

**Transferência de Carga
na Interação
Átomo-Superfície**

1995 (15/1039)

Rafael Tristão Pepino

Orientador: Prof.Dr. George G. Kleiman

Este exemplar corresponde à
versão final da tese de
mestrado defendido por
Rafael Tristão Pepino e
aprovado pela Comissão Julgadora.

George G. Kleiman

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

P393t

Pepino, Rafael Tristão
Transferência de carga na interação átomo-su-
perfície / Rafael Tristão Pepino. -- Campinas,
SP : [s.n.], 1995.

Orientador: George G. Kleiman.
Dissertação (mestrado) - Universidade Esta-
dual de Campinas, Instituto de Física "Gleb
Wataghin".

1. Superfícies (Física). 2. Troca de carga.
I. Kleiman, George G. II. Universidade Esta-
dual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin". III. Título.

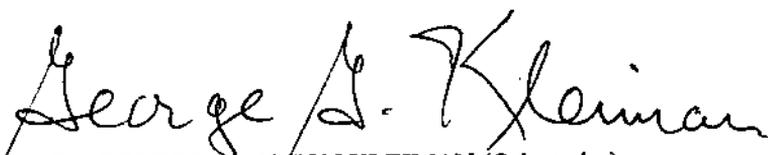


INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
RAFAEL TRISTÃO PEPINO

DATA: 15.12.95

BANCA EXAMINADORA:


- Prof. Dr. GEORGE GERSHON KLEIMAN (Orientador)


- Prof. Dr. ROBERTO EUGÊNIO LAGOS MÔNACO


- Prof. Dr. JOSÉ ANTÔNIO BRUM

TRANSFERÊNCIA DE CARGA NA INTERAÇÃO ÁTOMO-SUPERFÍCIE

Rafael Tristão Pepino
Orientador: Prof.Dr. George G. Kleiman

Tese submetida ao Instituto de Física Gleb Wataghin,
Universidade Estadual de Campinas, como requisito
à obtenção do grau de Mestre em Física.

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que colaboraram na confecção deste trabalho. Agradeço ao prof. Kleiman por sua excelente orientação, pelos ensinamentos e paciência. Aos meus amigos, pelas discussões e incentivo. Aos meus professores, pelos ensinamentos e auxílio. Ao pessoal da CPG, pela ajuda com a burocracia. Ao CNPq, pelo financiamento.

Agradeço, finalmente, à minha família e à minha querida Flávia, pelo estímulo e amor constantes, que me dão alegria e força para continuar minha carreira.

Sumário

	Página
Resumo	i
Introdução	01
Capítulo I - A Interação Átomo-Superfície	01
1.1- O Hamiltoniano	04
1.2- O Número de Ocupação	06
1.3- Modelos para $\Delta(\epsilon)$	10
1.3.1- <i>Modelo de Banda Larga</i>	11
1.3.2- <i>Modelo de Banda Lorenziana</i>	12
1.3.3- <i>Modelo de Dois Níveis</i>	12
1.4- Condições Iniciais	12
1.4.1- <i>Espalhamento</i>	13
1.4.2- <i>Sputtering</i>	14
1.5- $u(t)$ e os Limites Físicos	15
Capítulo II - O Modelo de Banda Larga	18
2.1- A equação para $\langle n_a(t) \rangle$	18
2.1.1- <i>Espalhamento</i>	19
2.1.2- <i>Sputtering</i>	20
2.2- O Limite $\epsilon_f \rightarrow \pm\infty$	21
2.3- A dependência temporal de $\epsilon_a(t)$	24
2.3.1- $\epsilon_a(t) = \text{constante}$	24
2.3.2- $\epsilon_a(t)$ linear	28
2.4- O Limite de Baixas Velocidades	30
2.5- Trajetória mais realista	31
2.6- Discussão dos Resultados	35
Capítulo III - O Modelo de Dois Níveis	37
3.1- O Número de Ocupação Atômico no caso de Sputtering	37
3.2- O Número de Ocupação Atômico no caso de Espalhamento	42
3.3- O Limite $q \ll \frac{1}{2}$	44
3.4- O Limite Adiabático	48
3.5- Soluções Numéricas	50

	Página
Capítulo IV - O Modelo de Banda Lorenziana	57
4.1- O Número de Ocupação Atômico no caso de Sputtering	57
4.2- O Limite $\Gamma \rightarrow 0$	61
4.3- O Limite $\Gamma \rightarrow \infty$	62
Conclusão	65
Apêndice I - As equações de Evolução dos Operadores Estatísticos e o Número de Ocupação Atômico	66
Apêndice II - O Número de Ocupação Atômico no Modelo de Banda Larga - Sputtering	71
Apêndice III - Simplificação do Modelo de Banda Lorenziana no caso de Sputtering	76
Apêndice IV - Cálculo Numérico no Modelo de Dois Níveis	80
Referências	84

Resumo

Calculamos a probabilidade de ionizar ou neutralizar um átomo interagindo com uma superfície sólida. O Hamiltoniano de Anderson foi utilizado para a descrição da parte eletrônica do sistema átomo-superfície, e o movimento atômico foi tratado classicamente (aproximação de trajetória). Em particular, estudamos a influência da função $\Delta(\epsilon)$, que combina potencial de interação e densidade de estados eletrônicos na superfície. Outros parâmetros importantes são as energias do nível de Fermi e do estado atômico e a trajetória do átomo. Os resultados mostram que a transferência de carga depende fortemente da forma de $\Delta(\epsilon)$.

Summary

We have calculated the probability of ionizing or neutralizing an atom interacting with a solid surface. The Anderson Hamiltonian was used to describe the electronic part of the atom-surface system, and the atomic movement was treated classically (trajectory approximation). In particular, we have studied the influence of the function $\Delta(\epsilon)$, a combination of interaction potential and density of electronic states in the surface. Others important parameters are the energies of the Fermi level and of the atomic state, and the atomic trajectory. The results show a strong dependence of the charge transfer on the shape of $\Delta(\epsilon)$.

Introdução

Nos últimos anos, vários trabalhos surgiram na literatura sobre a interação entre átomos e superfícies sólidas [1-5]. Em particular, os processos de troca de elétrons que podem ocorrer são importantes no entendimento de experimentos, tais como *ion-beam scattering spectroscopy* (ISS), *neutral-beam scattering spectroscopy* (NSS) e *secondary-ion mass spectroscopy* (SIMS).

