriz, sem a primeira linha e a primeira coluna.

Agora :

$$\frac{\text{Det}_1}{\text{Det}} = \frac{\text{Det}_1}{(\omega^2 - a_1)\text{Det}_1 - |b_2|^2 \text{Det}_2} = \frac{1}{\omega^2 - a_1 - \frac{|b_2|^2 \text{Det}_2}{\text{Det}_1}} \quad (2.37)$$

de maneira que

$$\langle 0 | (\omega^2 I - D_{TD})^{-1} | 0 \rangle = \frac{1}{\omega^2 - a_1 - \frac{|b_2|^2 \text{Det}_2}{\text{Det}_1}} \quad (2.38)$$

Prosseguindo a expansão obtemos

$$\{0|(\omega^2 I - D_{TD})^{-1}|0\} = \frac{1}{\omega^2 - a_1 - \frac{|b_2|^2}{\omega^2 - a_2 - \frac{|b_3|^2}{\omega^2 - a_3 - \frac{|b_4|^2}{\dots - |b_n|^2} \frac{\text{Det}_{n-1}}{\text{Det}_n}}}} \quad (2.39)$$

Assim vemos que a densidade de fônons pode ser calculada através do cálculo da função de Green na forma de uma fração continuada.

É preciso no entanto que esta fração continuada tenha um limite. Se notarmos a nova forma tridiagonal da matriz dinâmica, vemos que podemos transformar o problema de um sólido num problema de uma cadeia unidimensional semi-infinita com interações somente de primeiros vizinhos. Cada par (a_i, b_{i+1}) calculado adiciona mais um átomo nesta cadeia, onde podemos formar a figura :

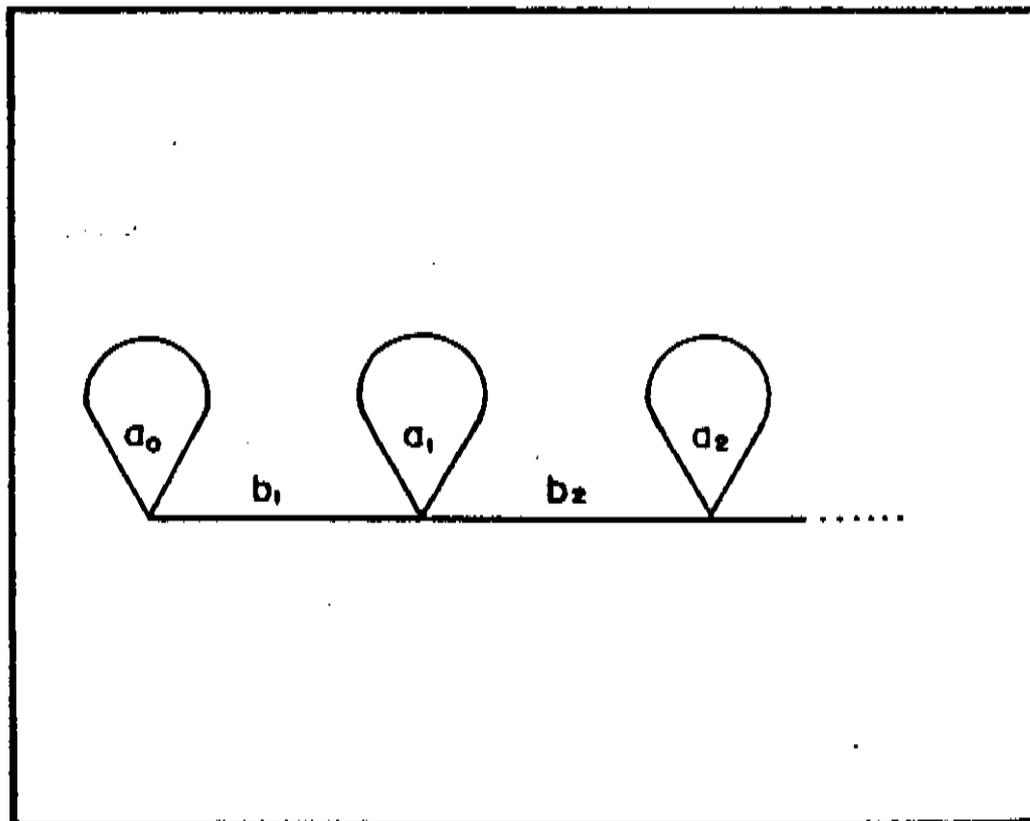


figura 1

Como exemplo poderíamos imaginar um modelo de constantes de força para um sólido onde somente os primeiros vizinhos interagem

(poderia ser o níquel, que se deixa representar bem por um modelo de primeiros vizinhos [17]). Na nova base, veríamos então que, uma vez fixado o vetor $|1\rangle = |1_0, \alpha_0\rangle$, o vetor $|2\rangle$ seria formado por uma combinação linear dos vetores $|1', \beta\rangle$ representativo dos primeiros vizinhos de $|1_0, \alpha_0\rangle$. O vetor $|3\rangle$ englobaria os segundos vizinhos e assim por diante, onde $|i\rangle$ seria uma combinação linear que conteria os vetores representativos até dos i -ésimos vizinhos.

A medida que i cresce, o número de vetores da base antiga que compõem as combinações lineares dos vetores da nova base aumenta de acordo com a distância em relação ao átomo central.

Desta forma, vemos que os coeficientes (a_i, b_i) carregam informações de um número crescente de átomos a medida que i cresce.

A formulação do problema nestes termos favorece uma interpretação local. Por exemplo, para um átomo no interior de um sólido, se soubermos o número de átomos necessários ao redor do átomo central para reproduzirmos os resultados obtidos através dos métodos que se utilizam do espaço recíproco, saberemos qual o valor de n que contém a informação local.

Nos cálculos, o que se faz em geral é truncar a fração continuada (ou a cadeia semi-infinita) num dado valor de n e a eq.(2.38) pode ser escrita como uma soma ponderada de funções delta para valores discretos de frequência. A curva da densidade de fônons, apesar de estar ligada ao valor de n , fica representada pela distribuição destas funções com seus pesos individuais.

Outro método de terminação da fração continuada é usado observando o comportamento dos coeficientes (a_i, b_i) . Estes coeficientes possuem um comportamento assintótico. Ou seja, a medida que acrescentamos novos átomos à cadeia semi-infinita, os

valores de (a_i, b_i) tendem a conservar os mesmos valores, o que reforça o caráter local que discutimos anteriormente.

Assim, se a partir de um certo valor n , os coeficientes são iguais, ou seja, $a_{n+1} = a_n$, $b_{n+1} = b_n$, podemos definir uma função $t(\omega^2)$ onde :

$$t(\omega^2) = \frac{1}{\omega^2 - a_{n+1} - |b_{n+2}|^2} \cdot \frac{1}{\omega^2 - a_{n+2} - |b_{n+3}|^2} \cdots = \frac{1}{\omega^2 - a_{n+1} - |b_{n+2}|^2 t(\omega^2)} \quad (2.40)$$

Resolvendo a equação quadrática em $t(\omega^2)$ e usando a condição de que $t(\omega^2)$ deve tender a zero quando ω^2 tende ao infinito, obteremos uma solução para a eq.(2.39) onde a terminação usada faz o papel de um meio efetivo. Isto é fácil de ver, pois se fizermos $(a_i, b_i) = (a_\infty, b_\infty)$ o que obtemos é uma semi-elipse para a densidade de fônons. Assim, os valores de (a_i, b_i) para $i < n$ carregam consigo as estruturas da densidade de fônons, baseados nas informações da vizinhança do átomo central.

Como exemplo simples, poderíamos aplicar o MR no cálculo da densidade de fônons de uma cadeia linear semi-infinita. É um problema básico que se encontra nos livros textos de Estado Sólido e servirá para mostrar algumas características do método [18].

Basicamente teremos equações de movimento do tipo:

$$m_i \ddot{x}_i = -k_{i,i-1} (x_i - x_{i-1}) - k_{i,i+1} (x_i - x_{i+1}) \quad (2.41)$$

onde i é o índice que distingue as partículas da cadeia, m_i é a massa da partícula i , x_i o seu deslocamento da posição de equilíbrio e $k_{i,i\pm 1}$ são as constantes das molas ligando a

partícula i às partículas $i \pm 1$.

Se fizermos :

$$x_i = u_i e^{i\omega_s t} \quad (2.42)$$

teremos

$$\omega_s^2 u_i = \frac{k_{i,i-1}}{m_i} (u_i - u_{i-1}) + \frac{k_{i,i+1}}{m_i} (u_i - u_{i+1}) \quad (2.43)$$

Agora então podemos introduzir o conceito de matriz dinâmica,

fazendo :

$$\omega_s^2 u_i^{(s)} = \sum_{j=i-1}^{i+1} D_{i,j} u_j^{(s)} \quad (2.44)$$

onde o índice s refere-se aos modos normais de vibração da cadeia linear, $D_{i,j}$ são os elementos da matriz dinâmica dados por :

$$D_{i,j} = \frac{k_{i,j}}{m_i} (3\delta_{i,j} - 1) \quad (2.45)$$

onde $\delta_{i,j}$ é a função delta de Kroenecker e os números $u_i^{(s)}$ são os elementos do autovetor U_s ligado ao modo normal s , de tal modo que :

$$\sum_i |u_i^{(s)}|^2 = 1 \quad (2.46)$$

pois o autovetor U_s é normalizado.

Temos portanto o seguinte problema de autovetores, agora em outra notação :

$$\omega_s^2 |U\rangle = D|U\rangle$$

(2.47)

onde a base é formada pelos vetores $\{|i\rangle\}$ e ainda :

$$|U_s\rangle = \sum_i u_i^{(s)} |i\rangle \quad ,$$

(2.48)

$$\langle i|D|j\rangle = D_{i,j} \quad .$$

(2.49)

Então tratamos de procurar uma base $\{|n\rangle\}$ onde a matriz que representa o operador D seja tridiagonal, através da relação de recorrência (2.26), onde por definição $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$, sendo δ_{ij} a função delta de Kroenecker.

Para o caso de uma cadeia com todas as massas iguais a m e constantes de força iguais a k , teremos as equações de movimento:

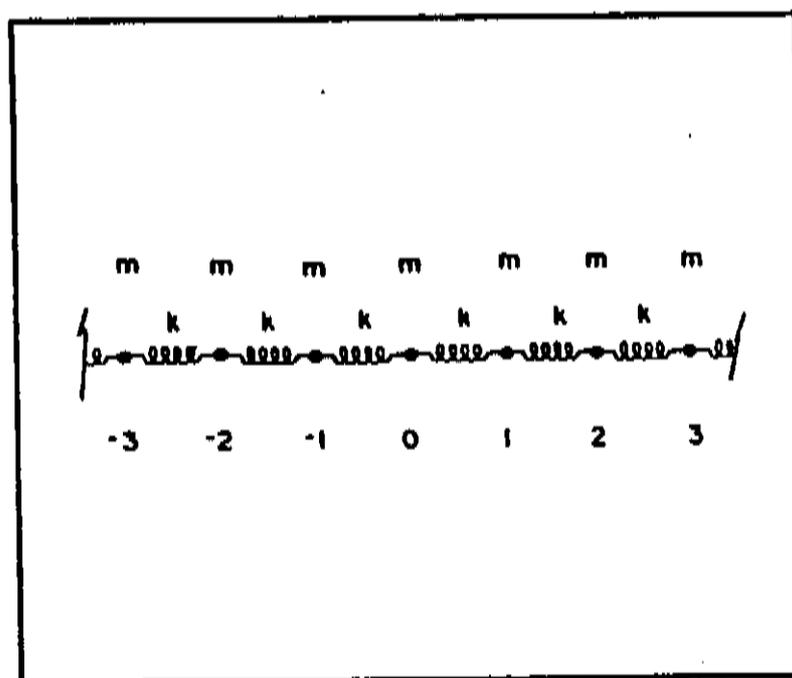


figura 2

$$m\ddot{x}_i = -k(x_i - x_{i-1}) - k(x_i - x_{i+1}) \quad , \quad i=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

De acordo com as equações (2.43,44,48) podemos dizer que o operador dinâmico será dado por :

$$D = 2h \left[|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| + |-1\rangle\langle -1| + |2\rangle\langle 2| + |-2\rangle\langle -2| + \dots \right] \\ - h \left[|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle -1| + |-1\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| + \dots \right]$$

onde $h = \frac{k}{m}$.

Obtida a expressão para o operador dinâmico, procuramos agora os coeficientes da fração continuada, focalizando o sítio 0 como sendo o sítio central :

$$|1\rangle = |0\rangle;$$

$$D|1\rangle = a_1 |1\rangle + b_2 |2\rangle;$$

$$a_1 = \langle 1|D|1\rangle = \langle 0|D|0\rangle;$$

$$a_1 = 2h.$$

$$b_2 |2\rangle = D|1\rangle - a_1 |1\rangle = D|0\rangle - 2h|0\rangle;$$

$$= 2h|0\rangle - h|1\rangle - h|1\rangle - 2h|0\rangle;$$

$$= -h(|1\rangle + |-1\rangle);$$

$$\langle 2|b_2^* b_2 |2\rangle = h^2(1+1) = 2h^2;$$

$$|b_2|^2 = 2h^2.$$

Se escolhermos a fase de $|2\rangle$ tal que :

$$b_2 = \sqrt{2} h.$$

teremos então :

$$|2\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |-1\rangle) .$$

$$D|2\rangle = b_2|1\rangle + a_2|2\rangle + b_3|3\rangle ;$$

$$a_2 = \langle 2|D|2\rangle = \frac{1}{2} (\langle 1| + \langle -1|) D (|1\rangle + |-1\rangle) ;$$

$$a_2 = \frac{1}{2} (\langle -1| + \langle 1|) (2h|1\rangle - h|2\rangle - 2h|0\rangle + 2h|-1\rangle - h|-2\rangle) ;$$

$$a_2 = 2h .$$

$$b_3|3\rangle = D|2\rangle - a_2|2\rangle - b_2|1\rangle ;$$

$$= \frac{-1}{\sqrt{2}} \left(D(|1\rangle + |-1\rangle) - h(|1\rangle + |-1\rangle) + h|0\rangle \right) ;$$

$$= \frac{-1}{\sqrt{2}} \left(2h|1\rangle - h|2\rangle - 2h|0\rangle + 2h|-1\rangle - h|-2\rangle - h(|1\rangle + |-1\rangle) - |0\rangle \right) ;$$

$$b_3|3\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} (|-2\rangle + |2\rangle) .$$

Se escolhermos a fase de $|3\rangle$ tal que :

$$b_3 = h ,$$

então

$$|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-2\rangle + |2\rangle) .$$

Convém ressaltar que estamos escrevendo as operações de uma maneira detalhada, para evidenciar como surgem os novos vetores $\{|n\rangle\}$ e quais os vetores $|i\rangle$ envolvidos em todas as fases.

Para a cadeia infinita, os resultados que já possuímos, aliados aos obtidos computacionalmente, são suficientes para uma análise.

Reduzindo-nos a poucos coeficientes e tendo como valores

$k=47300$ dyn/cm e $m=307,51$ u.m.a. , teremos (as unidades dos coeficientes são s^{-2}) :

$$a_1=307,63$$

$$b_1=0$$

$$a_2=a_1$$

$$b_2=217,52$$

$$a_3=a_2$$

$$b_3=153,81$$

$$a_4=a_n=a_1$$

$$b_4=b_n=b_3$$

Para comentarmos estes resultados convém lembrar que a matriz D já era tridiagonal na base $\{|i\rangle\}$, só que infinita (no sentido em que o elemento $\langle 0|D|0\rangle$ não pode ser identificado com o elemento $D_{1,1}$. Na nova base, vimos que temos agora uma matriz semi-infinita e notamos que somente um valor mudou : b_2 ($\langle 0|D|0\rangle$ é $D_{1,1}$ e quanto aos valores das três diagonais, na base $\{|i\rangle\}$, estes eram iguais a a_1 para a diagonal principal e b_2 para as diagonais secundárias) .

A mudança do primeiro elemento das diagonais secundárias é devido ao fato de estarmos 'dobrando' a cadeia infinita em uma cadeia semi-infinita.

Nota-se na construção dos novos vetores que eles são combinações lineares de vetores equidistantes do átomo central, como havíamos discutido.

Como temos aqui um caso onde os coeficientes convergem rapidamente, podemos usar a terminação $t(\omega^2)$, já descrita anteriormente. Podemos praticamente escolher o parâmetro n igual a 2, ou seja, somente usaremos o par (a_1, b_2) e depois já podemos usar a função $t(\omega^2)$ para terminar a fração continuada. O resultado obtido é mostrado na figura 3.

Note-se na figura a determinação dos limites da banda e a própria forma da curva, que reproduz perfeitamente o resultado obtido através de um cálculo utilizando o espaço recíproco.

Para o cálculo dos elementos não diagonais da função de Green

$U_{\alpha,\beta}^{(1,1';\omega)}$, o procedimento é similar, onde :

$$P_{\alpha,\beta}^{(1,1';\omega)} = \frac{-1}{2\pi} \text{Im} \{ U_{\alpha,\beta}^{+(1,1';\omega)} - U_{\alpha,\beta}^{-(1,1';\omega)} \} \quad (2.50)$$

onde para $U_{\alpha,\beta}^{+(1,1';\omega)}$ temos

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1_0, \alpha_0\rangle + |1'_0, \beta_0\rangle \} \quad (2.51)$$

e para $U_{\alpha,\beta}^{-(1,1';\omega)}$:

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1_0, \alpha_0\rangle - |1'_0, \beta_0\rangle \} \quad (2.52)$$

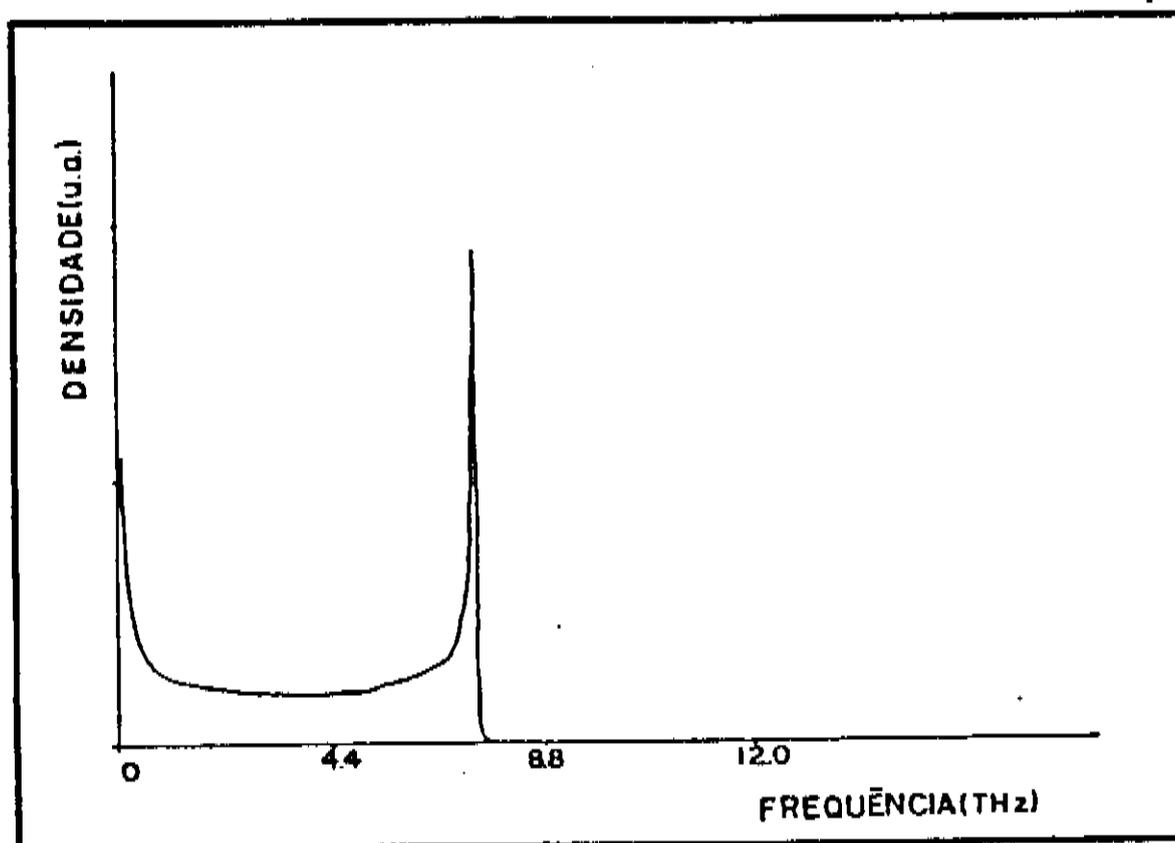


figura 3

3. MODELO DINÂMICO PARA O TUNGSTÊNIO

Neste capítulo determinamos os elementos da matriz dinâmica $[D_{\alpha,\beta}(l,l')]$ dentro do modelo de pequenos deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio, onde os termos não harmônicos são desprezados.