Quando átomo e superfície interagem, as ocupações dos estados eletrônicos, tanto do átomo como da superfície, variam no tempo. O átomo pode ser então ionizado ou neutralizado, enquanto a superfície passa a apresentar um espectro de excitações. Além da transferência de carga, ocorre também transferência de energia, já que a interação é inelástica.

Nesta dissertação, trataremos a transferência de carga na interação átomo-superfície. O parâmetro que calcularemos é o número de ocupação do estado eletrônico do átomo (consideramos apenas um estado no átomo). O objetivo é entender como a ionização ou neutralização do átomo depende dos parâmetros relevantes, a saber: **a energia do estado atômico, a energia do nível de Fermi, a intensidade da interação, a trajetória do átomo e a densidade de estados na superfície.**

Os processos de transferência de elétrons, ao contrário por exemplo das reações termicamente ativadas, são tipicamente não-adiabáticos [6]. Isso significa que as mudanças da interação no tempo (devidas à mudança da posição do átomo) são importantes nesses processos. Veremos, por exemplo, que quanto mais rápido for o decaimento da interação, menor será a quantidade de carga transferida.

Em todo este trabalho, consideramos que o átomo afasta-se da superfície após um tempo suficientemente longo. Estamos, desse modo, desconsiderando processos de adsorção ou difusão do átomo na superfície. Detectores colocados suficientemente longe da superfície registram o estado de carga do átomo; no caso de íons, podem ser usados espectrômetros de massa, enquanto absorção de dois fótons ou outras técnicas são usadas para detectar átomos neutros. Não discutiremos as técnicas e os aspectos experimentais nesta dissertação.

Blandin, Nourtier e Hone (referiremos como BNH) desenvolveram um formalismo adequado para tratar perturbações dependentes do tempo e localizadas em metais, aplicando-o ao problema de transferência de carga na interação átomo-superfície metálica [1]. Nesse tratamento, o Hamiltoniano de Anderson foi utilizado para descrever o sistema eletrônico e os resultados foram obtidos para um limite de Banda Larga.

Os trabalhos posteriores seguem a mesma linha de BNH, tratando o problema com temperatura, incluindo a variação no tempo da energia atômica ou propondo trajetórias mais realistas [2-6].

Nesta dissertação, utilizaremos o Hamiltoniano de Anderson para tratar a interação, seguindo o desenvolvimento de BNH. Neste contexto, é natural definirmos a função:

$$\Delta(\varepsilon) = \sum_{\bar{k}} |V_{\bar{k}}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}})$$

onde o índice \bar{k} refere-se aos estados eletrônicos da superfície e $V_{\bar{k}}$ é a interação entre o estado \bar{k} e o estado atômico. Esta função contém, portanto, informações sobre a estrutura eletrônica na superfície e sobre o potencial de interação desta com o átomo.

Os trabalhos encontrados na literatura tratam somente o limite de Banda Larga, que pode corresponder a uma densidade de estados constante em todo espectro de energia:

$$\text{Modelo de Banda Larga} \quad \Delta(\varepsilon) = \Delta_0 = \text{constante}$$

Trataremos dois outros modelos, com o objetivo de entender o papel da estrutura eletrônica no processo de transferência de carga. O primeiro modelo é o limite oposto ao de Banda Larga, ou seja, é o modelo de Dois Níveis, que pode representar uma superfície com densidade de estados muito localizada, em torno de uma energia ε_d :

$$\text{Modelo de Dois Níveis} \quad \Delta(\varepsilon) = V_d^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_d)$$

O outro modelo, que engloba os dois primeiros, supõe uma forma lorentziana para a função $\Delta(\varepsilon)$:

$$\text{Modelo de Banda Lorentziana} \quad \Delta(\varepsilon) = \frac{V_d^2 \Gamma}{\pi [\Gamma^2 + (\varepsilon - \varepsilon_d)^2]}$$

Este modelo pode representar uma densidade de estados centrada na energia ε_d , e com uma largura Γ . Em um trabalho futuro, tentaremos combinar estes modelos para descrever superfícies com uma estrutura eletrônica qualquer. Esperamos, desse modo, obter resultados mais realistas.

No **Capítulo I**, mostramos que o Hamiltoniano de Anderson é adequado para descrever a interação entre um estado atômico e os estados eletrônicos da superfície [7]. Todas as suposições necessárias para obtermos este resultado são discutidas. O Hamiltoniano resultante depende do tempo, através do potencial de interação e da energia do estado atômico. Essa dependência é modelada, já que cálculos a partir de primeiros princípios são muito complicados.

Mostramos que o problema, inicialmente um problema de muitos corpos, pode ser substituído por uma equação de Schrodinger de um corpo, com a estatística embutida nas condições iniciais. Encontramos as equações para o número de ocupação em cada um dos modelos já mencionados. Todo o **Capítulo I** é uma revisão de resultados da literatura, e fundamentação para os capítulos seguintes.

Nos capítulos seguintes, estudamos em detalhe cada modelo. Encontramos soluções numéricas, estudamos limites de altas e baixas velocidades, e tentamos interpretar o papel de cada parâmetro na transferência de carga.

No **Capítulo II** é tratado o Modelo de Banda Larga; este capítulo é, portanto, uma revisão de resultados da literatura. O **Capítulo III** trata o Modelo de Dois Níveis, que é proposto nesta dissertação. Finalmente, no **Capítulo IV**, encontramos as equações

correspondentes ao outro modelo proposto, o Modelo de Banda Lorentziana, e mostramos que este modelo é o mais geral dos três, os dois outros sendo casos limites desse.

Os apêndices contêm detalhes de cálculos trabalhosos, aos quais não caberia pertencer ao corpo principal do texto. No **Apêndice I**, derivamos as equações para a ocupação do estado atômico, partindo dos operadores na representação de números de ocupação. Nos **Apêndices II e III**, usamos funções de Green para tratar as condições iniciais do problema de "sputtering". No **Apêndice IV**, derivamos o método numérico usado na solução do Modelo de Dois Níveis.

Finalmente, na conclusão comentamos os resultados obtidos e apresentamos novas perspectivas para o problema.