A seguir mostramos o cálculo das constantes de força para o tungstênio, partindo da expressão do modelo de potencial até obtermos as equações de movimento. Após mostramos como foi feito o ajuste destas constantes de força aos dados experimentais e mostramos os resultados finais.

No modelo dinâmico adotado neste trabalho para o tungstênio, adotamos a linha de Wallis e colaboradores [18], onde escolhe-se uma forma empírica razoável para o potencial de dois corpos, fazendo-se com que cada átomo possua interações até com seus terceiros vizinhos. A escolha se justifica no sentido de que o modelo de terceiros vizinhos reproduz resultados semelhantes àqueles obtidos por um modelo de até oitavos vizinhos [19]. Acredita-se que o modelo de terceiros vizinhos descreve bem a dinâmica do tungstênio no interior do sólido com a vantagem que ainda é um número tal de vizinhos que o Método de Recorrência pode ser usado eficientemente.

Sendo o tungstênio um metal de transição com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, teremos para um modelo de interações de terceiros vizinhos para um átomo situado na posição (l,m,n) , 8 primeiros vizinhos nas posições $(l\pm 1,m\pm 1,n\pm 1)$, 6 segundos vizinhos nas posições $(l\pm 2,m,n)$, $(l,m\pm 2,n)$, $(l,m,n\pm 2)$ e

12 terceiros vizinhos nas posições $(l \pm 2, m \pm 2, n)$, $(l \pm 2, m, n \pm 2)$, $(l, m \pm 2, n \pm 2)$, em um total de 28 átomos. O tipo de interação escolhido é o potencial Lennard-Jones 6-12 :

$$\phi_1(r) = \frac{A_1}{r^{12}} - \frac{B_1}{r^6} \quad (3.1a)$$

$$\phi_2(r) = \frac{A_2}{r^{12}} - \frac{B_2}{r^6} \quad (3.1b)$$

$$\phi_3(r) = \frac{A_3}{r^{12}} - \frac{B_3}{r^6} \quad (3.1c)$$

onde os índices 1, 2 e 3 indicam o potencial para os primeiros, segundos, e terceiros vizinhos e r é distância entre as partículas interagentes.

Para a posição de equilíbrio do sólido temos que $r=r_0$ para os primeiros vizinhos, $r=2r_0/\sqrt{3}$ para segundos vizinhos e $r=2\sqrt{2}r_0/\sqrt{3}$ para os terceiros vizinhos.

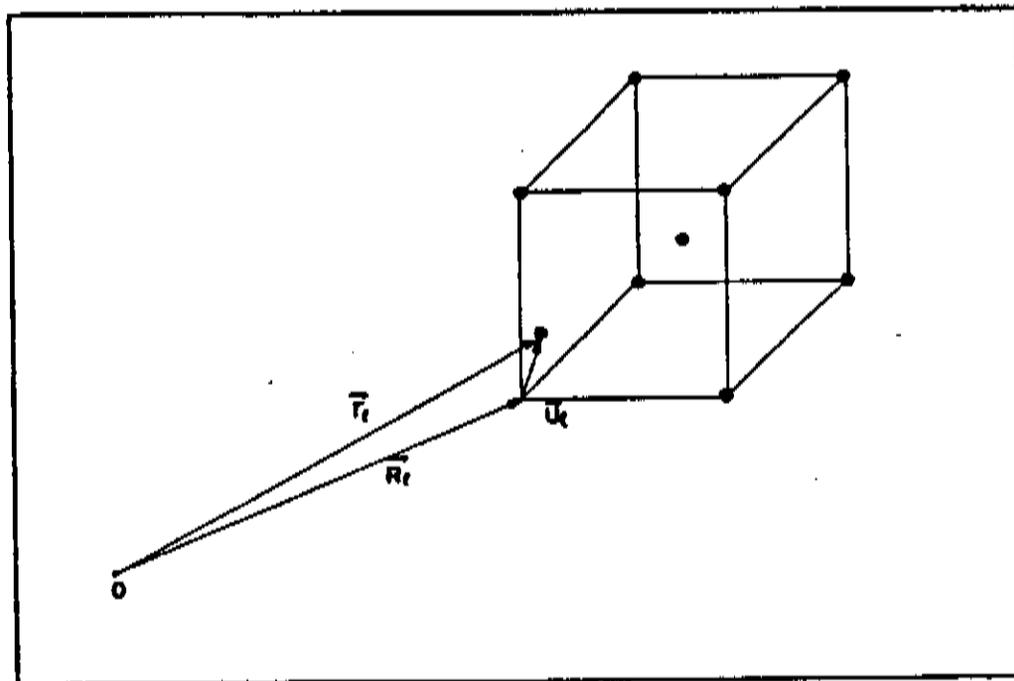


figura 4

Seja \vec{r}_1 o vetor posição do átomo 1. Então :

$$\vec{r}_1 = \vec{R}_1 + \vec{u}_1 \quad (3.2)$$

onde \vec{R}_1 é o vetor posição do ponto 1 da rede e \vec{u}_1 o deslocamento do átomo 1 de sua posição de equilíbrio, sendo $r = |\vec{r}|$.

O potencial total é :

$$V = \frac{1}{2} \sum_1 \left\{ \sum_{1'=1+\delta_1} \phi_1(|\vec{r}_1 - \vec{r}_{1'}|) + \sum_{1'=1+\delta_2} \phi_2(|\vec{r}_1 - \vec{r}_{1'}|) + \sum_{1'=1+\delta_3} \phi_3(|\vec{r}_1 - \vec{r}_{1'}|) \right\} \quad (3.3)$$

ou

$$V = \frac{1}{2} \sum_1 \left\{ V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_1) + V_3(\vec{r}_1) \right\} \quad (3.4)$$

que pode ser expandido na forma :

$$V = \phi_0 + \frac{1}{4} \sum_{1,1'} \sum_{\alpha,\beta} \phi_{\alpha\beta} [u_\alpha(1) - u_\alpha(1')] [u_\beta(1) - u_\beta(1')] \quad (3.5)$$

Consideremos, em favor da simplicidade, somente o termo devido aos primeiros vizinhos :

$$\begin{aligned} V_1(\vec{r}_1) &= \sum_{1'=1+\delta_1} \phi_1(|\vec{r}_1 - \vec{r}_{1'}|) = \sum_{1'=1+\delta_1} \phi_1(|\vec{v}(1,1') + \vec{A}(1,1')|) \\ &= \sum_{1'=1+\delta_1} \left\{ \phi_1(|\vec{A}|) + \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta} \phi_{\alpha\beta} v_\alpha(1,1') v_\beta(1,1') + \dots \right\} \quad (3.6) \end{aligned}$$

onde desprezamos termos acima de segunda ordem e :

$$\vec{v}(1,1') = \vec{u}_1 - \vec{u}_{1'} = (u_x - u_{x'})\vec{i} + (u_y - u_{y'})\vec{j} + (u_z - u_{z'})\vec{k} = v_x\vec{i} + v_y\vec{j} + v_z\vec{k} \quad (3.7)$$

$$\vec{A}(1,1') = \vec{R}_1 - \vec{R}_{1'} = (R_x - R_{x'})\vec{i} + (R_y - R_{y'})\vec{j} + (R_z - R_{z'})\vec{k} = A_x\vec{i} + A_y\vec{j} + A_z\vec{k} \quad (3.8)$$

$$\phi_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial \phi_1}{\partial v_\alpha \partial v_\beta} \right|_{\text{equil}} \quad (3.9)$$

$$\phi_1(\vec{A}) = \phi_1 \Big|_{\text{equil}} \quad (3.10)$$

sendo que a expressão (3.9) nos fornece as constantes de força a serem ajustadas aos dados experimentais de dispersão de fônons no interior do sólido.

A energia cinética é dada por:

$$T = \frac{1}{2} m \sum_1 \dot{\vec{r}}^2 = \frac{1}{2} m \sum_1 \dot{\vec{u}}_1^2 \quad (3.11)$$

Usando a equação de Lagrange :

$$\frac{\partial L}{\partial u_\alpha(1)} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_\alpha(1)} \quad (3.12)$$

ou

$$\frac{-\partial V}{\partial u_\alpha(1)} = \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{u}_\alpha(1)} = m\ddot{u}_\alpha(1) \quad (3.13)$$

obtem-se as equações de movimento :

$$m\ddot{u}_\alpha(l) = \sum_{l',\beta} \phi_{\alpha\beta}(l,l') [u_\beta(l') - u_\beta(l)] \quad (3.14)$$

Escolhendo um sistema de referência ao longo das arestas do sistema cristalino cúbico, pode-se escrever, desprezando os efeitos de superfície, para a componente de força na direção x :

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_x(l,m,n) = & \alpha_1 \sum_{\lambda,\mu,\sigma=\pm 1} \left[u_x(l+\lambda, m+\mu, n+\sigma) - u_x(l,m,n) \right] \\ & + \alpha_2 \sum_{\lambda,\mu,\sigma=\pm 1} \left[\lambda\mu u_y(l+\lambda, m+\mu, n+\sigma) + \lambda\sigma u_z(l+\lambda, m+\mu, n+\sigma) \right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde pode-se mostrar que (ver apêndice I) :

$$\alpha_1 = \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial v_x^2} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} = \frac{1}{3} \left[\phi_1''(r_0) + \frac{2}{r_0} \phi_1'(r_0) \right] \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial v_y \partial v_x} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} = \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial v_z \partial v_x} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} \\ &= \frac{1}{3} \left[\phi_1''(r_0) - \frac{1}{r_0} \phi_1'(r_0) \right] \end{aligned} \quad (3.17)$$

Procedendo de maneira similar para os segundos e terceiros vizinhos, temos que a equação completa para a componente x de um átomo na posição (l,m,n) é dada por :

$$\begin{aligned}
m\dot{u}_x(1,m,n) &= \alpha_1 \sum_{\lambda,\mu,\sigma=\pm 1} \left[u_x(1+\lambda,m+\mu,n+\sigma) - u_x(1,m,n) \right] \\
&+ \alpha_2 \sum_{\lambda,\mu,\sigma=\pm 1} \left[\lambda\mu u_y(1+\lambda,m+\mu,n+\sigma) + \lambda\sigma u_z(1+\lambda,m+\mu,n+\sigma) \right] \\
&+ \beta_1 \sum_{\lambda=\pm 2} \left[u_x(1+\lambda,m,n) - u_x(1,m,n) \right] \\
&+ \beta_2 \sum_{\lambda=\pm 2} \left[u_x(1,m+\lambda,n) + u_x(1,m,n+\lambda) - 2u_x(1,m,n) \right] \\
&+ \eta_1 \left\{ \sum_{\lambda,\sigma=\pm 2} \left[u_x(1+\lambda,m,n+\sigma) - u_x(1,m,n) \right] \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\lambda,\mu=\pm 2} \left[u_x(1+\lambda,m+\mu,n) - u_x(1,m,n) \right] \right\} \\
&+ \eta_2 \sum_{\mu,\sigma=\pm 2} \left[u_x(1,m+\mu,n+\sigma) - u_x(1,m,n) \right] \quad (3.18) \\
&+ \frac{1}{4} \eta_3 \left\{ \sum_{\lambda,\mu=\pm 2} \lambda\mu u_y(1+\lambda,m+\mu,n) + \sum_{\lambda,\sigma=\pm 2} \lambda\sigma u_z(1+\lambda,m,n+\sigma) \right\}
\end{aligned}$$

onde α_1 e α_2 são dadas pelas relações (3.16) e (3.17) e :

$$\beta_1 = \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial v_x^2} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} = \phi_2' \left(\frac{2r_0}{\sqrt{3}} \right) \quad (3.19)$$

$$\beta_2 = \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial v_z^2} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} = \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial v_y^2} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} = \frac{\sqrt{3}}{2r_0} \phi_2' \left(\frac{2r_0}{\sqrt{3}} \right) \quad (3.20)$$

para os segundos vizinhos e finalmente

$$\eta_1 = \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial v_x^2} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} = \frac{1}{2} \left[\phi_3' \left(\frac{2\sqrt{2}r_0}{\sqrt{3}} \right) + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}r_0} \phi_3 \left(\frac{2\sqrt{2}r_0}{\sqrt{3}} \right) \right] \quad (3.21)$$

$$\eta_2 = \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial v_y^2} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} = \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial v_z^2} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}r_0} \phi_3 \left(\frac{2\sqrt{2}r_0}{\sqrt{3}} \right) \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \eta_3 &= \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial v_y \partial v_x} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} = \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial v_z \partial v_x} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} \\ &= \frac{1}{2} \left[\phi_3' \left(\frac{2\sqrt{2}r_0}{\sqrt{3}} \right) - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}r_0} \phi_3 \left(\frac{2\sqrt{2}r_0}{\sqrt{3}} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.23)$$

para os terceiros vizinhos.

As equações de movimento para as direções y e z são obtidas análogamente e podem ser determinadas a partir da eq.(3.18) através da permutação circular dos índices x,y,z bem como dos incrementos λ, μ, σ .

A matriz dinâmica $[D_{\alpha, \beta}^{(1,1')}]$, introduzida no capítulo anterior, possui seus elementos definidos por :

$$D_{\alpha, \beta}^{(1,1'); \omega} = -\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \phi}{\partial v_\alpha \partial v_\beta} \Big|_{v_x=v_y=v_z=0} \quad (3.24)$$

Quanto à determinação das constantes de força, ainda devemos

levar em conta nas equações um termo de 'angle bending force' $\frac{1}{2}\gamma(\Delta\theta)^2$, que deve ser considerado nas equações, uma vez que a condição de Cauchy não é satisfeita. As equações que utilizaremos para calcular as constantes de força são obtidas primeiramente no limite contínuo, onde as constantes de força do sistema podem ser relacionados com a célula unitária de lado $2a$ e as constantes elásticas C_{11} , C_{12} e C_{44} como :

$$aC_{11} = \alpha_1 + \beta_1 + 4\eta_1 + 6\gamma \quad (3.25a)$$

$$aC_{12} = \alpha_2 + 2\eta_3 - 3\gamma \quad (3.25b)$$

$$aC_{44} = \alpha_2 + 2\eta_3 + \gamma \quad (3.25c)$$

Outras três relações podem ser obtidas através da equação (3.11) onde procura-se soluções do tipo :

$$u_\alpha = u_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3.26)$$

Obtém-se então uma matriz dinâmica $D(k_1, k_2, k_3)$ de dimensões 3×3 , cujos elementos são obtidos com uma permutação cíclica do índices i, j e k :

$$\begin{aligned} MD_{11} = & 4(\alpha_1 + 3\gamma + \beta_2 + 2\eta_1 + \eta_2) - 8(\alpha_1 + 2\gamma) \cos(k_1 a) \cos(k_j a) \cos(k_k a) \\ & + 4(\beta_1 + 4\gamma) \sin^2(k_1 a) - 2[\beta_2 - \gamma + 2\eta_1 \cos(2k_1 a)] [\cos(2k_j a) + \cos(2k_k a)] \\ & - 4\eta_2 \cos(2k_j a) \cos(2k_k a) \end{aligned} \quad (3.27a)$$

$$MD_{ij} = 8(\alpha_2 - \gamma) \cos(k_k a) \sin(k_i a) \sin(k_j a) + 16\eta_3 \sin(k_i a) \sin(k_j a) \cos(k_i a) \cos(k_j a) \quad (3.27b)$$

que diagonalizada fornece os modos normais de vibração para um dado \vec{k} .

Para 3 pontos de alta simetria da zona de Brillouin teremos:

$$M\omega_L^2\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, 0\right) = 4(2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + 4\eta_1 - 2\eta_3 + 5\gamma) \quad (3.28a)$$

$$M\omega^2\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right) = 4(2\alpha_1 + \beta_1 + 2\beta_2 + 6\gamma) \quad (3.28b)$$

$$M\omega^2(\pi, 0, 0) = 16(\alpha_1 + 2\gamma) \quad (3.28c)$$

Como uma última condição, temos que para o equilíbrio, a energia potencial do sistema em relação ao espaçamento entre os átomos :

$$4\phi'_1(r_0) + 2\sqrt{3}\phi'_2(2r_0/\sqrt{3}) + 4\sqrt{6}\phi'_3(2\sqrt{2}r_0/\sqrt{3}) = 0 \quad (3.30)$$

para um modelo de terceiros vizinhos numa rede bcc. Substituindo as eqs. (3.16,17) e (3.19-23) na eq. (3.30) teremos :

$$\alpha_1 - \alpha_2 + \beta_2 + 4\eta_1 - 4\eta_3 = 0 \quad (3.31)$$

Assim, as constantes de força são obtidas através das equações (3.25), (3.29) e (3.31).

Neste modelo que construímos para o substrato de tungstênio, não consideramos efeitos de superfície tais como relaxações nas

$$MD_{1j} = 8(\alpha_2 - \gamma) \cos(k_x a) \sin(k_1 a) \sin(k_j a) + 16\eta_3 \sin(k_1 a) \sin(k_j a) \cos(k_1 a) \cos(k_j a) \quad (3.27b)$$

que diagonalizada fornece os modos normais de vibração para um dado \vec{k} .

Para 3 pontos de alta simetria da zona de Brillouin teremos:

$$M\omega_L^2\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, 0\right) = 4(2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + 4\eta_1 - 2\eta_3 + 5\gamma) \quad (3.28a)$$

$$M\omega^2\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right) = 4(2\alpha_1 + \beta_1 + 2\beta_2 + 6\gamma) \quad (3.28b)$$

$$M\omega^2(\pi, 0, 0) = 16(\alpha_1 + 2\gamma) \quad (3.28c)$$

Como uma última condição, temos que para o equilíbrio, a energia potencial do sistema em relação ao espaçamento entre os átomos :

$$4\phi_1'(r_0) + 2\sqrt{3}\phi_2'(2r_0/\sqrt{3}) + 4\sqrt{6}\phi_3'(2\sqrt{2}r_0/\sqrt{3}) = 0 \quad (3.30)$$

para um modelo de terceiros vizinhos numa rede bcc. Substituindo as eqs.(3.16,17) e (3.19-23) na eq.(3.30) teremos :

$$\alpha_1 - \alpha_2 + \beta_2 + 4\eta_1 - 4\eta_3 = 0 \quad (3.31)$$

Assim, as constantes de força são obtidas através das equações (3.25), (3.29) e (3.31).

Neste modelo que construímos para o substrato de tungstênio, não consideramos efeitos de superfície tais como relaxações nas

constantes de força ou rearranjo geométrico das posições próximas à superfície (reconstrução da superfície).

4. ESPECTROS VIBRACIONAIS PARA O TUNGSTÊNIO

Este capítulo é dedicado a análise de espectros de fônons do tungstênio, sem a presença do adsorvente. Analisaremos algumas curvas da função densidade espectral $\rho_{\alpha,\beta}^{(l,l');\omega}$ para sítios situados no interior do sólido e próximos às superfícies (001) e (110).

Uma vez que já calculamos os elementos da matriz dinâmica $[D_{i,j}^{(l,l')}]$ no capítulo anterior, estamos aptos a utilizar o formalismo do MR desenvolvido no capítulo 2.

Os eixos do nosso sistema cartesiano alinham-se paralelamente às arestas do cubo unitário, de maneira que o eixo \hat{z} aponta na direção (001). Por motivos de simetria, $\rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho_{zz}$ para um átomo do interior do sólido.

Trabalhamos com uma matriz de $27 \times 27 \times 27$ pontos onde os átomos de tungstênio ocupam as posições de uma rede bcc. Definimos a notação para a base primitiva como $\{|l,m,n,\alpha\rangle\}$, onde (l,m,n) são as coordenadas do átomo e α a direção cartesiana do vetor. A notação para a base que tridiagonaliza a matriz dinâmica será $\{|n\rangle\}$.

Para o cálculo das densidades espectrais, após o cálculo dos coeficientes, precisamos definir o tratamento dado à terminação para a fração continuada. Neste trabalho, utilizamos a terminação com a função $t(\omega^2)$, mostrada no capítulo 2, que de acordo com o trabalho de Black, Laks e Mills [15], apresenta melhores resultados do que escrever a densidade de estados como uma soma ponderada de funções delta com uma largura de linha dependente da

parte imaginária de ω^2 . Se tomarmos $t(\omega^2)$ igual a zero, podemos definir uma largura efetiva de banda como sendo $\omega_M^2 - \omega_m^2$, onde ω_M e ω_m são as posições dos polos de maior e menor frequência na expressão da fração continuada como uma soma de funções delta com seus respectivos pesos, usando a_1 até a_N e b_2 até b_N . Esta largura efetiva de banda pode ser escrita como $4b_\infty$, ou $2a_\infty$ e com estes valores calculamos a função $t(\omega^2)$, quando possuímos um dado número N de coeficientes calculados, que depende do tamanho do aglomerado utilizado. O comportamento desta largura efetiva em função de N pode ser visto na figura 6.c, tanto para o interior do tungstênio como para um átomo na superfície (001). Esta largura efetiva de banda, à medida que N cresce, converge para o valor $2a_\infty$ de um aglomerado infinito.

O mecanismo para o cálculo dos novos vetores $\{|n\rangle\}$ é dado pela eq.(2.26) como já pudemos ver no exemplo da cadeia linear no cap. 2. Lá, estes são combinações lineares de orbitais que estão situados a uma distância constante do átomo central. Para o caso tridimensional esta relação continua válida, só que agora os orbitais estão circunscritos a uma região concêntrica ao átomo central. A tendência é de que ao aumento de n , aumente a distância da região ao átomo central, bem como a espessura desta.

No entanto o número de coeficientes exatos pode ser facilmente relacionado com o tamanho do aglomerado. Por exemplo, o vetor $|2\rangle$, que é a combinação linear de todos os vetores ligados aos primeiros vizinhos do átomo central, no nosso modelo de interações de até terceiros vizinhos e 3 graus de liberdade por átomo, reúne nesta combinação todos os vetores ligados aos átomos do tipo 1, 2 e 3 na figura 5. Com isto nota-se que para calcular o par (a_1, b_2)

precisamos de um cubo de $5 \times 5 \times 5$ pontos (neste cubo há 35 átomos, mas somente necessitamos de 27, ou seja, o átomo central mais os seus 26 primeiros vizinhos). Para o par (a_2, b_3) necessitamos de uma matriz de $7 \times 7 \times 7$ pontos (onde somente 149 pontos são de interesse) e assim por diante. Assim, com uma matriz de $27 \times 27 \times 27$ pontos somos capazes de calcular exatamente até o par (a_6, b_7) , ou seja, 6 pares.

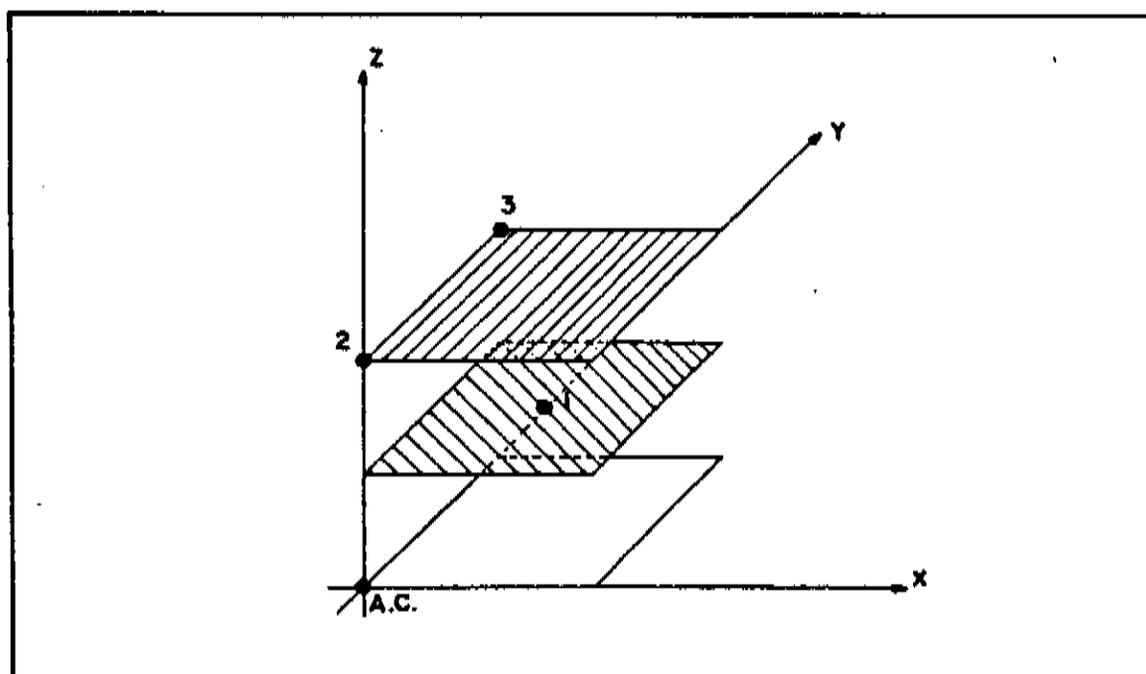


figura 5 : Posições relativas entre o átomo central do aglomerado (A.C.) e seus primeiros (1), segundos (2) e terceiros (3) vizinhos.

Efetuamos também estudos de correlação de movimentos de vários pares de átomos, para verificar o movimento relativo destes em alguns casos de interesse.

Podemos ver na eq.(2.19), que para um dado valor de ω , é a função $\rho_{\alpha, \beta}(1, 1'; \omega)$ que nos dá o peso daquele modo normal bem como, pelo seu sinal, o movimento relativo entre os átomos 1 e 1', nas direções α e β , respectivamente. Uma análise das curvas de $\rho_{\alpha, \beta}(1, 1'; \omega)$ pode então nos trazer algumas informações. Podemos deduzir uma regra de soma a ser obedecida por $\rho_{\alpha, \beta}(1, 1'; \omega)$. Combinando as equações (2.18) e (2.12), temos :

$$\int_0^{\infty} d\omega \rho_{\alpha,\beta}^{(1,1');\omega} = \delta_{\alpha,\beta} \delta_{1,1'} \quad (4.1)$$

onde $\delta_{\alpha,\beta}$ e $\delta_{1,1'}$ são funções delta de Kroenecker. Desta relação nota-se que a área sob a curva de $\rho_{\alpha,\beta}^{(1,1');\omega}$ é positiva para o caso de autocorrelações e nula para $\alpha \neq \beta, 1 \neq 1'$.

Passando a mostrar os resultados, mostramos primeiramente o cálculo da função densidade espectral para o caso $\alpha = \beta, 1 = 1'$ para um átomo no interior do sólido.

Na tabela 1 apresentamos os 8 pares calculados para o cubo de $27 \times 27 \times 27$ pontos, onde todos os pares são exatos (unidade = THz²) :

n	a	b
1	997,04	0,0
2	1011,99	396,80
3	799,92	452,01
4	941,37	419,31
5	938,68	487,34
6	884,28	451,53
7	440,78

tabela 1

Na figura 8 mostramos densidades de fônons para o interior do sólido de acordo com o método descrito acima. Na figura 8.a temos o cálculo da densidade de fônons utilizando 8 pares de coeficientes da fração continuada. O espectro está contido no intervalo [0;6,8]THz, que também chamaremos de região de baixas frequências, uma vez que os modos introduzidos pela adsorção se encontram em frequências bem mais altas. Os dois modos proeminentes estão situados em 4,75 e 6,28 THz . Na figura 8.b temos curvas para o cálculo da densidade com 2, 3 e 6 pares de

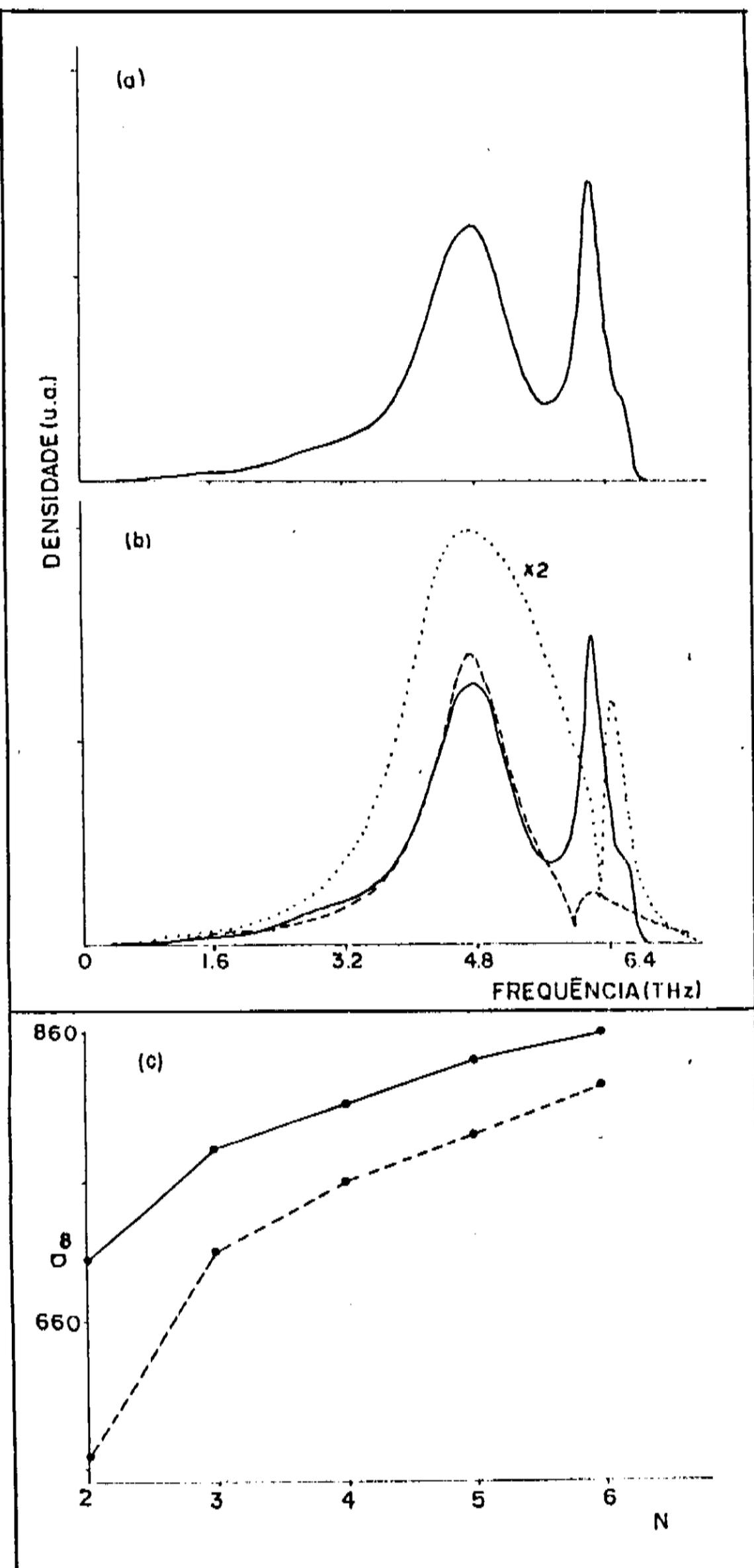


figura 6 : (a) Densidade de fônons para um átomo no interior do sólido. (b) Evolução da densidade em função do número de coeficientes usados na fração continuada : 2 pares (linha pontilhada), 3 pares (linha tracejada) e 6 pares (linha cheia). (c) Comportamento da largura efetiva de banda em função do número de coeficientes.

coeficientes, usando sempre a mesma maneira para calcular as estimativas de a_{∞} e b_{∞} usados na terminação. Como as curvas para 4 e 5 pares são quase idênticas a obtida para o caso de seis pares e a comparação desta última com cálculos que se utilizam do espaço recíproco mostra que o resultado é muito bom [19]. As estruturas obtidas no cálculo são portanto estruturas confiáveis e não provocadas por erros na terminação.

Na figura 7 temos a densidade espectral de correlação para um átomo do interior do sólido, posição (0,0,0), e um primeiro vizinho no plano (001), posição (2,0,0), com o movimento de ambos tomados na direção z, superposta à densidade de fônons por átomo para o interior do sólido. Vemos que o fônon em 4,75 THz é essencialmente um modo que no qual os dois átomos vibram em oposição de fase, figura 8.a, enquanto que para a frequência de 6,26 THz a tendência é para um movimento em fase, figura 8.b .

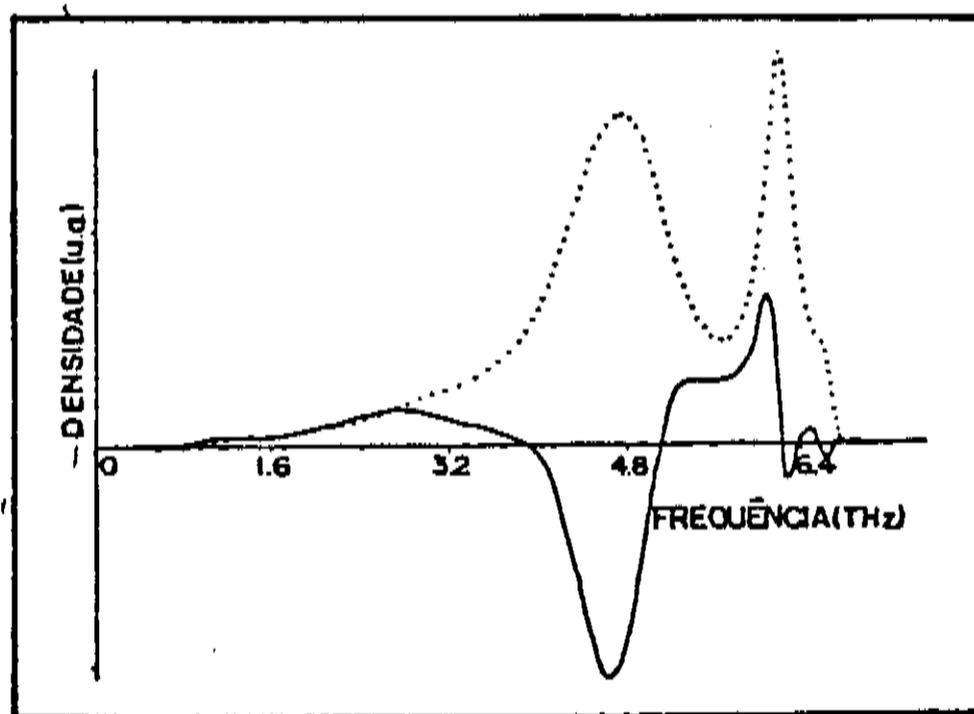


figura 7 : A curva de correlação (linha cheia) superposta à curva da densidade de fônons (linha pontilhada) para um átomo no interior do sólido.

Para os átomos situados na superfície (001), perdemos a simetria na direção z e a superfície é paralela ao plano X-Y.

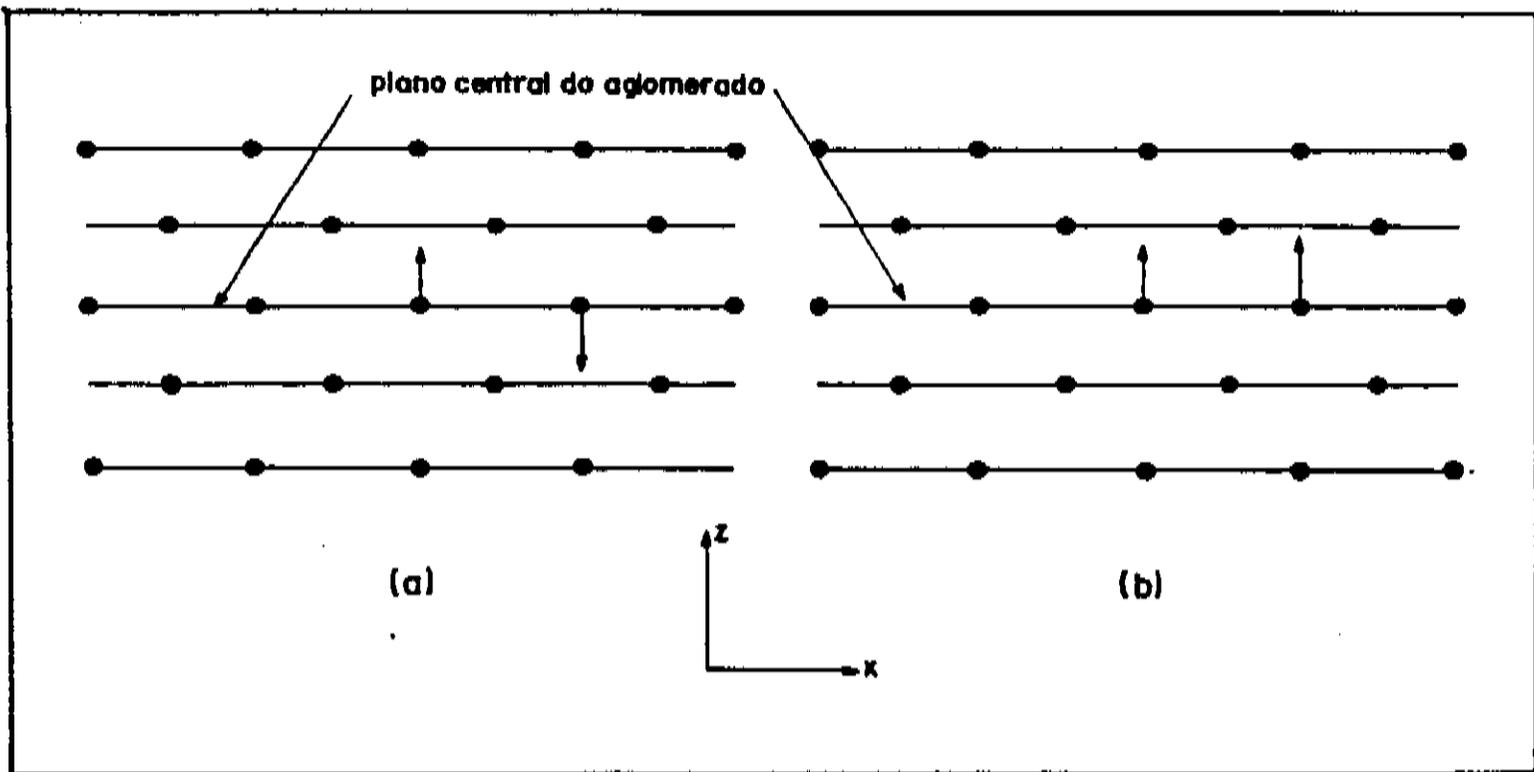


figura 8 : Movimento relativo de dois primeiros vizinhos num plano (001) no interior do sólido : (a) movimento em oposição de fase e (b) em fase.