Capítulo I

A Interação Átomo-Superfície

Neste capítulo, abordaremos os aspectos gerais da interação entre átomos e superfícies sólidas. Estabeleceremos o Hamiltoniano da interação na aproximação de Born-Oppenheimer, onde separamos a parte eletrônica da parte atômica. Abordaremos as aproximações adicionais que simplificam o problema: aproximação de trajetória, não inclusão do termo de correlação intra-atômica, separação entre as dependências temporal e eletrônica. Finalmente mostraremos que o problema pode ser reduzido à resolução do Hamiltoniano de um corpo com a estatística embutida nas condições iniciais. Apresentaremos os modelos de interação abordados neste trabalho.

1.1 - O Hamiltoniano

O sistema que desejamos estudar é composto por um íon, que interage com uma superfície sólida. A superfície é composta por N_e elétrons e N_a átomos, e o Hamiltoniano do sistema é:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{sup.}} + \hat{T}_{\text{atom}} + \hat{V}(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}, \bar{\mathbf{R}}_a, \bar{\mathbf{r}}_a) \quad (1.1a)$$

onde:

$$\hat{T}_{\text{sup.}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (1.1b)$$

$$\hat{T}_{\text{atom}} = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_{\bar{\mathbf{R}}_a}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} \nabla_{\bar{\mathbf{r}}_{\alpha}}^2 \quad (1.1c)$$

$$\hat{V}(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}, \bar{\mathbf{R}}_a, \bar{\mathbf{r}}_a) = \hat{V}_{\text{rede}}(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{\text{atom}}(\bar{\mathbf{R}}_a, \bar{\mathbf{r}}_a) + \hat{V}_{\text{int}}(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}, \bar{\mathbf{R}}_a, \bar{\mathbf{r}}_a) \quad (1.1d)$$

Nas equações (1.1a) à (1.1d), \mathbf{R}_i, M e \mathbf{r}_i, m são as coordenadas e massas, respectivamente, dos átomos e elétrons da rede; $\bar{\mathbf{R}}_a, M_a$ e $\bar{\mathbf{r}}_{\alpha}, m_{\alpha}$ são as coordenadas e massas do íon e seus elétrons. O potencial de interação foi separado em três partes: um termo da superfície, um termo atômico e a interação átomo-superfície.

Para simplificarmos a equação (1.1a) vamos usar a aproximação de Born-Oppenheimer [8]. Sendo $M, M_a \gg m$, podemos considerar os operadores de energia cinética dos átomos da rede e do íon como perturbações para o seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H}_0 = (\hat{T}_r + \hat{V}_{\text{rede}}) + (\hat{T}_e + \hat{V}_{\text{atom}}) + \hat{V}_{\text{int}} \quad (1.2)$$

onde \hat{T}_r e \hat{T}_e são, respectivamente, os operadores de energia cinética dos elétrons na superfície e dos elétrons no átomo. Devido ao fato de termos desprezado as energias cinéticas atômicas, as coordenadas \mathbf{R}_i e \mathbf{R}_a entram na equação (1.2) como parâmetros.

Na representação de números de ocupação, os termos entre parênteses na equação (1.2) ficarão [9]:

$$\hat{H}_{\text{estr.eletronica}} = \hat{T}_r + \hat{V}_{\text{rede}} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}(\{\mathbf{R}\}) \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}} \quad (1.3)$$

$$\hat{H}_{\text{ion}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{\text{ion}} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}(\bar{\mathbf{R}}_a) \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} + \hat{U} \quad (1.4)$$

onde \hat{U} é o termo de correlação intra-atômica, resultante da interação coulombiana dos elétrons no átomo; $c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(c_{\mathbf{k}})$ e $c_{\alpha}^{\dagger}(c_{\alpha})$ são, respectivamente, os operadores de criação (destruição) dos elétrons de superfície no estado $|\mathbf{k}\rangle$ e dos elétrons atômicos no estado $|\alpha\rangle$. Esses estados são estados eletrônicos ortogonais e normalizados, isto é, $\langle \mathbf{k} | \alpha \rangle = 0$. Eles são soluções de Hamiltonianos de um corpo, dentro de uma aproximação de campo médio, como por exemplo a aproximação de Hartree-Fock.

Nesta aproximação, usamos funções de onda de elétrons independentes, cada elétron submetido a um potencial médio devido aos outros, construindo o estado do sistema como um determinante de Slater dessas funções. A minimização do valor esperado de \hat{H} leva-nos a uma equação de Schrodinger, na qual o potencial atuando sobre cada elétron depende dos estados de um corpo utilizados. Temos, portanto, uma equação que deve ser resolvida auto-consistentemente, a partir da qual determinamos os estados de um corpo e a energia do estado fundamental do sistema.

O potencial de interação, \hat{V}_{int} , é um potencial de um corpo para os elétrons de superfície e para os elétrons atômicos, considerados separadamente. Pode ser, então escrito na representação de Fock:

$$\hat{V}_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \langle \mathbf{k} | \hat{V}_{\text{int}} | \alpha \rangle \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} + \text{c.h.} \quad (1.5)$$

onde **c.h.** significa conjugado hermitiano.

O Hamiltoniano do sistema, \hat{H}_0 , será escrito:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}(\{\mathbf{R}\}) \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}} + \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{R}_a) \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} + \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \langle \mathbf{k} | \hat{V}_{\text{int}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_a) | \alpha \rangle \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} + \text{c.h.} + \hat{U} \quad (1.6)$$

Na equação (1.6), o termo \hat{V}_{int} é responsável pela transferência de elétrons entre os estados $|\mathbf{k}\rangle$ e $|\alpha\rangle$. Neste trabalho, vamos considerar apenas um estado atômico, $|\mathbf{a}\rangle$, interagindo com os estados de superfície. Esta simplificação é importante porque permite-nos desconsiderar \hat{U} e também porque simplifica consideravelmente \hat{V}_{int} (o termo de correlação é importante, por exemplo, quando o íon é H^+ , pois as frações de H^+ e H^- são consideráveis). Neste caso, os spins eletrônicos não precisam ser considerados, e o Hamiltoniano ficará:

$$\hat{H}_0 = \sum_k \varepsilon_k (\{\mathbf{R}\}) \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k + \varepsilon_a (\mathbf{R}_a) \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_a + \langle \mathbf{k} | \hat{V}_{\text{int}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_a) | \mathbf{a} \rangle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_a + \text{c. h.} \quad (1.7)$$

Este é o Hamiltoniano de Anderson, sem a interação entre os elétrons [7]. A diferença aqui, é que este Hamiltoniano depende do tempo, através da dependência de ε_a e de V_{ka} com a posição do íon [1]. A resolução deste problema, partindo de primeiros princípios, é muito difícil, já que a determinação dos estados eletrônicos na superfície é complicada, e o potencial resultante pode ser de difícil resolução.