A figura 9.a apresenta o espectro vibracional na direção z para um átomo da superfície. A forma do espectro muda em relação ao volume e vemos um modo proeminente situado na frequência de 3,27 THz. Note-se em comparação com a figura 6.a que temos somente sinais daqueles que são os picos do espectro para o interior do sólido.

Já a figura 9.b mostra o espectro vibracional na direção z para átomos situados no primeiro e segundo plano abaixo da superfície, átomos 2 e 3 na figura 9.c. Vemos que para o átomo situado no segundo plano já temos a estrutura do volume, sendo as diferenças : i) o pico de menor frequência prevalece sobre o de menor e ii) os valores de frequência dos picos apresentam uma diferença de 2% .

A linha cheia da figura 10 se refere à movimentos paralelos à superfície, onde por motivos de simetria as direções x e y são equivalentes, razão pela qual apresentamos resultados de somente uma direção. As outras linhas se referem ao mesmo movimento para

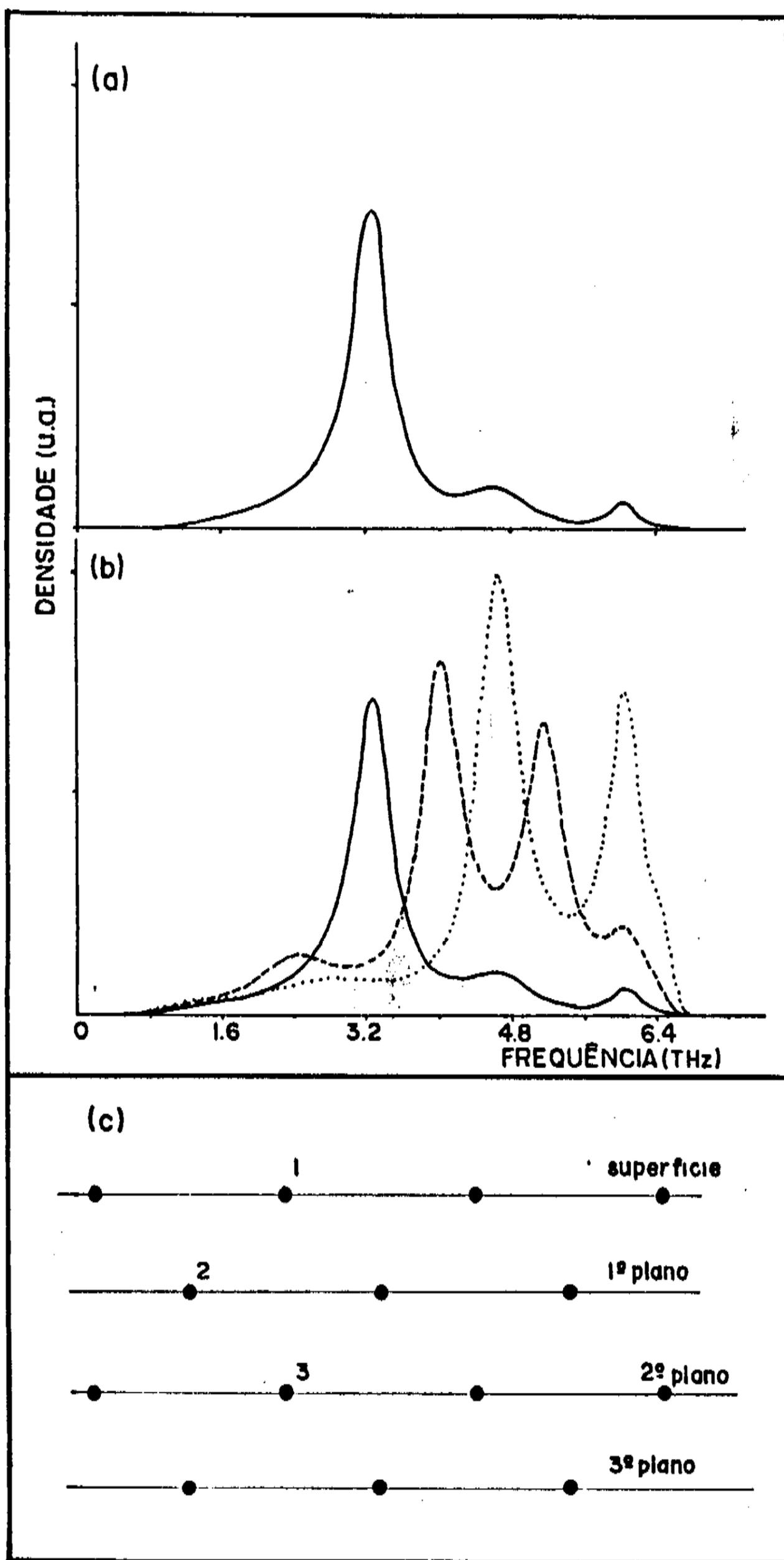


figura 9 : (a) Densidade de fônons para um átomo na superfície (001) projetada na direção perpendicular a esta. (b) Evolução deste espectro em direção à estrutura de volume : superfície (linha cheia), primeiro (linha tracejada) e segundo (linha pontilhada) planos baixo. (c) Posições relativas ocupadas pelos átomos.

os átomos 2 e 3 da figura 9.c. Para a superfície temos picos em 4,19 e 5,34 THz que no plano abaixo deslocam-se para quase igualar-se com a estrutura do volume. Para o átomo da superfície temos um pronunciamento da curva na região de frequências na qual ocorre o pico da direção z, mas sem destacar-se do restante da estrutura. Este é tipicamente um pico de superfície, uma vez que desaparece logo nos primeiros planos abaixo [20], o que fica implícito pelo peso deste modo na densidade de estados.

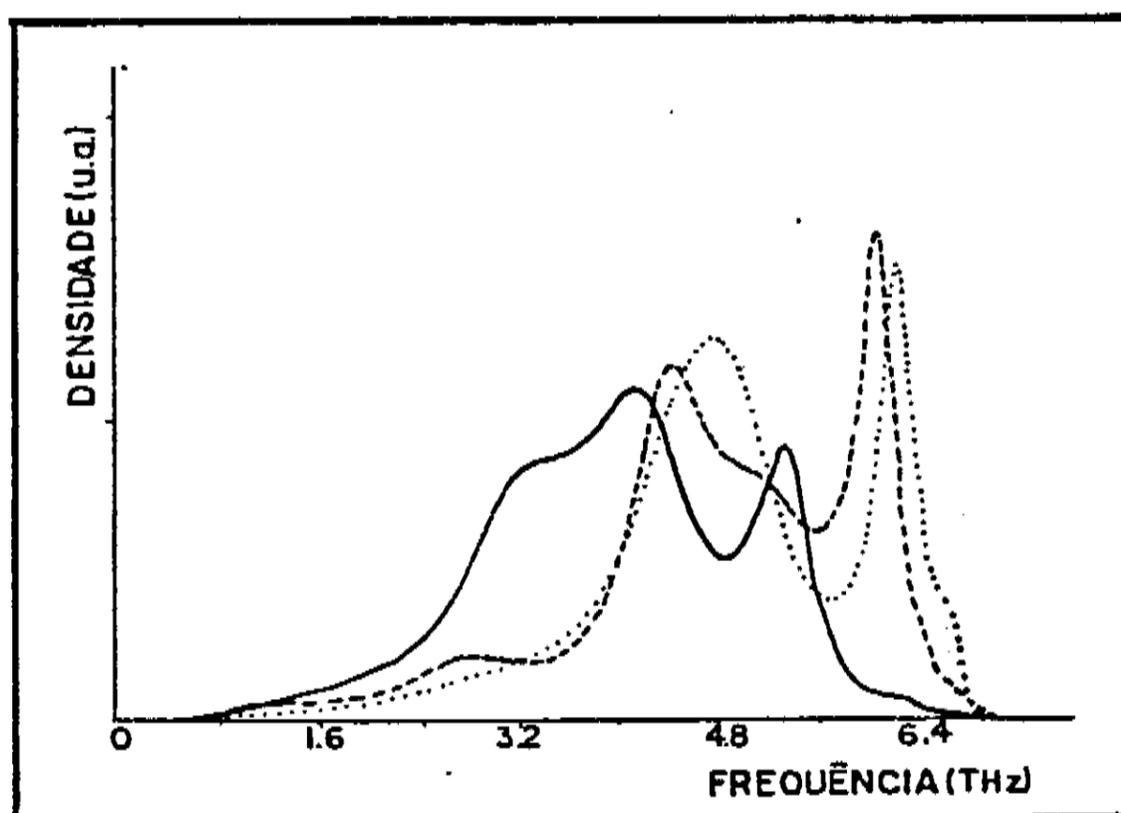


figura 10 : Densidade de fônons para a direção x (ou y), paralela ao plano (001), de um átomo na superfície (linha cheia), primeiro plano abaixo (linha tracejada) e volume (linha pontilhada).

Temos na figura 11 o resultado para a correlação, entre átomos que guardam entre si a mesma relação daqueles calculados no interior do sólido, ou seja, são primeiros vizinhos no plano (001). Nota-se que o fônon de superfície é uma vibração em oposição de fase para átomos vizinhos na superfície. Um resultado interessante é que para os valores de frequências para os quais teremos os fônons do volume, 4,75 e 6,22 THz, na superfície (001) invertem seus movimentos relativos. O pico em 4,75 THz, no volume,

apresenta movimento em oposição de fase, e na superfície, em fase. O inverso ocorre para o pico em 6,22 THz. Além disso, a estrutura da curva de correlação não converge tão rapidamente para a estrutura de volume, à medida que avançamos para o interior do sólido, quanto a curva de densidade. Neste caso específico, as estruturas de volume são encontradas somente no terceiro plano abaixo da superfície. Já na figura 12, temos a curva para os mesmos átomos, só que agora na direção x, paralela ao plano. Nota-se que os dois picos de fônons remanescentes do volume agora movimentam-se em oposição de fase.

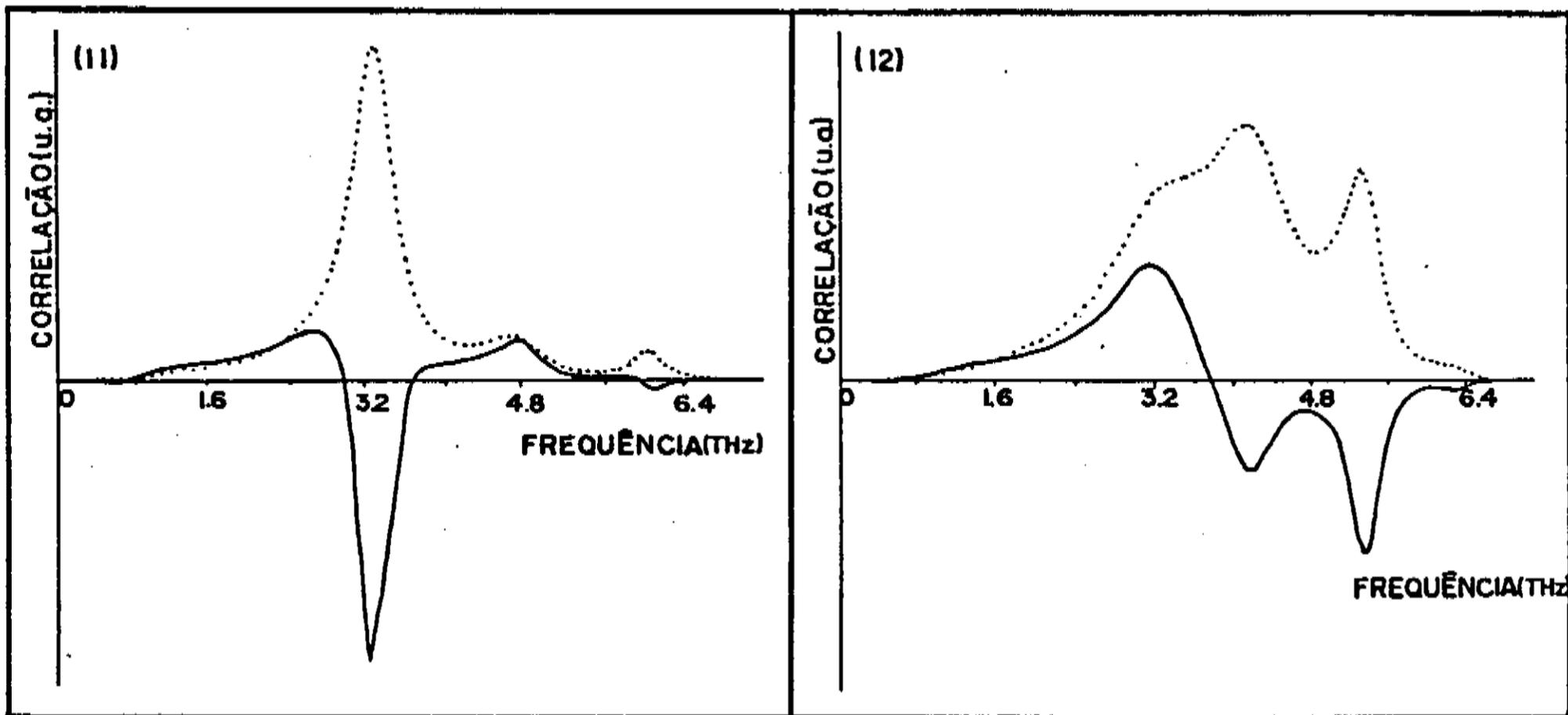


figura 11 : Curva de correlação (linha cheia) para primeiros vizinhos na superfície (001) projetada na direção z superposta à curva da densidade de fônons. figura 12 : Mesma situação da figura anterior, agora projetada na direção x, paralela ao plano.

Para os estudos da superfície (110) efetuamos uma rotação no nosso sistema de coordenadas de tal maneira que o eixo y agora é perpendicular à superfície formada pelo plano X-Z. Esta rotação faz também com que percamos a simetria entre as três direções de maneira que, para o interior do sólido, $\rho_{xx} = \rho_{yy} \neq \rho_{zz}$.

Os efeitos que surgiram na superfície (001) voltam a aparecer aqui. Vemos na figura 13.a o espectro para um átomo na superfície, na direção perpendicular a esta. O pico situa-se na frequência de 3,44 THz, $\approx 5\%$ maior que para a superfície (001).

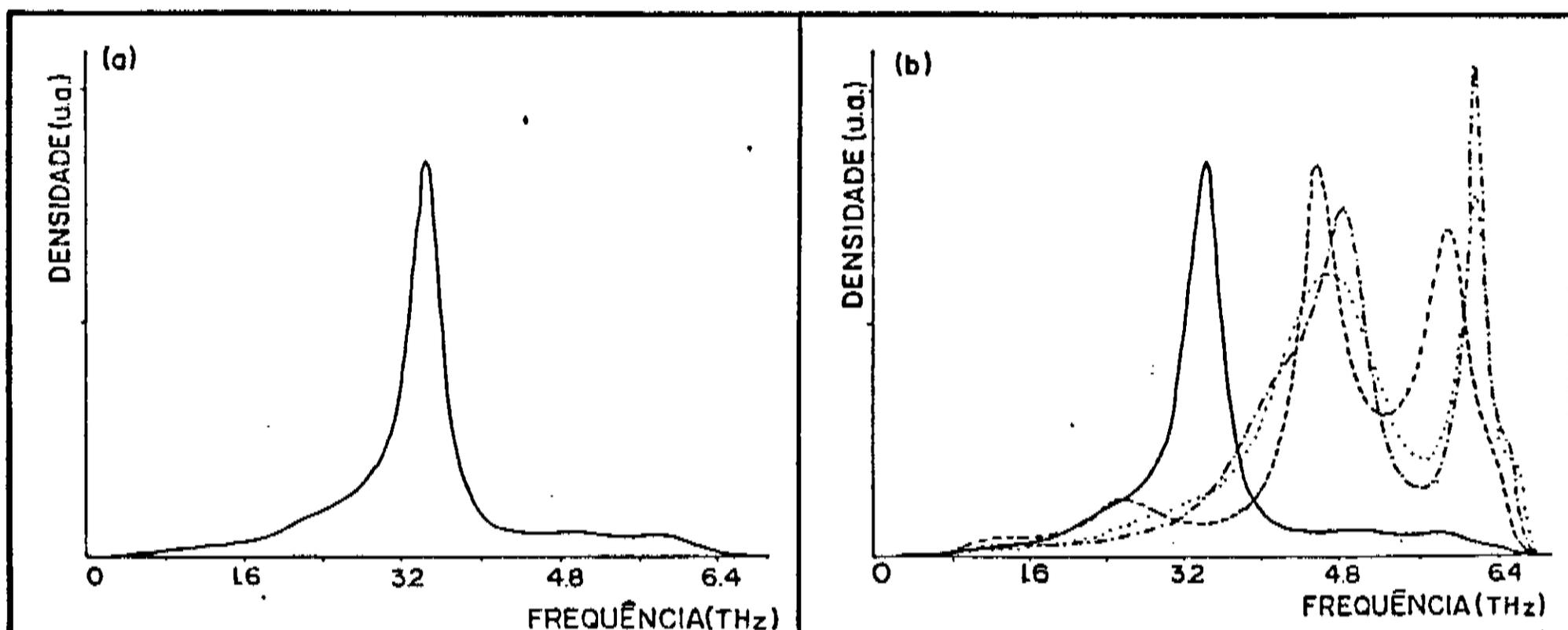


figura 13 : (a) Densidade de fônons para um átomo na superfície (110) projetada sobre a direção perpendicular a esta. (b) Evolução deste espectro em direção à estrutura do volume : superfície (linha cheia), primeiro plano abaixo (linha tracejada), segundo plano abaixo (linha traço-ponto) e volume (linha pontilhada).

A evolução deste espectro através dos planos abaixo da superfície até atingir o volume é mostrada na figura 13.b, onde estão superpostos os espectros para a superfície, primeiro e segundo planos abaixo da superfície e volume. Uma comparação com a mesma situação na superfície (001), figura 7.b, mostra que a superfície (110) alcança mais rapidamente a estrutura do volume, já no primeiro plano abaixo da superfície. Isto acontece devido ao fato de que o empacotamento é diferente para as duas direções. Assim, para o primeiro plano abaixo da superfície, os planos (110) possuem uma convergência mais rápida do número de coordenação para o seu valor de volume do que os planos (001).

Os espectros para as direções paralelas à superfície são

mostrados na figura 14. Em 14.a e 14.b temos as direções z e x, respectivamente, onde as linhas cheias indicam o espectro da superfície e as linhas pontilhadas são para o primeiro plano abaixo. Nota-se que para o primeiro plano abaixo da superfície os espectros não são iguais, o que acontece devido à não equivalência das direções.