Para tratarmos este problema, vamos modelar a interação e a energia atômica, usando argumentos empíricos. Assim podemos obter alguma compreensão física do fenômeno. Se quiséssemos resolver o problema a partir de primeiros princípios, poderíamos usar a *Aproximação do Funcional Densidade Local* [4]. Nesse caso, a equação de Schrodinger de Muitos Corpos seria transformada em um conjunto de equações auto-consistentes, a partir das quais determinaríamos o potencial de campo médio e os estados de um corpo $|\mathbf{k}\rangle$ e $|\alpha\rangle$. Nessa aproximação, supõem-se normalmente que a superfície é o Jellium [4].

Uma simplificação natural que surge é a chamada *aproximação de trajetória* [1]. Consiste em admitir que o íon tem uma trajetória bem definida, de maneira que \mathbf{R}_a dependa do tempo. Teremos, então, as seguintes funções do tempo: $\varepsilon_a(\mathbf{R}_a(t))$ e $V_k(\mathbf{R}_a(t))$ (como temos apenas um estado atômico, \mathbf{a} , escreveremos V_k para V_{ka})

Finalmente, vamos admitir que a dependência temporal de V_k mude muito pouco com \mathbf{k} , isto é, que possamos escrever [1]:

$$V_k(\mathbf{R}_a(t)) = V_k u(t) \quad (1.8)$$

onde toda a dependência temporal fica contida na função $u(t)$

Após todas estas simplificações, o Hamiltoniano da interação átomo-superfície ficará:

$$\hat{H}_0 = \sum_k \varepsilon_k \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k + \varepsilon_a (\mathbf{R}_a(t)) \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_a + V_k u(t) \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_a + \text{c. h.} \quad (1.9)$$

Em termos de operadores de campo, podemos escrever [9]:

$$\hat{H}_0 = \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \hat{h}_0 \hat{\psi}(\vec{r}, t) d^3\vec{r}$$

onde $\hat{\psi}(\vec{r}, t) = \sum_k \hat{c}_k \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle + \hat{c}_a \langle \vec{r} | \mathbf{a} \rangle$ é o operador de campo e \hat{h}_0 é o Hamiltoniano de um corpo:

$$\hat{h}_0 = \sum_k \varepsilon_k |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| + \varepsilon_a |\mathbf{a}\rangle \langle \mathbf{a}| + \sum_k V_k u(t) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{a}| + \text{c. h.} \quad (1.10)$$

1.2- O Número de Ocupação

Para determinarmos a quantidade de carga transferida em um processo de interação átomo-superfície, temos que saber a equação de evolução para $\langle n_a(t) \rangle$, o número de

ocupação eletrônica do estado a no instante t . Na representação de números de ocupação temos:

$$\langle \hat{n}_a(t) \rangle = \langle \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_a \rangle \quad (1.11a)$$

Na equação acima, os valores médios são calculados com o estado fundamental do sistema no instante t (consideraremos o problema de temperatura igual a zero). Estamos, portanto, usando a *descrição de Schrödinger*, na qual o estado do sistema muda no tempo e os operadores permanecem inalterados, a menos quando haja dependência explícita.

Uma maneira de resolvermos a equação (1.11) é mudarmos para a *descrição de Heisenberg*, na qual os operadores dependem do tempo e o estado fica inalterado. Neste caso o problema se reduz a determinar a evolução temporal de $c_{aH}^+(t)$ e $c_{aH}(t)$, os operadores de criação e destruição na descrição de Heisenberg. A determinação destas equações de evolução está no **Apêndice I** [2]. Nesta descrição, a equação (1.11a) ficará:

$$\langle \hat{n}_a(t) \rangle = \langle \hat{c}_{aH}^+(t) \hat{c}_{aH}(t) \rangle \quad (1.11b)$$

onde agora o estado do sistema não muda no tempo, enquanto os operadores mudam.

Uma maneira mais simples de resolver o problema será desenvolvida a seguir. Nela a estatística fica embutida nas condições iniciais.

Suponha $|\beta^\lambda(t)\rangle$ um conjunto de estados de um corpo, com $|\beta^\lambda(t_0)\rangle = |\lambda\rangle$, que obedecem à equação de Schroedinger para o Hamiltoniano da equação (1.10):

$$h_0(t)|\beta^\lambda(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\beta^\lambda(t)\rangle \quad (1.12)$$

onde os estados $|\lambda\rangle$ são os auto-estados de $h_0(t_0)$.

É fácil mostrar que o conjunto $\{|\beta^\lambda(t)\rangle\}$ forma uma base ortonormal completa. Podemos escrever um estado qualquer $|\psi\rangle$ expandido na base $|\lambda\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_{\lambda} \langle \lambda | \psi \rangle |\lambda\rangle$$

O estado $|\lambda\rangle$ pode ser escrito em termos de $|\beta^\lambda(t)\rangle$, se usarmos o operador de evolução temporal $\hat{U}(t)$:

$$|\lambda\rangle = \hat{U}^\dagger(t) |\beta^\lambda(t)\rangle$$

$$\Rightarrow |\psi\rangle = \sum_{\lambda} \langle \beta^\lambda(t) | \psi \rangle \hat{U}(t) \hat{U}^\dagger(t) |\beta^\lambda(t)\rangle$$

Como o operador de evolução temporal é unitário, isto é, $\hat{U}(t) \hat{U}^\dagger(t) = \hat{I}$, teremos finalmente:

$$\Rightarrow |\psi\rangle = \sum_{\lambda} \langle \beta^{\lambda}(\mathbf{t}) | \psi \rangle |\beta^{\lambda}(\mathbf{t})\rangle$$

A equação anterior mostra que o estado $|\psi\rangle$ pode ser expandido em termos dos estados $|\beta^{\lambda}(\mathbf{t})\rangle$. Como $|\psi\rangle$ é um estado arbitrário, fica provado que o conjunto $\{|\beta^{\lambda}(\mathbf{t})\rangle\}$ forma uma base ortonormal completa.

Dado que o conjunto $\{|\beta^{\lambda}(\mathbf{t})\rangle\}$ forma uma base ortonormal completa, o operador de campo $\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \mathbf{t})$ para o Hamiltoniano \mathbf{H}_0 pode ser expandido, tanto em termos desta base quanto em termos da base $|\mathbf{k}\rangle$ e $|\mathbf{a}\rangle$ [9]:

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_{\lambda} \hat{c}_{\lambda} \langle \mathbf{r} | \beta^{\lambda}(\mathbf{t}) \rangle \quad (1.13a)$$

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{kH}}(\mathbf{t}) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle + \hat{c}_{\mathbf{aH}}(\mathbf{t}) \langle \mathbf{r} | \mathbf{a} \rangle \quad (1.13b)$$

$$\Rightarrow \sum_{\lambda} \hat{c}_{\lambda} \langle \mathbf{a} | \beta^{\lambda}(\mathbf{t}) \rangle = \hat{c}_{\mathbf{aH}}(\mathbf{t}) \quad (1.14)$$

Substituindo a equação (1.14) em (1.11b) teremos:

$$\langle \mathbf{n}_{\mathbf{a}}(\mathbf{t}) \rangle = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \langle \mathbf{c}_{\lambda_1}^{\dagger} \mathbf{c}_{\lambda_2} \rangle \langle \beta^{\lambda_1}(\mathbf{t}) | \mathbf{a} \rangle \langle \mathbf{a} | \beta^{\lambda_2}(\mathbf{t}) \rangle \quad (1.15)$$

Como λ_1 e λ_2 são, por hipótese, auto-estados de \mathbf{h}_0 , teremos finalmente (lembrando que o estado fundamental é construído preenchendo os estados de um corpo λ até o nível de Fermi):

$$\begin{aligned} \langle \hat{c}_{\lambda_1}^{\dagger} \hat{c}_{\lambda_2} \rangle &= \delta_{\lambda_1, \lambda_2} \mathbf{n}_{\lambda_1} \\ \Rightarrow \langle \mathbf{n}_{\mathbf{a}}(\mathbf{t}) \rangle &= \sum_{\lambda} \mathbf{n}_{\lambda} \left| \langle \beta^{\lambda}(\mathbf{t}) | \mathbf{a} \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (1.16)$$

Esta equação permite-nos achar $\langle \mathbf{n}_{\mathbf{a}}(\mathbf{t}) \rangle$, desde que saibamos a evolução temporal dos estados de um corpo $|\beta^{\lambda}(\mathbf{t})\rangle$, i.e., desde que resolvamos a equação (1.12). Como condições iniciais, usaremos os estados $|\lambda\rangle$.

Notemos que quando a temperatura é diferente de zero, devemos reescrever a equação (1.11):

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_{\mathbf{a}}(\mathbf{t}) \rangle_{\mathbf{T}} = \text{tr}\{\hat{\rho} \hat{\mathbf{n}}_{\mathbf{a}}(\mathbf{t})\} \quad (1.17)$$

$$\Rightarrow \langle \hat{\mathbf{n}}_{\mathbf{a}}(\mathbf{t}) \rangle = \sum_{\lambda} \text{tr}\{\hat{\rho} \hat{\mathbf{n}}_{\lambda}\} \left| \langle \beta^{\lambda}(\mathbf{t}) | \mathbf{a} \rangle \right|^2 \quad (1.18)$$

onde ρ é o operador estatístico para um determinado ensemble do sistema.

Voltemos ao caso $T=0$. Queremos encontrar os estados $|\beta^\lambda(t)\rangle$ e para isso faremos a expansão:

$$|\beta^\lambda(t)\rangle = \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\lambda(t) e^{-\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}}t}{\hbar}} |\mathbf{k}\rangle + b_{\mathbf{a}}^\lambda(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_{\mathbf{a}}(t') dt'} |\mathbf{a}\rangle \quad (1.19)$$

Esta expansão se justifica pelo fato de o conjunto $|\mathbf{a}\rangle, \{|\mathbf{k}\rangle\}$ formar uma base completa para \mathbf{h}_0 . Devemos observar que esta expansão é simplesmente uma mudança para a *descrição de Interação*, na qual a função de onda varia no tempo governada pela parte do Hamiltoniano sem interação (independente do tempo), enquanto os operadores variam governados pela interação. A função de onda nesta descrição é:

$$|\beta_I(t)\rangle = e^{i\frac{\hat{h}_0 t}{\hbar}} |\beta_S(t)\rangle$$

Na equação (1.19), vemos que a função de onda na representação de interação em nosso caso é:

$$|\beta_I^\lambda(t)\rangle = \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\lambda(t) |\mathbf{k}\rangle + b_{\mathbf{a}}^\lambda(t) |\mathbf{a}\rangle$$

Substituindo a equação (1.19) na equação (1.16), obtemos:

$$\langle \hat{n}_{\mathbf{a}}(t) \rangle = \sum_{\lambda} n_{\lambda} |b_{\mathbf{a}}^\lambda(t)|^2 \quad (1.20)$$

Precisamos, portanto, determinar $b_{\mathbf{a}}^\lambda(t)$. Substituindo (1.19) em (1.12), teremos o par de equações:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_{\mathbf{k}}^\lambda(t) = b_{\mathbf{a}}^\lambda(t) \eta_{\mathbf{k}}(t) \quad (1.21a)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_{\mathbf{a}}^\lambda(t) = \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\lambda(t) \eta_{\mathbf{q}}^*(t) \quad (1.21b)$$

onde: $\eta_{\mathbf{k}}(t) = V_{\mathbf{k}} \mathbf{u}(t) e^{-\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}}t}{\hbar} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_{\mathbf{a}}(t') dt'}$ e A^* é o conjugado complexo de A .