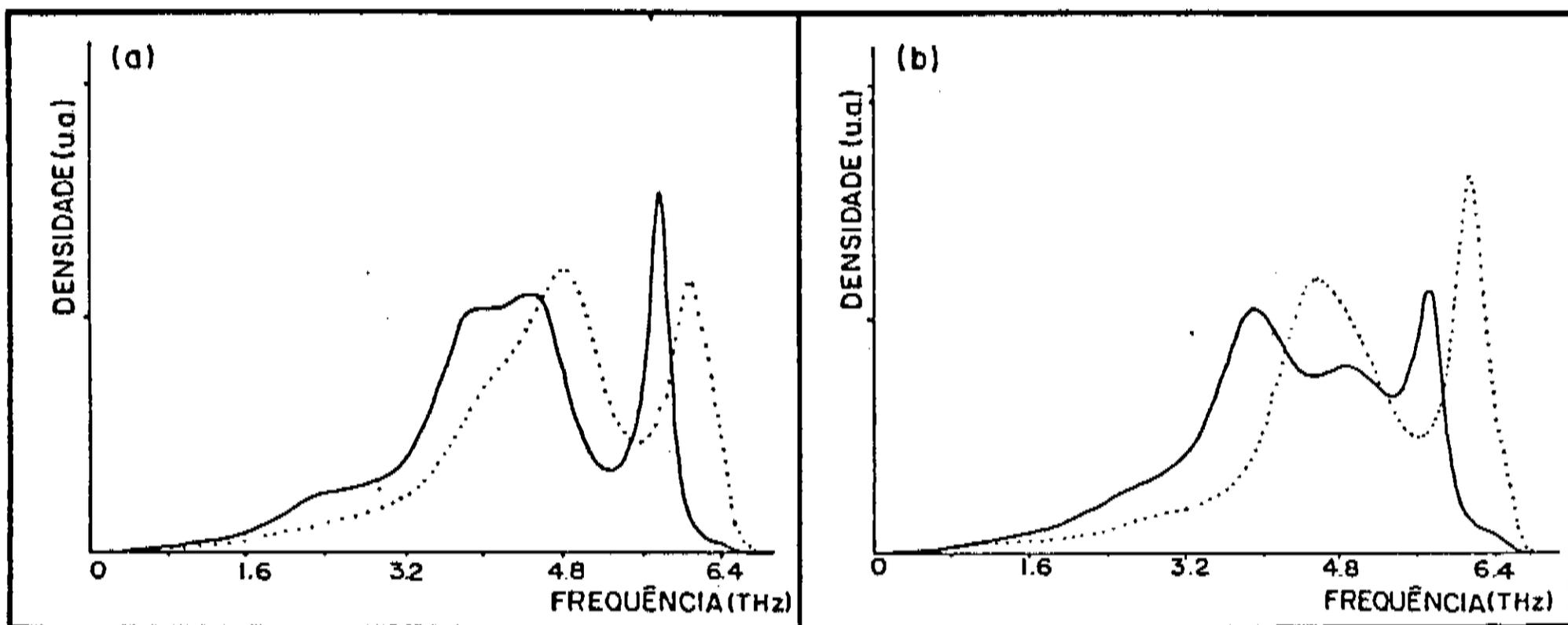


figura 14 : Densidades de fônons para um átomo na superfície (110) (linhas cheias) e no primeiro plano abaixo (linhas pontilhadas) projetadas nas direções : (a) x e (b) z.

Calculamos a correlação para 2 átomos vizinhos na superfície (110), para movimentos perpendiculares à esta, e obtivemos o resultado mostrado na figura 15. Embora tratando-se de ondas diferentes, vemos que os átomos não possuem um movimento relativo claramente definido para o fônon de superfície, ao contrário da superfície (001), onde os átomos se movimentam em oposição de fase.

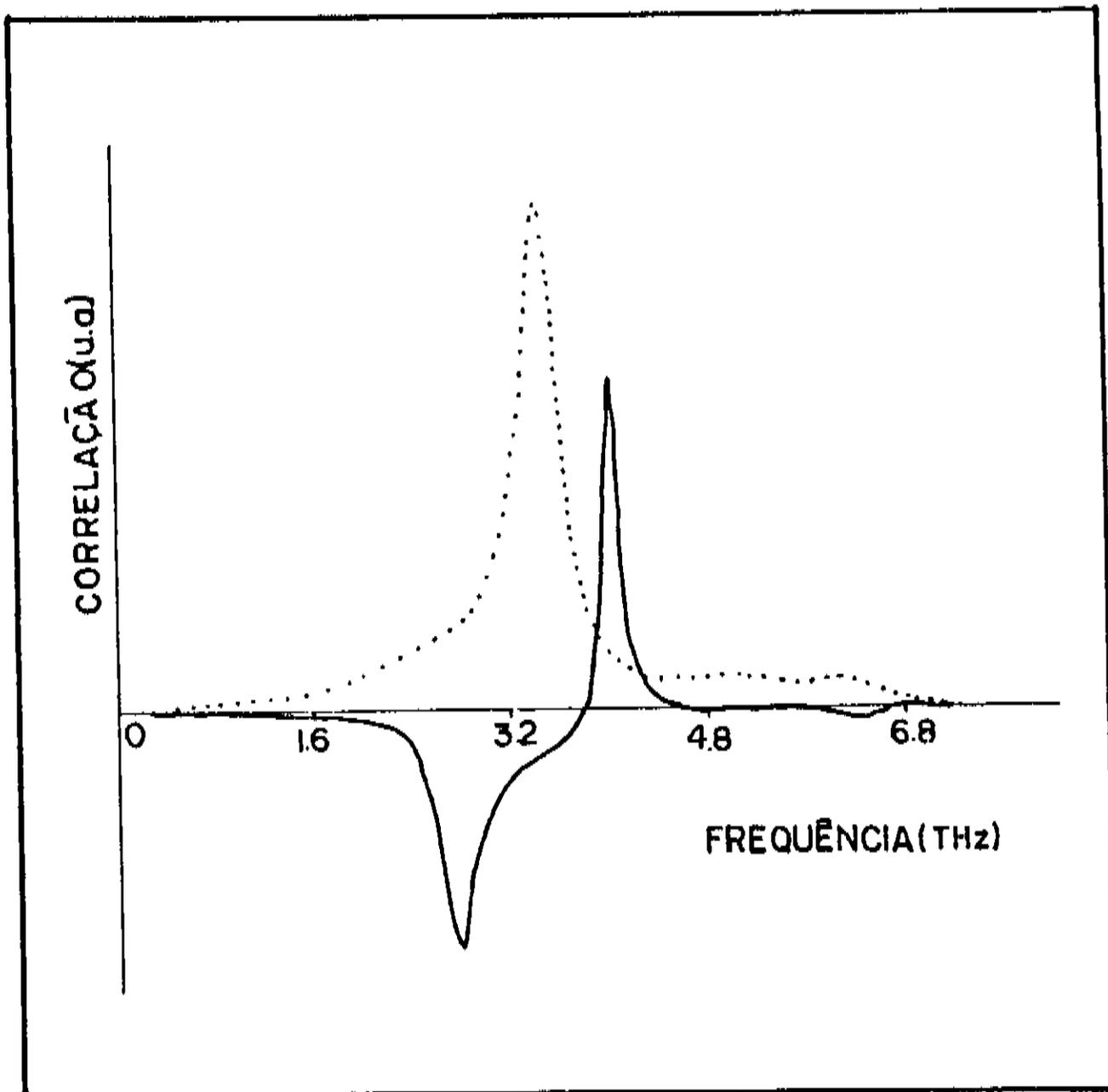


figura 15 : Curva da correlação projetada na direção perpendicular ao plano para dois primeiros vizinhos na superfície (110) (linha cheia) superposta à densidade de fônons para um átomo projetada na mesma direção.

5. ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE TUNGSTÊNIO

Neste capítulo analisamos a adsorção de nitrogênio, atômico na seção 5.b.e molecular na seção 5.c., sobre a superfície (001) do tungstênio. Nestas seções descrevemos primeiramente o caso da adsorção de uma entidade isolada e logo após efeitos de diferentes tipos de coberturas.

Os dados experimentais de que nos servimos para calcular as constantes de força para a adsorção de nitrogênio, tanto na forma atômica como molecular, são obtidos através do trabalho de Ho, Willis e Plummer [2], que fazem uma análise dos espectros obtidos através da técnica de EELS para o sistema tungstênio+nitrogênio.

5.a. Dados Experimentais

A teoria desenvolvida neste trabalho desconsidera espalhamento entre fônons. Os espectros vibracionais foram obtidos através de EELS na temperatura de 125 K, que está abaixo da temperatura de Debye para o tungstênio, o que nos permite desconsiderar espalhamento entre fônons (uma descrição da técnica de EELS encontram-se no apêndice II). O efeito da temperatura sobre a correlação entre os átomos estará contida integralmente na estatística de Bose-Einstein. A resolução é de ≈ 30 meV com contagens típicas da ordem de 300 KHz para o feixe elástico na direção especular.

O sistema utilizado é tal que tanto o canhão de elétrons quanto o espectrômetro podem girar ao redor de um eixo contido no plano da superfície da amostra; de modo que pode-se varrer tanto o

ângulo de incidência θ_i quanto o desvio do ângulo de espalhamento $\Delta\theta_e$.

Através da posição do espectrômetro, pode-se saber selecionar aproximadamente a região de espalhamento, se na de dipolo ou impacto. Assim, uma varredura em $\Delta\theta_e$ fornece elementos sobre a natureza dos modos vibracionais registrados.

Outro fator a ser considerado é a maneira pela qual é obtida a pressão, no interior da câmara, para o intervalo de tempo da coleta do espectrômetro. Podemos ter a pressão contínua ou variando no tempo e isto influencia significativamente o espectro obtido, em termos de resolução.

A seguir apresentamos e comentamos alguns gráficos retirados do artigo de Ho, Willis e Plummer .

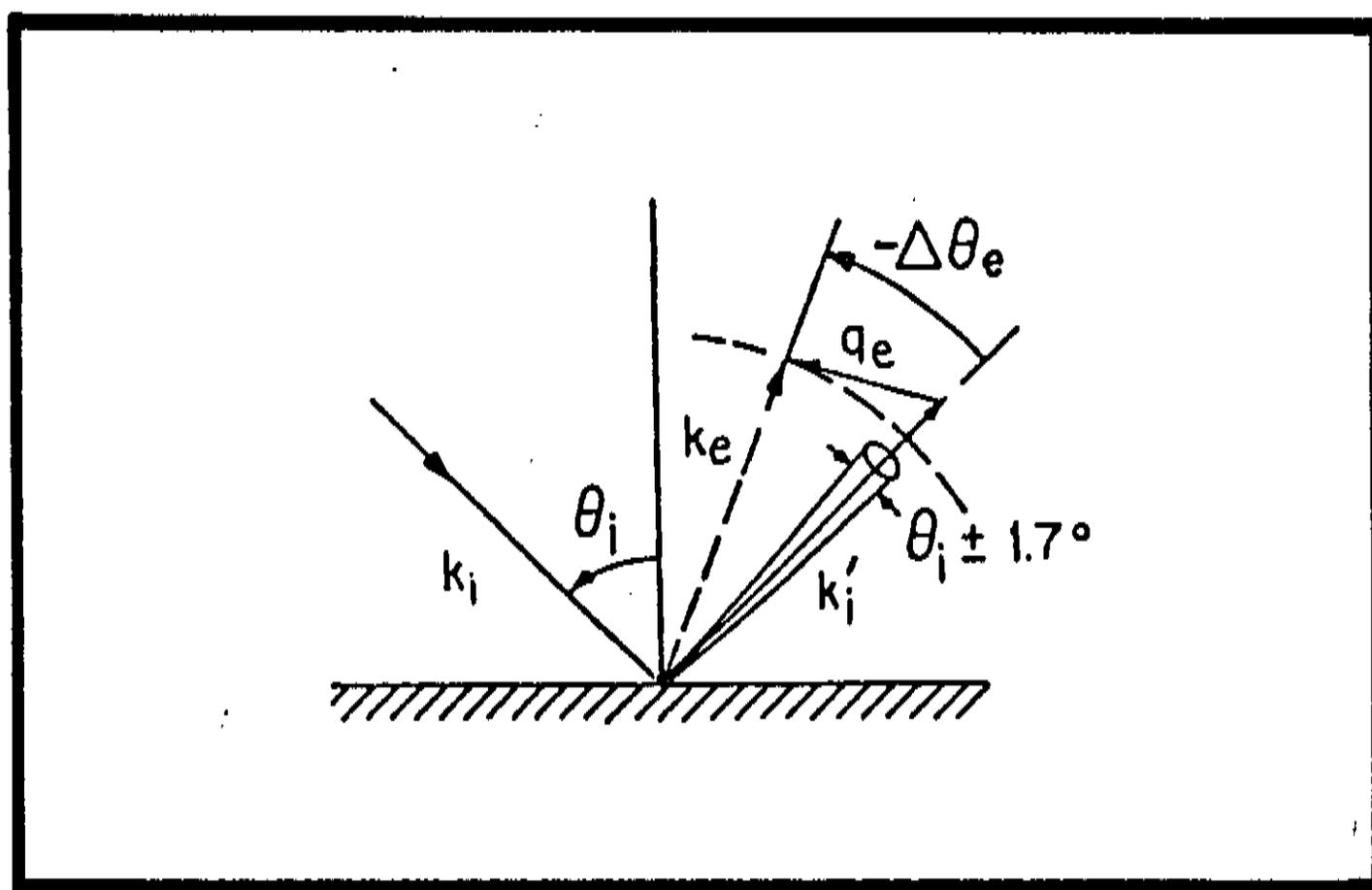


figura 16

A figura 16 é um desenho esquemático do processo de espalhamento, onde \vec{k}_i e \vec{k}_e são os momentos do elétron incidente e espalhado, respectivamente. $\vec{k}_i/|\vec{k}_i|$ é a direção especular, θ_i é o

ângulo de incidência e \vec{q}_e é o momento transferido durante o espalhamento de $\Delta\theta_e$ graus ao redor da direção especular.

A figura 17 apresenta o espectro vibracional de perda de energia para uma superfície (001) de W em atmosfera saturada de N à pressão constante de 0,3 L, onde $1L=10^{-6}$ torr, à temperatura de 125 K. A energia dos elétrons incidentes é 6,6 eV, o ângulo de incidência é 45° e a detecção dos elétrons foi feita na direção especular. O espectro é normalizado e é função da quantidade de perda de energia, sendo que a energia dos elétrons para o pico elástico é 125 KHz. Na figura estão indicados os modos

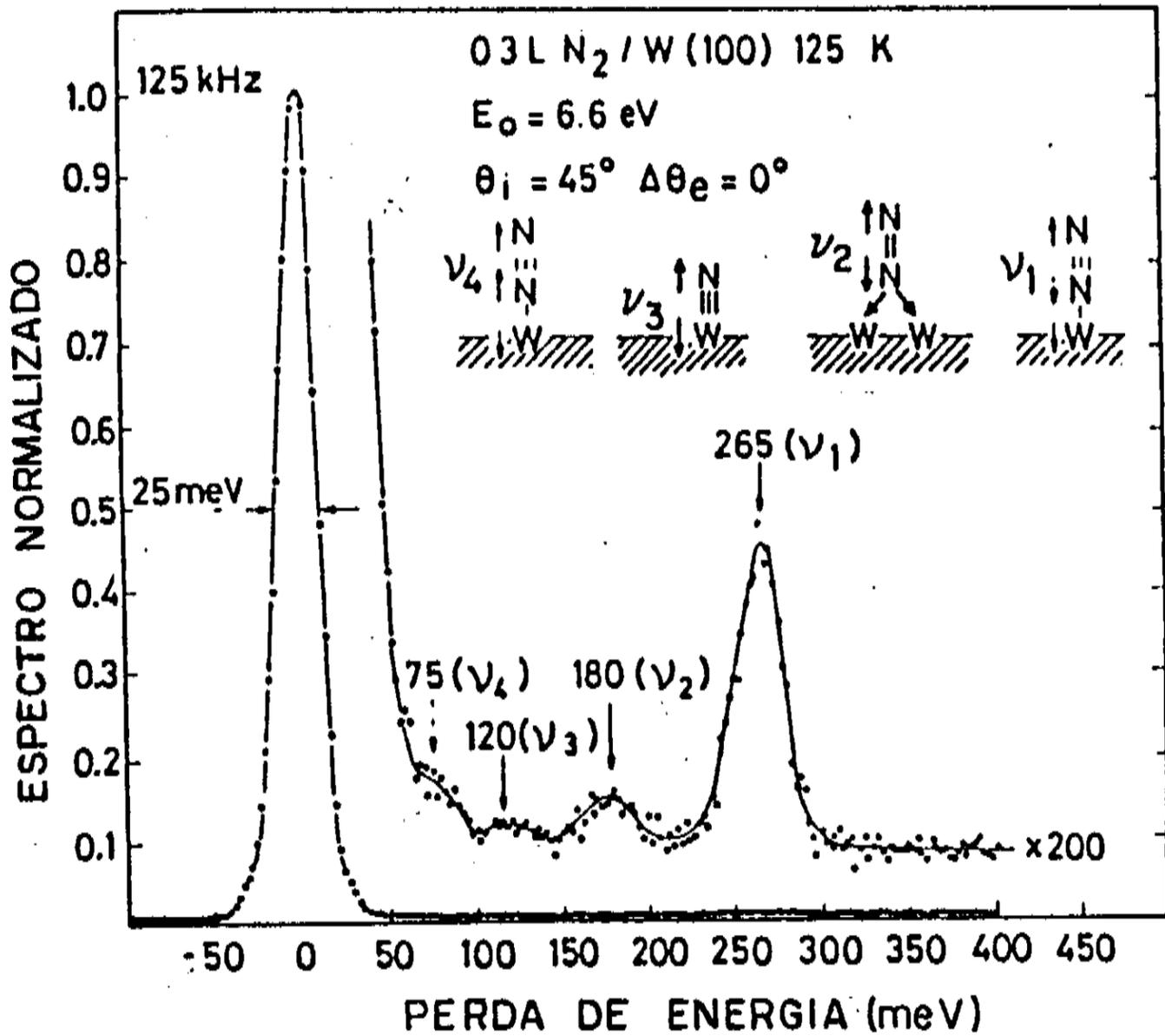
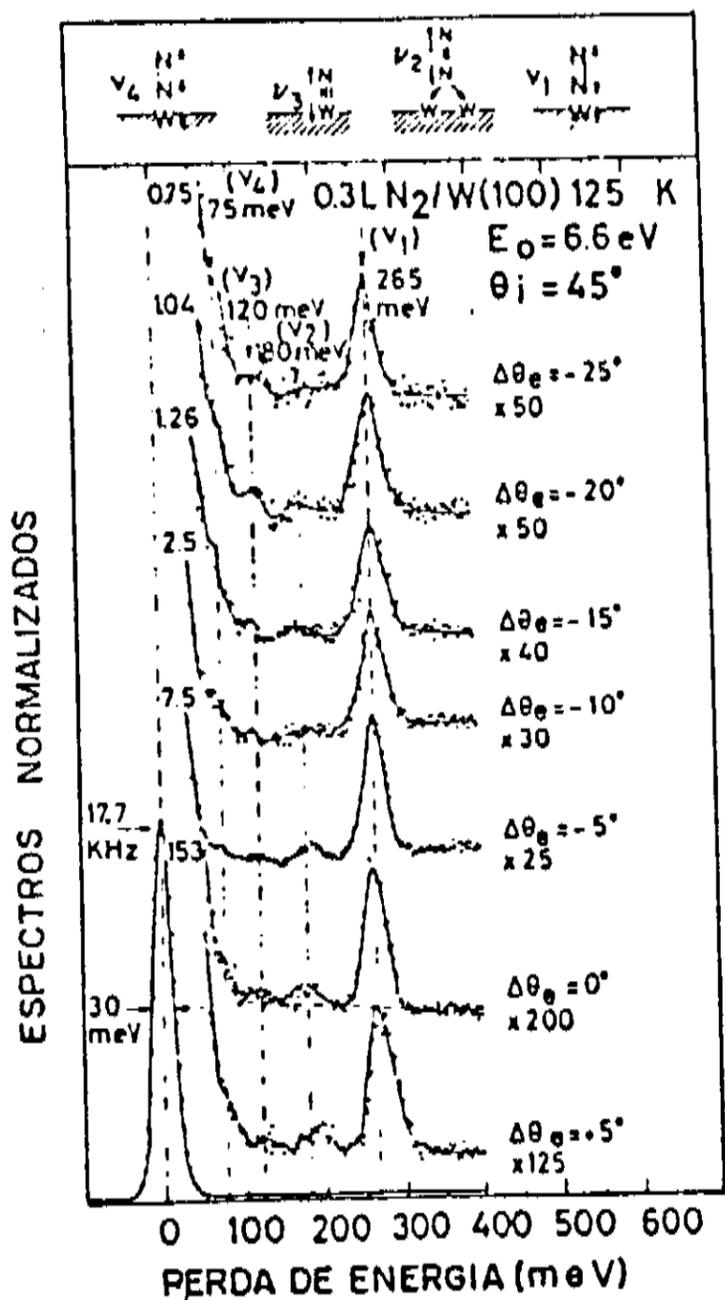


figura 17

vibracionais correspondentes aos picos de perda observados no espectro, de acordo com a interpretação dada pelos autores.

Na figura 18 temos uma ilustração da obtenção de espectros com uma variação contínua da pressão no interior da câmara. A variação é tal que durante a obtenção de um espectro, a pressão de N se mantém aproximadamente constante. A temperatura é de 125 K, a energia incidente é 7 eV, o ângulo de incidência é de 45° e $\Delta\theta_e$ é 0° , ou seja, os elétrons são coletados na direção de espalhamento especular. A intensidade é normalizada para o feixe elástico sendo

(18)



(19)

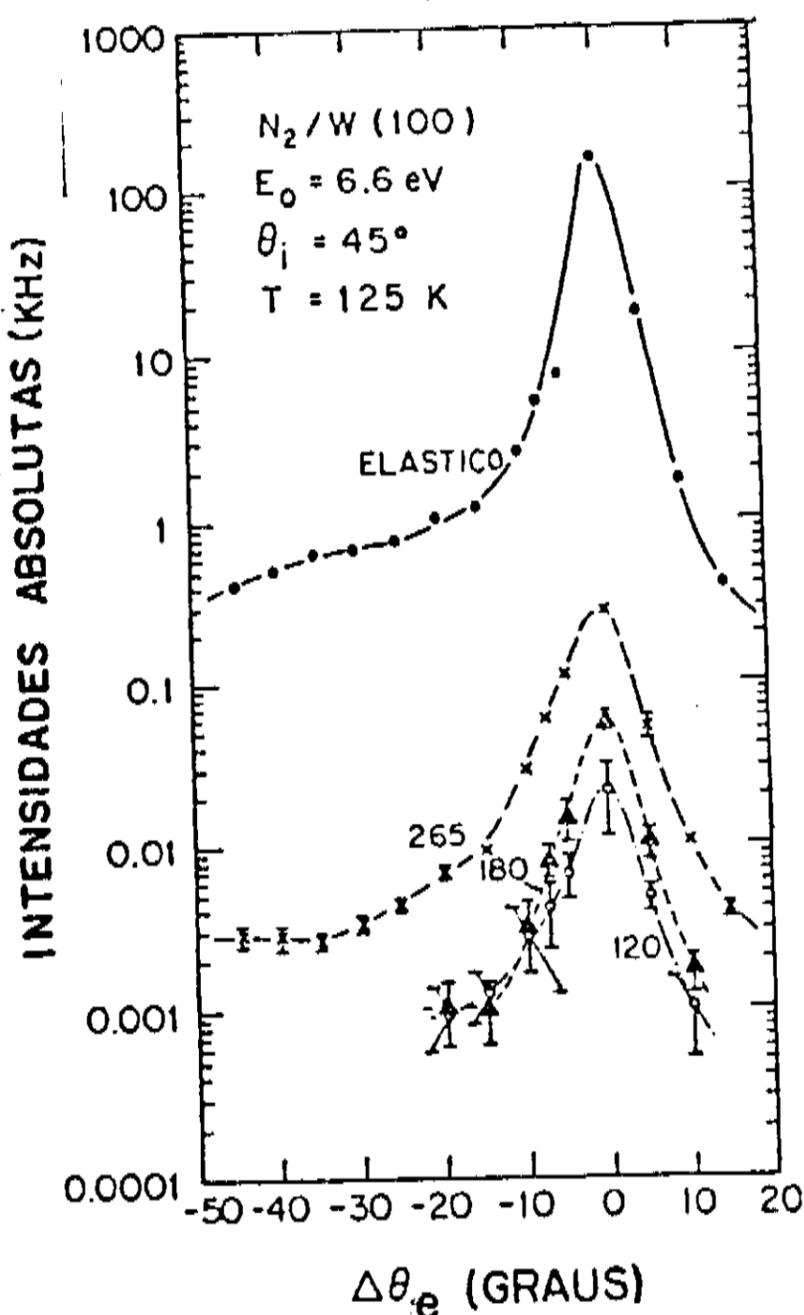


figura 18 - 19

que as contagens para o mesmo são mostradas à esquerda de cada espectro nas diferentes exposições. Os vários valores de pressão são mostrados à direita e a resolução é de ≈ 30 meV.

E na figura 19 temos uma ilustração da natureza dos processos de espalhamento. Temos na figura, a intensidade absoluta do feixe elástico e dos picos de perda como função dos ângulos de espalhamento a partir da direção especular, à 125 K e pressão constante. A energia dos elétrons incidentes é 6,6 eV e o ângulo de incidência é de 45° . Através desta figura podemos ver que os picos de perda são provenientes de espalhamentos de dipolo elétrico, uma vez que as respectivas intensidades decaem rapidamente quando nos afastamos da direção especular.

5.b. Adsorção de Nitrogênio Atômico

Esta seção analisa a adsorção de nitrogênio na forma atômica sobre a superfície (001) do tungstênio.

O estudo da adsorção desta espécie, baseia-se nos resultados das experiências de Ho, Willis e Plummer, já comentado acima. Estes atribuem o pico de perda de 120 meV como sendo a frequência de vibração do nitrogênio atômico adsorvido num sítio de simetria quádrupla com um primeiro vizinho, como pode-se ver na figura 20.

De acordo com a interpretação dos autores, o pico de 120 meV é atribuído a uma vibração onde o átomo de nitrogênio e o seu vizinho mais próximo vibram com uma diferença de fase de 180° e é caracterizado com base em comparações com complexos inorgânicos metálicos, tais como o $[\text{OsO}_3\text{N}]^{-1}$, onde temos uma frequência de 127 meV para a vibração em oposição de fase de $\text{Os}\equiv\text{N}$ [11]. Também

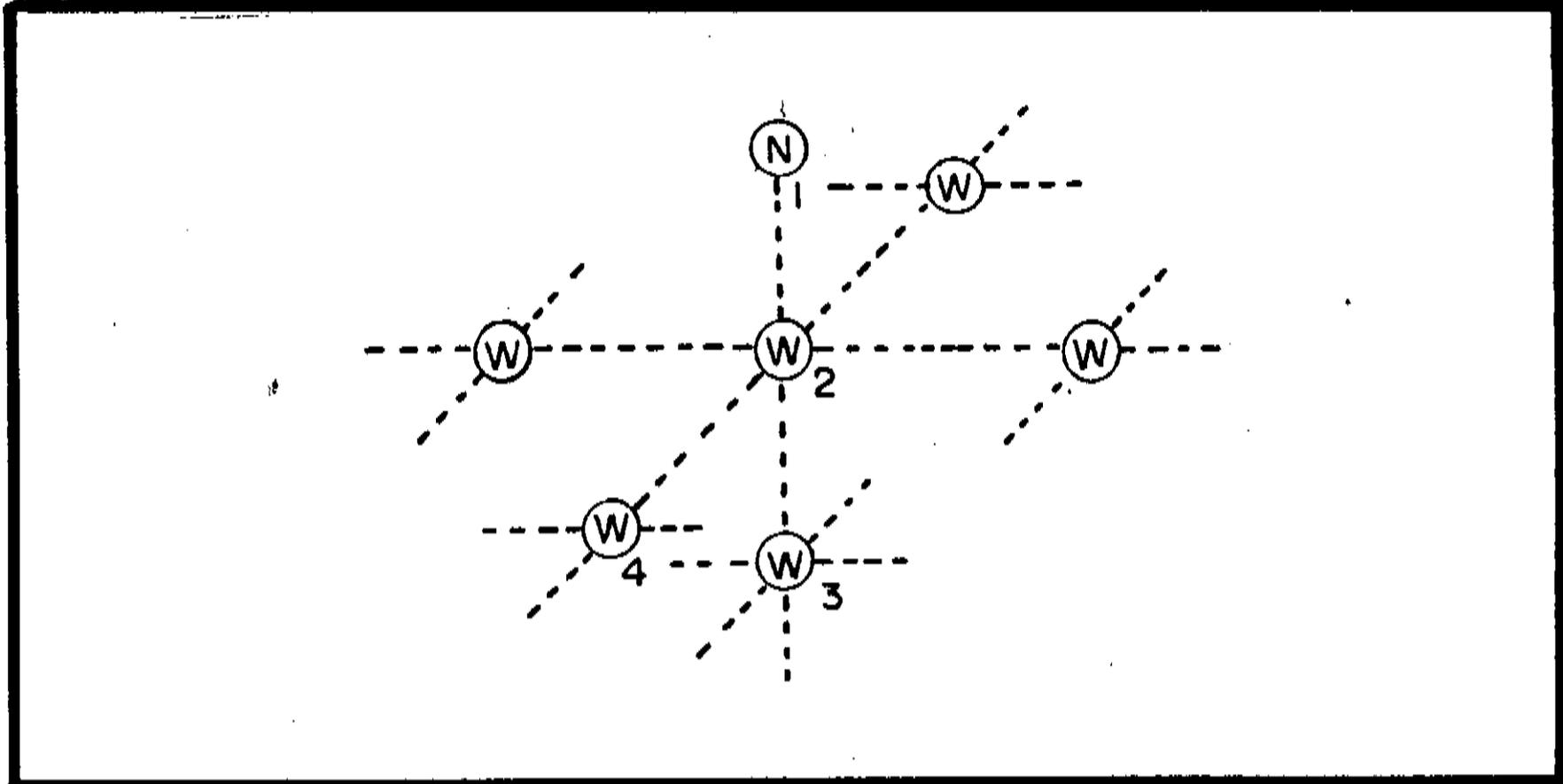


figura 20 : Posições relativas ocupadas por átomos do substrato e o adsorvente.

verifica-se que para vibrações em oposição de fase, frequências de 120 e 146 meV para o $\text{Re}\equiv\text{N}$ no $\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ReN}$ e para $\text{Os}\equiv\text{N}$ no $[\text{Cl}_5\text{OsN}]^{2-}$, respectivamente.

Limitados em dados experimentais somente ao valor do modo normal de vibração perpendicular à superfície do átomo adsorvente, optamos por utilizar um potencial harmônico como descrevendo o mecanismo de interação entre o adsorvente e seu primeiro vizinho, ou seja, entre os átomos 1 e 2 da figura 20.

Estudaremos primeiramente a adsorção de um átomo de nitrogênio isolado, de maneira que sobre toda a superfície (001) do tungstênio teremos somente 1 átomo adsorvido.

No MR, um átomo interage diretamente, através de forças centrais, com um certo número de vizinhos mais próximos. Num processo interativo, temos que este átomo interage com átomos mais

distantes através das interações de seus vizinhos com os vizinhos destes e assim por diante. Então podemos esperar que possíveis efeitos de longo alcance da adsorção, serão observados nos nossos cálculos, uma vez que, embora o adsorvente interaja somente com o seu primeiro vizinho, os átomos do substrato interagem entre si com até seus terceiros vizinhos.

A adsorção de um átomo de nitrogênio isoladamente introduz um grau de liberdade na direção z no sistema adsorvente+substrato para a frequência de 28,95 THz. Após a construção do modelo dinâmico para o sistema, ajustamos a constante de força de tal maneira que o novo modo vibracional possuísse o valor citado acima. O valor da constante de força final para o potencial do nitrogênio é 714600 g/s^2 .

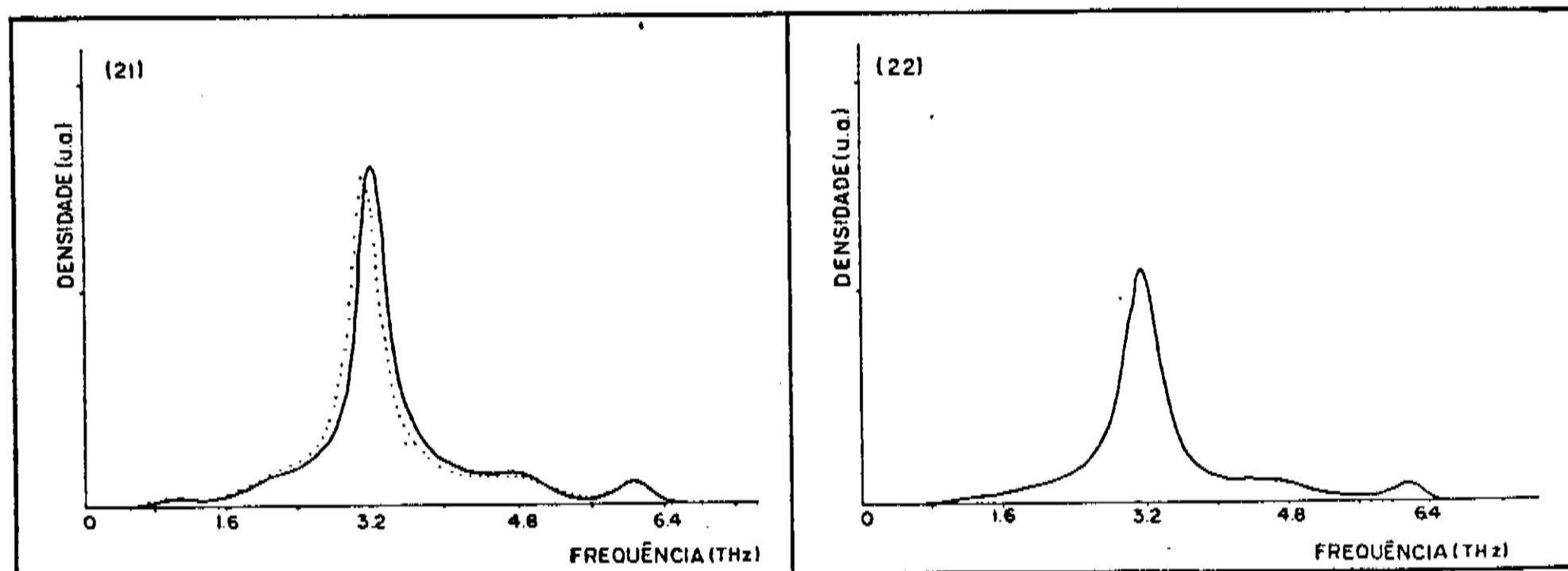


figura 21 : Densidade de fônons para um átomo na superfície (001) projetada na direção perpendicular à esta antes (linha cheia) e depois (linha pontilhada) da adsorção de nitrogênio. figura 22 : Densidade de fônons para o átomo adsorvente na direção perpendicular ao plano.

O resultado da adsorção do átomo isolado de nitrogênio sobre o seu primeiro vizinho pode ser visto na figura 21, onde nota-se que o espectro vibracional para a direção z sofre um deslocamento para

frequências mais baixas, com o pico baixando de 3,27 para 3,13 THz, uma variação de 4,3% . Vemos também que a área sob a curva é menor, pelo fato de termos um pico em 28,95 THz, que não é mostrado na figura. Este ocupa uma certa área, que embora pequena, existe. Daí conclui-se que o átomo de tungstênio movimenta-se essencialmente na região de baixas frequências.

A região de baixas frequências para o átomo adsorvente é mostrada na figura 22. Vemos que o nitrogênio acompanha o movimento do tungstênio, inclusive com o pico da curva tendo o mesmo valor que para o tungstênio vizinho, 3,13 THz . Nota-se no entanto, que o espectro para o adsorvente é 10 vezes menos intenso, o que significa que a maior parte do deslocamento quadrático médio será dado pelo pico em 28,95 THz .

Nas figuras 23 e 24 podemos ver o espectro completo para o adsorvente e o átomo do substrato abaixo deste. As regiões de baixa frequência não formam uma estrutura devido à escala e o pico do modo introduzido pelo adsorvente é 10 vezes mais intenso para o nitrogênio.

Estudos de correlação entre o adsorvente e seu vizinho mais próximo, mostram que para a região de baixas frequências, os átomos vibram em fase, enquanto que para o pico em 28,95 THz os dois átomos vibram em oposição de fase.

Estes resultados obtidos com o MR concordam com a análise de Ho, Willis e Plummer , que atribuem este modo a uma vibração em oposição entre o nitrogênio atômico e seu vizinho átomo de tungstênio.

A suposição de que o átomo de nitrogênio vibre somente numa direção perpendicular à superfície e o fato de estarmos adsorvendo

um átomo isoladamente, traz como consequência que o movimento no plano do átomo de tungstênio ligado ao adsorvente não sofre alteração com a adsorção.