Integrando a equação (1.21a) e substituindo em (1.21b), obteremos:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_{\mathbf{a}}^\lambda(t) = \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\lambda(t_0) \eta_{\mathbf{q}}^*(t) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' b_{\mathbf{a}}^\lambda(t') \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}}^*(t) \eta_{\mathbf{k}}(t') \quad (1.22)$$

Substituindo na equação acima a expressão para $\eta_{\mathbf{k}}(t)$, e usando a relação:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_k(t-t')} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon(t-t')} d\varepsilon$$

Teremos:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_a^\lambda(t) = \sum_q b_q^\lambda(t_0) \eta_q^*(t) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' b_a^\lambda(t') \sum_k |V_k|^2 u(t) u(t') e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t \varepsilon_a(t'') dt''} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon(t-t')} d\varepsilon$$

Em termos da função, conhecida como *função largura de nível* :

$$\Delta(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (1.23)$$

Teremos finalmente:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_a^\lambda(t) = \sum_q b_q^\lambda(t_0) \eta_q^*(t) - \frac{i u(t)}{\pi \hbar} \int_{t_0}^t dt' b_a^\lambda(t') u(t') e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t \varepsilon_a(\tau) d\tau} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \Delta(\varepsilon) e^{\frac{i\varepsilon(t-t)}{\hbar}} \quad (1.24)$$

Esta equação é a equação dinâmica que procurávamos. Nesta equação, os três parâmetros $u(t)$, $\varepsilon_a(t)$ e $\Delta(\varepsilon)$ são desconhecidos. Já dissemos que sua determinação a partir de primeiros princípios é difícil, restando-nos a opção de modelar o problema.

1.3- Modelos para $\Delta(\varepsilon)$

Nesta tese, abordaremos três modelos distintos para $\Delta(\varepsilon)$:

$$\Delta(\varepsilon) = \Delta_0 \quad \text{Modelo de Banda Larga}$$

$$\Delta(\varepsilon) = \pi V_d^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_d) \quad \text{Modelo de Dois Níveis}$$

$$\Delta(\varepsilon) = V_d^2 \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + \Gamma^2} \quad \text{Modelo de Banda Lorentziana}$$

Para tentarmos esclarecer o significado de $\Delta(\varepsilon)$, podemos transformar a equação (1.23), separando a soma nos estados \vec{k} , em uma soma em estados degenerados e não-degenerados:

$$\Delta(\varepsilon) = \pi \sum_m M(\varepsilon_m) \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) \sum_{\vec{k}, \varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_m} \frac{|V_{\vec{k}}|^2}{M(\varepsilon_m)}$$

$$\Rightarrow \Delta(\varepsilon) = \pi \sum_{\mathbf{m}} \mathbf{M}(\varepsilon_{\mathbf{m}}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{m}}) \langle |\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{m}}}$$

$$\Rightarrow \Delta(\varepsilon) = \pi \sum_{\mathbf{m}} \mathbf{M}(\varepsilon_{\mathbf{m}}) \int d\varepsilon' \delta(\varepsilon' - \varepsilon_{\mathbf{m}}) \langle |\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon'} \delta(\varepsilon - \varepsilon')$$

onde $\langle |\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon} = \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon} \frac{|\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2}{\mathbf{M}(\varepsilon)}$ e $\mathbf{M}(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta_{\varepsilon_{\mathbf{k}}, \varepsilon}$ é a degenerescência associada ao autovalor ε ($\delta_{\varepsilon_{\mathbf{k}}, \varepsilon}$ é a delta de Kronecker). Note que o índice \mathbf{m} identifica as diferentes autoenergias do sistema.

Sabemos que a densidade de estados do substrato pode ser escrita como:

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$$

$$\Rightarrow \rho(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{m}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{m}}) \mathbf{M}(\varepsilon_{\mathbf{m}})$$

Consequentemente teremos:

$$\Rightarrow \Delta(\varepsilon) = \pi \rho(\varepsilon) \langle |\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon}$$

Este resultado nos dá a relação entre $\Delta(\varepsilon)$ e a densidade de estados do material. Em particular, se $\langle |\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon}$ varia muito lentamente comparado com $\rho(\varepsilon)$, $\Delta(\varepsilon)$ será praticamente proporcional a $\rho(\varepsilon)$. Nesse caso, os modelos propostos têm interpretação muito simples. O modelo de Banda Larga representaria uma banda com densidade de estados constante, enquanto o modelo de Banda Lorenziana representaria uma banda localizada em torno de ε_d , com largura Γ . O modelo de Dois Níveis seria o limite deste último quando $\Gamma \rightarrow 0$.

Por causa desta interpretação, podemos esperar que o Modelo de Banda Larga seja adequado para superfícies metálicas, enquanto os outros dois modelos podem ser usados para semi-condutores ou isolantes.

Devemos ressaltar que, dos três modelos, o único encontrado na literatura é o de Banda Larga [1-5]. No que segue, encontraremos a equação para $\mathbf{b}_a^\lambda(\mathbf{t})$ dentro de cada um dos modelos.

1.3.1- Modelo de Banda Larga

Primeiramente, substituiremos $\Delta(\varepsilon) = \Delta_0$ em (1.24). Facilmente vê-se que:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{b}_a^\lambda(\mathbf{t}) + \frac{\Delta_0}{\hbar} \mathbf{b}_a^\lambda(\mathbf{t}) \mathbf{u}^2(\mathbf{t}) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_k^\lambda(\mathbf{t}_0) \mathbf{V}_k^* \mathbf{u}(\mathbf{t}) e^{-\frac{i\varepsilon_k \mathbf{t}}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^{\mathbf{t}} \varepsilon_a(\mathbf{t}') dt'} \quad (1.25)$$

A equação (1.25) será resolvida no Capítulo II dentro do Modelo de Banda Larga.