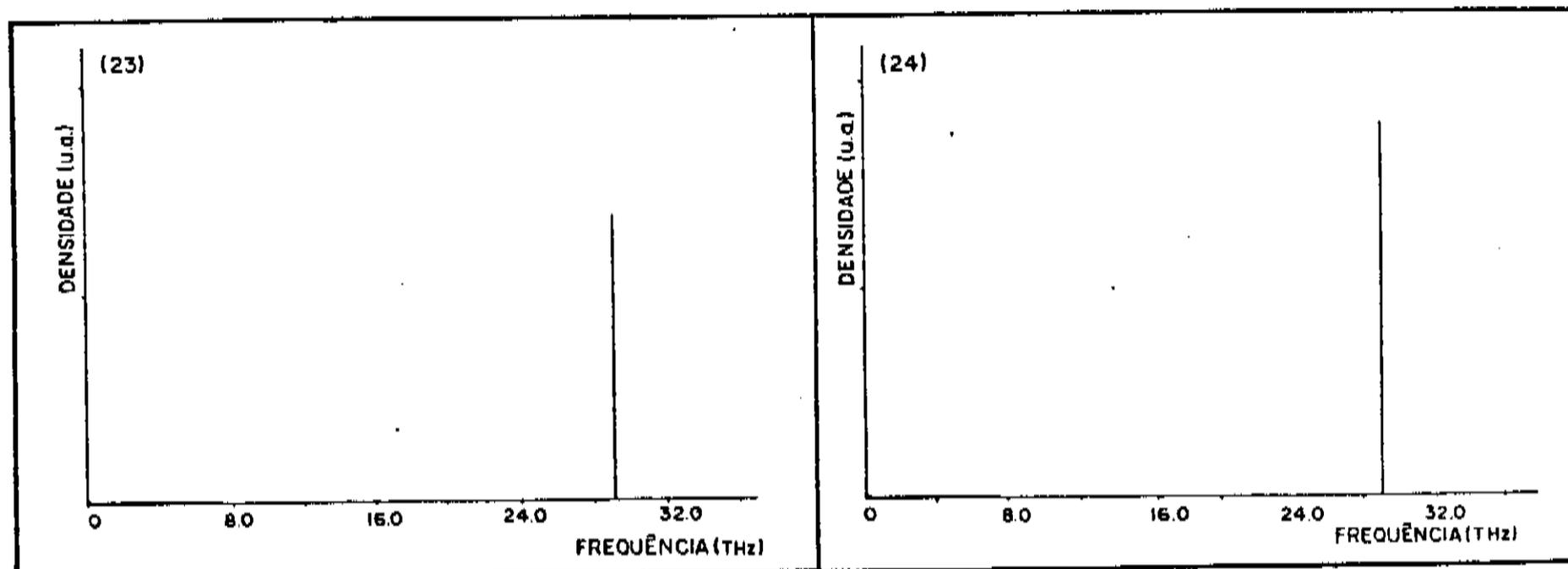


figura 23 : Espectro completo para um átomo abaixo de um adsorvente na direção perpendicular à superfície. figura 24 : Espectro completo para um átomo adsorvente na direção perpendicular à superfície.

Uma avaliação do alcance da influência do adsorvente pode ser feita tomando-se a intensidade do modo normal introduzido no sistema. Se tomarmos a intensidade para o adsorvente como sendo igual a 1, para o átomo de tungstênio abaixo dele é ≈ 10 vezes menor e para o átomo de tungstênio abaixo deste é $\approx 10^{-6}$. Para um segundo vizinho do nitrogênio, o átomo 4 na figura 20, a intensidade cai para 10^{-10} . Vemos então que a adsorção de um átomo isolado de nitrogênio chega a trazer modificações reais somente ao seu primeiro vizinho, certamente devendo-se este fato à massa do nitrogênio, que é muito menor que a do tungstênio.

O próximo passo na adsorção de nitrogênio atômico é efetuarmos uma cobertura na superfície (001) do tungstênio, para avaliarmos

os efeitos.

Optamos primeiramente por efetuarmos uma cobertura parcial da superfície, onde ocupamos somente 50% dos sítios de adsorção com simetria quádrupla com um primeiro vizinho. A distribuição é periódica, com os átomos de nitrogênio ocupando sítios igualmente espaçados por dois parâmetros de rede do tungstênio. Não foram consideradas interações entre os átomos de nitrogênio.

Os resultados obtidos são essencialmente os já calculados anteriormente para a adsorção de um átomo de nitrogênio isolado.

Como resultados novos, temos que os segundos vizinhos dos átomos de nitrogênio, átomos do tipo 4 na figura 20, apresentam uma queda no valor do pico do fônon de superfície de 3,27 para 3,24 THz. Vemos que trata-se visivelmente de um efeito da cobertura, uma vez que estes átomos não possuem um átomo de nitrogênio acima deles. E outro resultado é que para os átomos da superfície do tungstênio não temos uma banda de modos provenientes do adsorvente. Ou seja, continuamos com um pico muito localizado em 28,95 THz. Na realidade, temos um alargamento deste pico, mas nada muito significativo.

Para os primeiros vizinhos dos átomos adsorventes, o pico do fônon de superfície cai de 3,27 para 3,13 THz. Temos então que em relação à superfície limpa, o pico do fônon baixa em média, para os átomos da superfície, para um valor inferior a 3,27 THz.

Analisaremos agora o caso em que todos os sítios de adsorção com a mesma simetria são ocupados, ou seja, uma cobertura de 100%.

Neste caso, o valor do pico do fônon de superfície para os átomos de tungstênio da superfície sofre um deslocamento de 3,27 para 3,09 THz, uma variação de 5,5% em relação à superfície limpa.

Outro resultado importante é o surgimento de uma banda de adsorventes ao redor da frequência de 28,95 THz, figura 25, para o espectro vibracional de um átomo de tungstênio da superfície, na direção z. Nota-se que a banda possui uma intensidade máxima quase duas vezes menor que o pico do modo 28,95 THz para o caso da adsorção de um único átomo de nitrogênio. O mesmo acontece para os átomos de nitrogênio : temos o surgimento de uma banda em torno de 28,95 THz cuja intensidade máxima é duas vezes menor em relação à adsorção de um único átomo de nitrogênio.

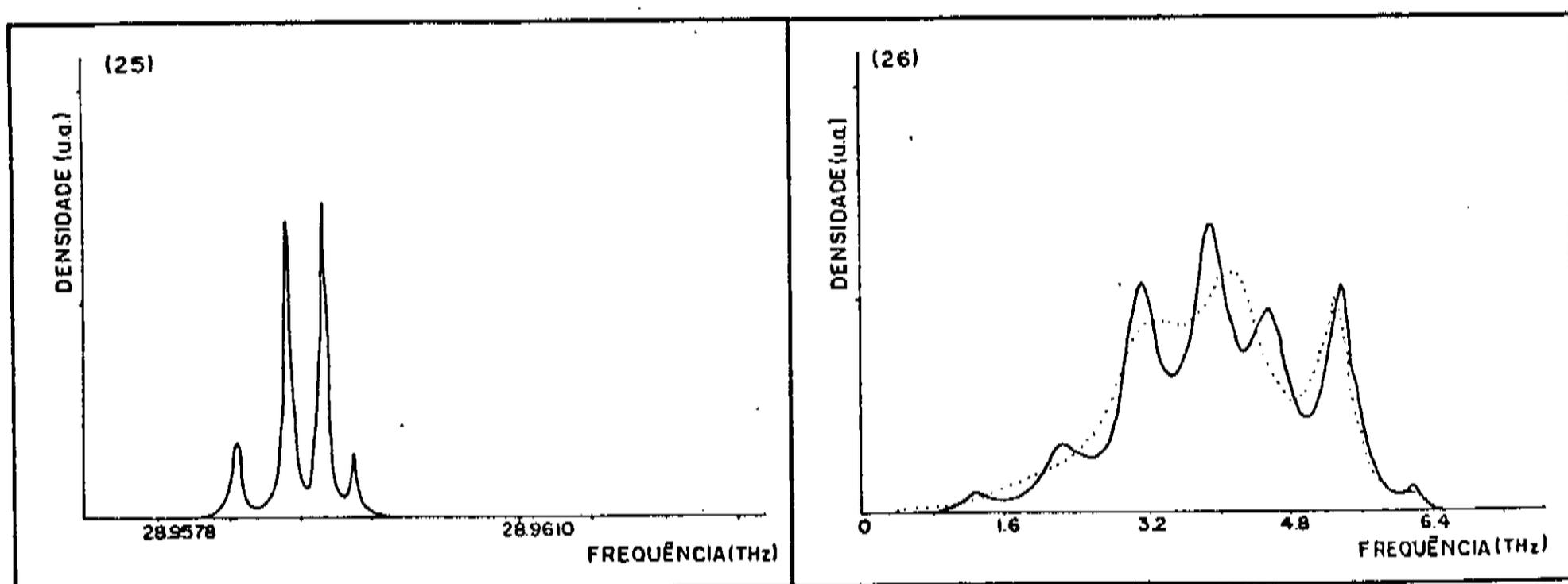


figura 25 : Espectro para a direção perpendicular ao plano da superfície para frequências ao redor de 28.95 THz. figura 26 : Densidade de fônons para átomos na superfície projetada na direção x (ou y).

A saturação da cobertura se faz sentir também nas direções x e y dos espectros vibracionais para os átomos de tungstênio da superfície. No caso da adsorção isolada de um átomo de nitrogênio, havia somente um modo vibracional na direção z e então não tínhamos uma influência nas direções x e y dos átomos da superfície. Agora este modo torna-se uma banda e seus autovetores estão distribuídos por toda a superfície (001) do tungstênio, de

modo que é compreensível a sua influência sobre os modos nas direções x e y dos átomos da superfície. A figura 26 mostra o espectro vibracional para baixas frequências para a direção x (ou y) dos átomos da superfície em comparação com o mesmo espectro para a superfície limpa.

Pelo mesmo motivo que modifica-se o espectro, temos agora uma banda de modos para as direções x e y dos átomos de superfície. Esta banda, figura 27, possui uma intensidade máxima de $\approx 10^9$ vezes menor que para a direção z do mesmo átomo, ou $\approx 10^{10}$ vezes menor que para a direção z dos átomos de nitrogênio.

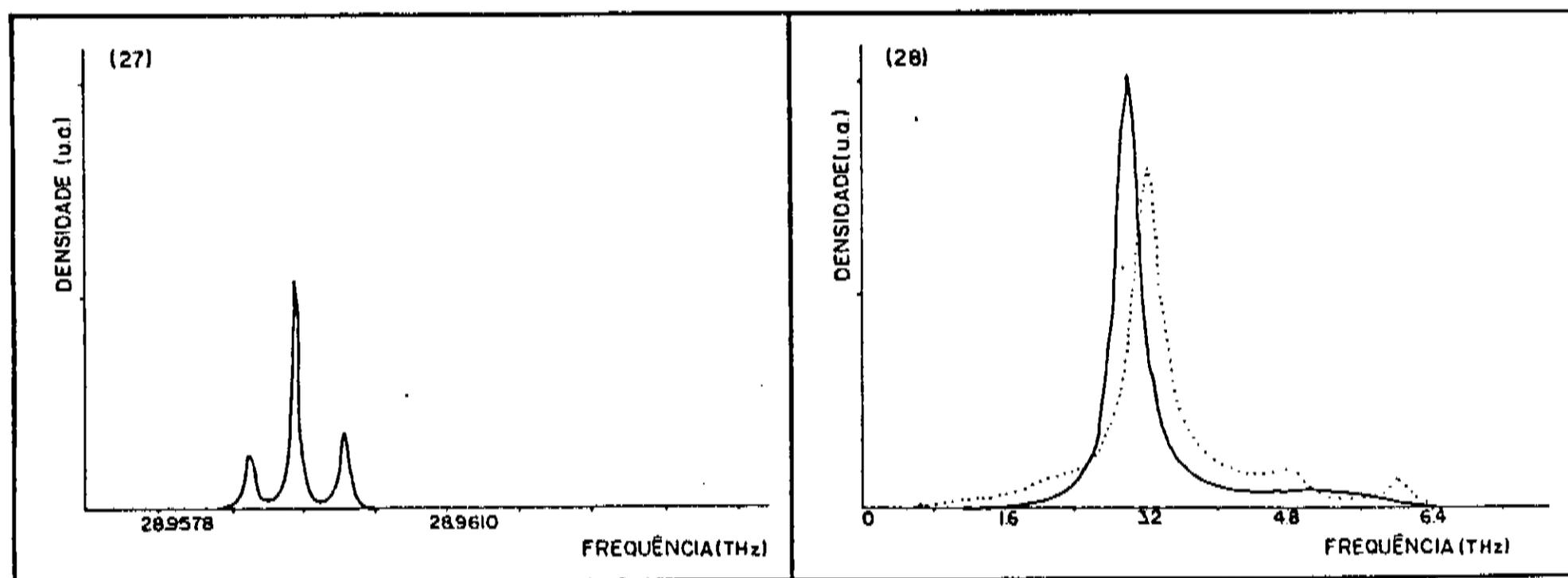


figura 27 : Espectro para um átomo na superfície projetado na direção x (ou y) , paralela ao plano, sob o efeito de cobertura.

figura 28 : Densidade de fônons para um átomo na superfície projetada na direção perpendicular à esta, sob a adsorção de nitrogênio molecular.

Efetuamos estudos de correlação entre os átomos adsorvidos e os átomos da superfície e a cobertura não traz modificações quanto ao movimento em oposição de fase dos átomos adsorventes e seus primeiros vizinhos para a região da banda de altas frequências.

Uma primeira análise, indica que a adsorção de um átomo isolado de nitrogênio já apresenta as características fundamentais

da adsorção de nitrogênio atômico na superfície (001) do tungstênio, numa posição de simetria quádrupla com um primeiro vizinho.

5.c. Adsorção de Nitrogênio Molecular

Esta seção faz um estudo em cima de dois picos de perda detectados para a adsorção de nitrogênio sobre a superfície (001) do tungstênio. Estes modos são os picos em 265 e 75 meV na figura 17.

Estes picos são atribuídos [2] a modos vibracionais de uma molécula de nitrogênio adsorvida num sítio de simetria quádrupla com um primeiro vizinho, de tal maneira que os dois átomos de nitrogênio e o átomo de tungstênio se encontram sobre uma mesma reta perpendicular à superfície.

A molécula ocupa o mesmo sítio de adsorção que o nitrogênio atômico ocupa, como descrito na seção anterior.

A frequência de 265 meV é atribuída a uma vibração em oposição de fase dos átomos de nitrogênio, como pôde ser comparado à frequência Ramam de fase gasosa em 289 meV [3] e 273 meV para a adsorção em filmes de Ni sobre sílica [4]. A perda de 75 meV é atribuída à vibração em oposição de fase metal-nitrogênio com base em modos observados em espectroscopia de absorção de infravermelho para complexos de di-nitrogênio metais de transição ligados linearmente que ocorrem nas faixas de 248-265 meV e 62-64 meV [5].

Para o cálculo das constantes de força, temos que os picos de perda nos dão frequências em 18,10 e 63,95 THz. Adotamos um modelo com potenciais harmônicos entre os átomos de nitrogênio e entre o tungstênio e a molécula. Para o valor inicial das constantes de

força, onde consideramos os átomos do substrato com massa infinita, não basta simplesmente resolver o problema de 2 equações. Temos dois conjuntos de constantes de força que resolvem o sistema :

$$1) K_{N,N} = 1,70 \cdot 10^6 \text{ g/s}^2 \quad ; \quad K_{N,W} = 6,68 \cdot 10^5 \text{ g/s}^2 .$$

$$2) K_{N,N} = 3,34 \cdot 10^5 \text{ g/s}^2 \quad ; \quad K_{N,W} = 3,39 \cdot 10^6 \text{ g/s}^2 .$$

Para efetuar a escolha, recorreremos ao valor da constante de força para a vibração da molécula de nitrogênio na fase gasosa [21], onde $K_{N,N} \approx 4 \cdot 10^6 \text{ g/s}^2$. Assim, o primeiro conjunto foi o escolhido.

Estas constantes não fazem com que os picos dos espectros vibracionais apareçam em 18,10 e 63,95 THz, como era de se esperar, pela aproximação de massa infinita que fizemos para o substrato. Após os ajustes dos picos, obtemos o conjunto :

$$K_{N,N} = 1.725.000 \text{ g/s}^2 \quad , \quad K_{N,W} = 567.000 \text{ g/s}^2 .$$

Os resultados para a adsorção de nitrogênio molecular seguem exatamente os resultados obtidos para a adsorção de nitrogênio atômico, com pequenas diferenças numéricas. Ou seja, a influência nos movimentos no plano da superfície para os átomos contidos nele, os efeitos de cobertura, etc..., possuem o mesmo mecanismo.

Convém salientar no entanto, que o espectro vibracional na direção z para os átomos da superfície, tem agora o seu pico deslocado de 3,27 THz, uma diferença de 11,3%. Ou seja, a influência sobre o substrato é exercida de uma maneira mais forte pela molécula do que pelo átomo de nitrogênio. O deslocamento do pico pode ser visto na figura 28.

6. CONCLUSÃO

A aplicação do Método de Recorrência ao problema da adsorção de nitrogênio sobre a superfície (001) mostra-se positiva. Fomos capazes de reproduzir os picos experimentais e prever modificações sobre o substrato, com um custo computacional muito baixo.

Quanto aos efeitos provocados pela adsorção, vemos que eles são bastante localizados por diversas razões.

Primeiramente, as perturbações nos espectros vibracionais não se manifestam de modo significativo além do primeiro plano abaixo da superfície, nem no caso da adsorção de entidades isoladas, nem no caso da cobertura.

No caso da adsorção de uma entidade isolada, átomo ou molécula, as modificações nas regiões de baixa frequência não chegam a atingir os segundos vizinhos do adsorvente.

E as modificações trazidas pela cobertura, com vários graus de ocupação da superfície, tanto no caso do nitrogênio atômico como no molecular, não trouxeram modificações relevantes aos resultados já obtidos com a adsorção de entidades isoladas.

Ficamos assim, com o resultado de que a adsorção de nitrogênio sobre tungstênio é um fenômeno localizado onde o grau de cobertura da superfície não afeta os resultados gerais obtidos com a adsorção de uma entidade isolada.

Estes resultados vem de encontro às conclusões dos trabalhos de Black [22-23] e Black, Bopp, Lutzenkirchen e Wolfsberg [24], onde, usando abordagens diferentes, os autores defendem a idéia de que a adsorção de gases em metais de transição é um fenômeno de

natureza local. Nestes sistemas, como também no nosso caso, a pequena interação entre os átomos adsorventes é um fator significativo a ser considerado.

Por fim, uma característica importante a ser considerada no nosso sistema é a relação de massas, que por ser pequena impede que os átomos do substrato sejam arrastados pela vibração do adsorvente.

Vamos mostrar aqui o cálculo de α_1 e α_2 . As demais constantes são calculadas de uma forma análoga.

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial v_x} = \frac{\partial \phi_1}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial v_x} \quad (I.1)$$

onde :

$$r = (\vec{r} \cdot \vec{r})^{1/2} = \left[(A_x + v_x)^2 + (A_y + v_y)^2 + (A_z + v_z)^2 \right]^{1/2} \quad (I.2)$$

$$\frac{\partial r}{\partial v_\alpha} = \frac{1}{r} (A_\alpha + v_\alpha) \quad (I.3)$$

De modo que :

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial v_x} = \frac{1}{r} (A_x + v_x) \frac{\partial \phi_1}{\partial r} \quad (I.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial v_x^2} &= \frac{1}{r} \frac{\partial \phi_1}{\partial r} + (A_x + v_x) \frac{\partial \phi_1}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial r}{\partial v_x} + \frac{1}{r} (A_x + v_x) \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial r} \right) \frac{\partial r}{\partial v_x} \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial \phi_1}{\partial r} - \frac{(A_x + v_x)^2}{r^3} \frac{\partial \phi_1}{\partial r} + \frac{(A_x + v_x)^2}{r^2} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial r^2} \end{aligned} \quad (I.5)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_1}{\partial v_y \partial v_x} = - (A_x + v_x)(A_y + v_y) \frac{1}{r^2} \frac{\partial \phi_1}{\partial r} + (A_x + v_x)(A_y + v_y) \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial r^2} \quad (I.6)$$

Para a situação de equilíbrio, temos que $v_x = v_y = 0$, $A_x = \pm 1$, $A_y = \pm 1$ (dependendo da posição relativa entre os átomos considerados),

$r=r_0$, $A_x^2=A_y^2=A_z^2=\frac{1}{3} r_0^2$. Pertanto :

$$\alpha_1 = \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial v_x^2} = \frac{1}{3} \left[\phi_1''(r_0) + \frac{2}{r_0} \phi_1'(r_0) \right] \quad (I.7)$$

$$\alpha_2 = \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial v_y \partial v_x} = \frac{1}{3} \left[\phi_1''(r_0) - \frac{1}{r_0} \phi_1'(r_0) \right] \quad (I.8)$$

A técnica experimental de espectroscopia de perda de energia por elétrons, EELS, 'Eletron Energy Loss Spectroscopy' é uma poderosa arma no estudo de superfícies, uma vez que os elétrons espalhados são provenientes da superfície do substrato e das espécies químicas adsorvidas [25].

Esta técnica é uma ferramenta usual na obtenção de informações vibracionais e a energia de impacto dos elétrons incidentes é tal que a penetração na amostra é mínima e temos o excitação principalmente de fónons.

Nesta seção faremos uma exposição sobre a técnica experimental e as características espectroscópicas que se obtém com a mesma.

Um desenho esquemático do aparato experimental é apresentado abaixo :

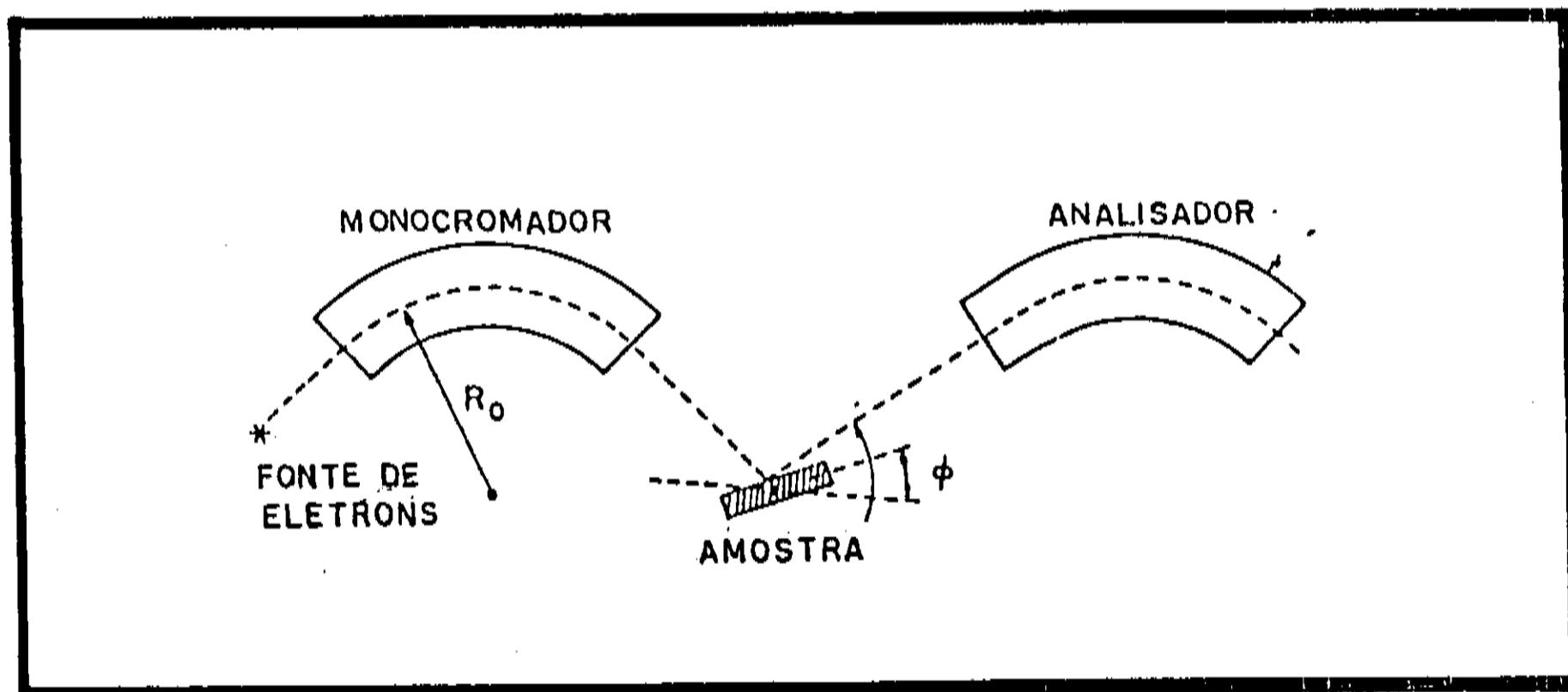


figura 11-1

Essencialmente a técnica consiste em um feixe de elétrons de baixa energia (<20 eV) que após passar por um monocromador de alta

resolução, incide sobre uma amostra e é recolhido por um analisador.

As características básicas do feixe eletrônico precisam ser compatíveis com dois objetivos fundamentais :

- 1) A superfície da amostra não deve ser alterada pelo feixe ;
- 2) O feixe não pode penetrar muito na amostra, pois busca-se informações da região superficial.

Estas duas condições implicam na necessidade de uma fonte de elétrons de baixa energia. Em consequência, o analisador dos elétrons coletados precisa ter alta sensibilidade de modo a poder detectar as perdas de energia da ordem das energias de fónons. Também a precisão do monocromador deve ser alta, de forma a fornecer um feixe o mais monoenergético possível.

Os processos de espalhamento inelástico dos elétrons que ocorrem na espectroscopia de EELS podem ser divididos em 3 diferentes categorias : espalhamento de dipolo, espalhamento de impacto e espalhamento via ressonância de íons negativos.

A discussão destes processos nos leva a indagar a natureza das interações entre o elétron incidente e os átomos que estão vibrando na superfície da amostra. É claro que qualquer tentativa de descrever de uma maneira simples esta interação levará a uma interpretação incorreta do fenómeno.

Excetuando-se o espalhamento via ressonância de íons negativos, que é um modelo usado principalmente para colisões entre elétrons e moléculas na fase gasosa [26], o limite entre os outros dois processos, embora claro, não é preciso.

Para ângulos de deflexão pequenos, ou seja, espalhamento quase especulares, temos espalhamentos substancialmente maiores que para

grandes ângulos de deflexão. É a região de espalhamento via dipolo elétrico. A medida que aumentamos o ângulo de deflexão (para valores $\geq 2^\circ$), passamos para a região de espalhamento de impacto.

A variação no ângulo de espalhamento é feita de uma maneira contínua e pode parecer artificial termos duas teorias para explicar duas regiões distintas do espectro angular. Mas do ponto de vista teórico isto é válido, uma vez que temos características muito específicas para o espalhamento via dipolo elétrico e podemos explicá-lo sem termos de recorrer a uma teoria microscópica, o que simplifica o tratamento.

Analisaremos então como funciona o espalhamento via dipolo, uma vez que utilizamos o trabalho de Ho, Willis e Plummer [2] em adsorção de nitrogênio sobre tungstênio onde o espalhamento deste tipo é fundamental na análise dos dados experimentais.

A teoria de espalhamento inelástico para o caso elétron-fônon é similar à teoria de espalhamento de neutrons e raios-x, com a diferença de que devemos levar em conta espalhamentos múltiplos para o elétron. A seção de choque para espalhamento inelástico de neutrons ou raios-x contém o produto escalar entre $(\vec{k}_e - \vec{k}_i)$ e a polarização do modo normal de vibração, onde \vec{k}_e e \vec{k}_i denotam os vetores de onda do elétron espalhado e incidente, respectivamente. Quando o espalhamento é especular, $(\vec{k}_e - \vec{k}_i)$ é perpendicular à superfície e a seção de choque para modos normais paralelos à superfície é zero. Daí percebe-se que para deflexões especulares teremos somente espalhamentos de modos normais vibracionais perpendiculares à superfície do substrato.

Este argumento pode ser estendido para uma vibração generalizada. Supomos que um elétron é espalhado especularmente e

possui energia suficiente de tal maneira que os módulos de \vec{K}_e e \vec{K}_i sejam iguais, sendo o elétron espalhado por alguma espécie molecular. A probabilidade de excitação de algum modo vibracional da molécula, de uma maneira simplificada, é dada por $\langle \Psi_0 | V | \Psi_1 \rangle$, sendo Ψ_0 e Ψ_1 os estados fundamental e primeiro excitado respectivamente. Então V é o potencial elétron-oscilador, visto como um potencial dependente do tempo, gerado por um elétron pontual numa trajetória clássica. Se olharmos para as componentes da trajetória do elétron paralelas ao plano da superfície, vemos que podemos encarar V como reversível no tempo, uma vez que estas componentes tem intensidades iguais, fato decorrente de supormos $|\vec{K}_e| = |\vec{K}_i|$ e espalhamento especular. Logo o potencial é par, no plano da superfície. Como o estado fundamental é sempre par em relação a todos os elementos de simetria do grupo pontual da molécula adsorvida, o primeiro estado excitado também o é. Então a seção de choque para excitações pode desaparecer para todas as vibrações que pertencem à mesma representação irredutível como um vetor de duas componentes paralelas ao plano da superfície. Para o caso simples de um átomo adsorvido num sítio de alta simetria, isto significa que a seção de choque para modos normais paralelos à superfície é nula.

Este argumento é reforçado pelo trabalho de Tong e colaboradores [27], que mostram que a seção de choque para movimentos paralelos à superfície caem várias ordens de grandeza à medida que o ângulo de espalhamento penetra uma região de poucos graus ao redor da direção especular, mesmo para energias pequenas de elétrons incidentes.

Nos parágrafos anteriores vimos que não fomos levados a

especular sobre os detalhes da interação do elétron incidente com a molécula adsorvida para chegar a conclusões interessantes, tal como a condição de que , para espalhamentos especulares, os modos normais excitados são modos que fazem a molécula vibrar perpendicularmente à superfície cristalina. De acordo com estes resultados, é razoável formular uma descrição para espalhamentos quasi-especulares evitando modelos microscópicos. O modelo de dipolo elétrico se ajusta muito bem neste caso e explica os fatos experimentais com clareza.

Por exemplo suponhamos que uma molécula esteja adsorvida numa superfície metálica (um exemplo típico poderia ser a molécula de CO). A sua vibração longitudinal provocaria um momento de dipolo perpendicular à superfície. Este dipolo ainda produz uma imagem que resulta num dipolo total de $2\vec{p}$, como vemos na figura II-2.a . E os modos que excitam vibrações da molécula paralelamente, produzem dipolos que terão imagens antiparalela, de maneira que a soma é nula, como vemos na figura II-2.b. .

Assim o potencial visto pelo elétron que se aproxima é gerado por modos de vibração perpendiculares à superfície e é dado por :

$$V(\vec{r}) = \frac{2pz}{r^3} e^{-i\omega_0 t} + \text{cte} \quad (\text{II-1})$$

onde o fator 2 é devido ao dipolo imagem e ω_0 é a frequência do dipolo.

Se $\vec{r}_{||}$ é a projeção de \vec{r} sobre o plano da superfície e $\vec{Q}_{||}$ é um vetor de onda bidimensional que também pertence ao plano da superfície, nós podemos escrever a equação anterior como :

$$V(\vec{r}) = p e^{-i\omega_0 t} \frac{1}{\pi} \int d^2 Q_{||} e^{i\vec{Q}_{||} \cdot \vec{r}_{||}} e^{-Q_{||} z} + \text{cte} \quad (\text{II-2})$$

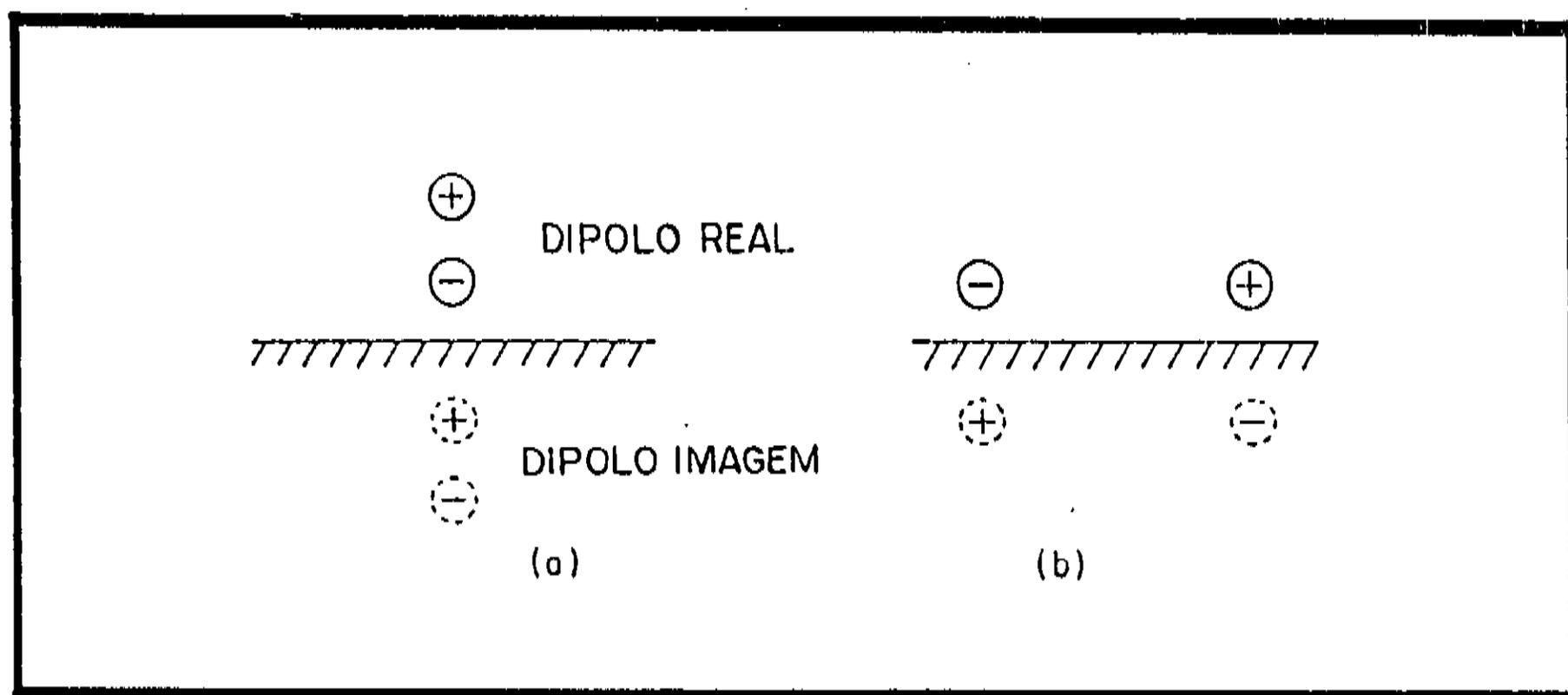


figura II-2

onde vemos o decaimento exponencial acima da superfície. Como o campo penetra uma distância $Q_{||}^{-1}$ no vácuo, vemos que as componentes de longo comprimento de onda possuem campos que são de longo alcance.

Supomos que o elétron se aproxima da superfície cristalina com uma energia E_i e um vetor de onda \vec{k}_i . Este elétron é espalhado para um estado final $E_e = E_i \pm \hbar\omega$, \vec{k}_e . Então, na aproximação de Born, isto significa que temos a contribuição $\vec{Q}_{||} = \vec{k}_{||}^e - \vec{k}_{||}^i$ para a equação (II-2), onde $\vec{k}_{||}^e$ e $\vec{k}_{||}^i$ são as projeções dos vetores de onda espalhado e incidente sobre o plano paralelo à superfície cristalina.

Supomos que o elétron incida sobre cristal pela normal à superfície deste e que seja espalhado numa direção que faça um ângulo θ_e com a normal. Para pequenos ângulos de espalhamento, podemos dizer que $Q_{||} = k_i \cdot \theta_e$. Como o potencial penetra no vácuo

a distância $l = Q_{11}^{-1}$, o tempo gasto pelo elétron dentro do alcance do potencial do dipolo é dado por $t = \frac{2l}{v} = \frac{2}{vQ_{11}}$, onde v é a velocidade do elétron. O fator 2 aparece porque consideramos o tempo de incidência e o tempo de espalhamento. Como a energia do elétron incidente pode ser escrita como $E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \hbar K_1 v$, t pode ser escrito como $t = \frac{\hbar}{E_1 \theta_e}$. Agora, se a quantidade $t \cdot \omega_0 \ll 1$, o elétron passa tão rápido pelo potencial de dipolo que a probabilidade de excitar o modo normal é muito pequena. Por outro lado, se $t \omega_0 \gg 1$ estamos no limite adiabático e o elétron é tão lento que não consegue excitar o modo. A seção de choque máxima se dá para $t \cdot \omega_0 \approx 1$, o que equivale a dizer que o ângulo de espalhamento mais provável é $\frac{\hbar \omega_0}{E_1}$. Assim sob as condições experimentais usuais de $E_1 \gg \hbar \cdot \omega_0$, o mecanismo de dipolo produz pequenos ângulos de espalhamento. Por exemplo, se o modo possui $\hbar \omega_0 = 1000 \text{ cm}^{-1} = 124 \text{ meV}$ e a energia do elétron é 5 eV, temos $\frac{\hbar \omega_0}{2E_1} = 0.7^\circ$ (o fator 2 vem de uma teoria mais acurada).

Notadamente este modelo de dipolo não se aplica para grandes ângulos de espalhamento, onde uma teoria mais complexa deve ser adotada.

- [1] P. J. Estrup e J. Anderson, J. Chem. Phys. 46 (1967) 567.
- [2] W. Ho, R. F. Willis e E. W. Plummer, Surf. Sci. 95 (1980)171.
- [3] G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra (Van Nostrand, Princeton, NJ, 1945).
- [4] L. H. Little, Infrared Spectra of Adsorbed Species (Academic Press, New York, 1966).
- [5] B. Folkesson, Acta Chem. Scand. 26 (1972) 4008.
- [6] W. D. Hinsberg e P. B. Dervan, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1608.
- [7] V. E. Bondybey e J. W. Nibler. J. Chem. Phys. 58 (1973) 2125.
- [8] J. R. Durig, C. B. Paste e W. C. Harris, J. Chem. Phys. 56 (1972) 5652.
- [9] M. A. Ackermann, J. L. Ellenson e D. H. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 7173.
- [10] L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 3.^a ed. (Chapman and Hall, London, 1975)
- [11] F. A. Cotton e G. Wilkinson, Phys. Rev. Letters 41 (1978) 1729.
- [13] R. Haydock, V. Heine e M. J. Kelly, J. Phys. C 5 (1972) 2845.
- [14] R. Haydock, V. Heine e M. J. Kelly, J. Phys. C 8 (1975) 2591.
- [15] J. E. Black, B. Laks e D. L. Mills, Phys. Rev. B 22 (1980) 1818
- [16] D. J. Cheng, R. F. Wallis e L. Dobrzynski, Surf. Sci. 43 (1974) 400.
- [17] B. C. Clark, R. Herman e R. F. Wallis, Phys. Rev. 139 (1975) 2591.
- [18] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, 5.^a ed.

(Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978).

[19] S. H. Chen, tese de Ph. D., McMaster University, 1964

[20] D. C. Gazis e R. F. Wallis, Surf. Sci. 5 (1966) 482.

[21] Landolt-Börnstein : numerical data and functional relationships in science and technology. Group II : Atomic and Molecular Physics, editado por K. H. Hellwege (Springer, Berlin, 1965).

[22] J. E. Black, Surf. Sci. 100 (1980) 555.

[23] J. E. Black, Surf. Sci. 105 (1981) 59.

[24] J. E. Black, P. Bopp, K. Lützenkirchen e M. Wolfsberg, J. Chem. Phys. 76 (1982) 6431.

[25] H. Ibach e D. L. Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations (Academic Press, New Jersey, 1982).

[26] G. J. Schulz, Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 423.

[27] S. Y. Tong, C. H. Li e D. L. Mills, Phys. Rev. B 24 (1981) 806.