1.3.2- Modelo de Banda Lorentziana

Para o caso de Banda Lorentziana, teremos a equação:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_a^\lambda(t) = \sum_q b_q^\lambda(t_0) \eta_q^*(t) - \frac{i u(t) V_d^2}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' b_a^\lambda(t') u(t') e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t \epsilon_a(\tau) d\tau - \frac{i \epsilon_d(t-t')}{\hbar} - \frac{\Gamma(t-t')}{\hbar}} \quad (1.26)$$

Derivando a equação acima em relação ao tempo e substituindo esta mesma equação na equação resultante, teremos finalmente:

$$\frac{d^2}{dt^2} b_a^\lambda(t) - \left[\frac{1}{u(t)} \frac{du(t)}{dt} + \frac{i(\epsilon_a(t) - \epsilon_d + i\Gamma)}{\hbar} \right] \frac{d}{dt} b_a^\lambda(t) + \frac{V_d^2}{\hbar^2} u^2(t) b_a^\lambda(t) = F(t) \quad (1.27)$$

onde

$$F(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_k (\epsilon_d - i\Gamma - \epsilon_k) V_k u(t) b_k^\lambda(t_0) e^{-\frac{i \epsilon_k t}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \epsilon_a(\tau) d\tau}$$

1.3.2- Modelo de Dois Níveis

Para o caso de Dois Níveis, basta fazermos $\Gamma=0$ e $F(t)=0$ em (1.27), obtendo:

$$\frac{d^2}{dt^2} b_a^\lambda(t) - \left[\frac{1}{u(t)} \frac{du(t)}{dt} + \frac{i(\epsilon_a(t) - \epsilon_d)}{\hbar} \right] \frac{d}{dt} b_a^\lambda(t) + \frac{V_d^2}{\hbar^2} u^2(t) b_a^\lambda(t) = 0 \quad (1.28)$$

As possíveis soluções de (1.28) serão estudadas no Capítulo III, enquanto as de (1.27) ficarão para o Capítulo IV.

1.4- Condições Iniciais

Para encontrarmos $b_a^\lambda(t)$, precisamos das condições iniciais, isto é, precisamos de $b_a^\lambda(t_0)$ e $b_k^\lambda(t_0)$. Dois problemas físicos distintos devem ser considerados: *espalhamento* e *sputtering*.

No caso de *sputtering*, o íon começa adsorvido na superfície e, devido a uma colisão com um átomo do substrato, é desorvido no instante $t=0$. Afasta-se então da superfície, até que sua interação com esta seja desprezível, no instante $t=+\infty$ (fig. 1a).

No caso de *espalhamento*, o íon começa muito longe da superfície, no instante $t=-\infty$. Aproxima-se até encontrá-la em $t=0$ e, em seguida, afasta-se até ficar novamente muito longe, em $t=+\infty$. Nesse caso, portanto, há dois ramos para a trajetória iônica: no primeiro

ramo, o íon aproxima-se da superfície e $u(t)$ é uma função crescente de t ; no ramo de saída, o íon afasta-se e $u(t)$ é uma função decrescente de t (fig. 1b).

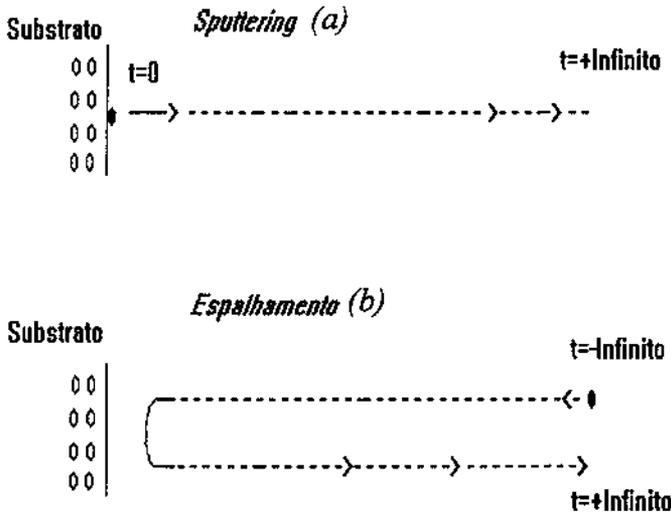


Figura 1

O fato de fazermos $t=\pm\infty$ é razoável, tendo em vista que após a interação se tornar desprezível, $\langle n_a(t) \rangle$ tende a um valor assintótico.

1.4.1- Espalhamento

Para o problema de espalhamento, o Hamiltoniano no instante inicial ($t_0=-\infty$) é simplesmente o Hamiltoniano para o sistema não-interagente:

$$\hat{h}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| + \epsilon_a |\mathbf{a}\rangle \langle \mathbf{a}|$$

Como consequência, os estados iniciais $|\lambda\rangle$ serão:

$$|\lambda\rangle = \{|\mathbf{a}\rangle, \{|\mathbf{k}\rangle\}\}$$

$$\Rightarrow \mathbf{B}_a^\lambda = \mathbf{b}_a^\lambda(t_0) = \delta_{a\lambda} \quad \text{e} \quad \mathbf{B}_k^\lambda = \mathbf{b}_k^\lambda(t_0) = \delta_{k\lambda} \quad (1.29)$$

Vê-se que, nesse caso, as condições iniciais ficam muito simples.

1.4.2- Sputtering

Para o sputtering, o Hamiltoniano no instante inicial ($t_0=0$) será dado por (supondo $\mathbf{u}(0)=1$):

$$\hat{\mathbf{h}}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| + \varepsilon_{\mathbf{a}} |\mathbf{a}\rangle \langle \mathbf{a}| + \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{V}_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{a}| + \text{c. h.} \quad (1.30)$$

E os estados iniciais serão combinação linear de $\{|\mathbf{a}\rangle\}$ e $\{|\mathbf{k}\rangle\}$. Para cada um dos modelos, teremos combinações distintas desses estados. Para os modelos de Banda Larga e Lorenziana, é mais conveniente calcularmos termos contendo:

$$\sum_{\lambda} \mathbf{n}_{\lambda} |\mathbf{B}_a^\lambda|^2, \quad \sum_{\lambda} \mathbf{n}_{\lambda} |\mathbf{B}_k^\lambda|^2 \quad \text{e} \quad \sum_{\lambda} \mathbf{n}_{\lambda} \mathbf{B}_a^\lambda \mathbf{B}_k^{\lambda*}$$

O que pode ser feito através de funções de Green. Estes cálculos estão nos **Apêndices II e III**.

Para o modelo de Dois Níveis, o cálculo é bem mais simples, já que temos apenas um estado na superfície. A solução é a mesma do problema de dois níveis encontrada em qualquer livro-texto de Mecânica Quântica [9]:

$$|\lambda_1\rangle = \sqrt{\frac{\Delta + \Delta\varepsilon}{2\Delta}} |\mathbf{d}\rangle - \sqrt{\frac{\Delta - \Delta\varepsilon}{2\Delta}} |\mathbf{a}\rangle \quad (1.31)$$

$$|\lambda_2\rangle = \sqrt{\frac{\Delta - \Delta\varepsilon}{2\Delta}} |\mathbf{d}\rangle + \sqrt{\frac{\Delta + \Delta\varepsilon}{2\Delta}} |\mathbf{a}\rangle \quad (1.32)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_d}{2} - \frac{\Delta}{2} \quad (1.33)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_d}{2} + \frac{\Delta}{2} \quad (1.34)$$

onde $\Delta\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_d$ e $\Delta = \sqrt{\Delta\varepsilon + 4|\mathbf{V}_d|^2}$

1.5- $u(t)$ e os Limites Físicos

Até agora não falamos nada sobre a dependência temporal de $u(t)$. Uma forma simples para a dependência do potencial com a posição, e que parece bastante razoável é [5]:

$$u(t) = e^{-\gamma z(t)} \quad (1.35)$$

onde γ é uma constante e z é a coordenada perpendicular ao plano da superfície.

A justificativa para usarmos a equação (1.35) baseia-se no estudo da interação entre um elétron e dois átomos (A e B) hidrogenóides situados a uma distância z um do outro. Seja \vec{r}_{Ae} a distância entre o elétron e o átomo A; a função de onda atômica do elétron, no estado fundamental (parte radial), é:

$$\phi_A(\vec{r}_e) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{Ae}}{a_0}}$$

onde $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ é o raio de Bohr.

Para o outro átomo temos a mesma função, bastando trocar \vec{r}_{Ae} por \vec{r}_e (escolhemos a posição do átomo B como origem). Note que $\vec{r}_{Ae} = \vec{r}_e - \vec{z}$. O elemento de matriz da interação coulombiana entre os estados atômicos será:

$$\langle \phi_A | \hat{V} | \phi_B \rangle = -e^2 \int d^3 r_e \frac{\phi_A(\vec{r}_{Ae}) \phi_B(\vec{r}_e)}{|\vec{r}_{Ae}|}$$

Calculando a integral na expressão acima, obteremos:

$$V_{AB} = -\frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{z}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{z}{a_0} \right)$$

Este resultado justifica a utilização da equação (1.35).

A dependência no tempo da posição iônica é desconhecida, sendo a trajetória mais simples possível a seguinte:

$$\vec{z} = v_{\perp} |t| \quad (1.36)$$

onde v_{\perp} a componente perpendicular da velocidade do íon.

Consequentemente teremos:

$$u(t) = e^{-\gamma v_{\perp} |t|} \quad (1.37)$$

Esta é a forma para $\mathbf{u}(t)$ que usaremos nos capítulos seguintes (exceto no capítulo II, quando falarmos de trajetórias mais realísticas). Na equação (1.36), o módulo no tempo é para incorporarmos os dois ramos da trajetória no problema de espalhamento.

Na equação (1.37), o produto γv_{\perp} determina o decaimento da exponencial. Quando $v_{\perp} \rightarrow 0$, com $\lim_{t \rightarrow \pm\infty} \mathbf{u}(t) = 0$, temos o *limite adiabático*. Neste limite, a perturbação varia muito lentamente e o sistema obedece ao *teorema de Gellman-Low*. Este teorema afirma que, se o sistema começa no estado fundamental de $H(t_0)$, no limite adiabático este estado evolui para o estado fundamental de $H(\infty)$, a menos de uma diferença de fase [11].

A figura 2 mostra como ficará a ocupação atômica no limite adiabático. Teremos dois casos distintos:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = 1 \quad \text{se } \varepsilon_a < \varepsilon_F \quad (1.38a)$$

$$\langle n_a(\infty) \rangle = 0 \quad \text{se } \varepsilon_a > \varepsilon_F \quad (1.38b)$$

O que é claro tendo em vista o fato de que, em $t=\infty$, a interação vale zero.

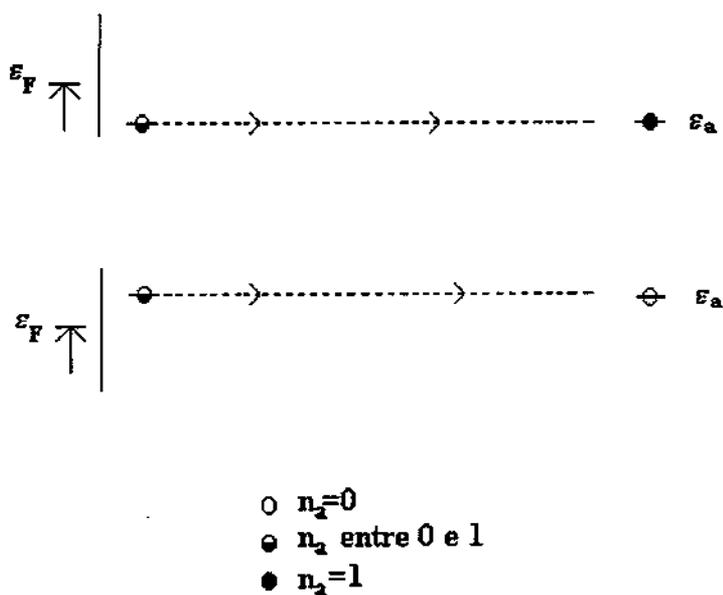


Figura 2- O Limite Adiabático, no caso em que a energia do estado atômico é constante.

Para velocidades pequenas (tais que $\hbar v_{\perp} \ll \Delta_0$), os valores de $\langle n_a(\infty) \rangle$ estarão próximos do valor adiabático. Nos capítulos seguintes, calcularemos a *fração de carga não adiabática* transferida, ou seja, o quanto nos desviamos dos valores da equação (1.38).

O limite oposto, quando $v_{\perp} \rightarrow \infty$, é o *limite abrupto*. Neste caso, a interação cai tão rapidamente, que o estado final do sistema é igual ao inicial, e teremos:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(t_0) \rangle \quad (1.39)$$

onde $t_0 = 0$ no caso de sputtering e $t_0 = -\infty$ no caso de espalhamento. Portanto, nesse limite, não há troca de carga entre o átomo e a superfície (figura 3).

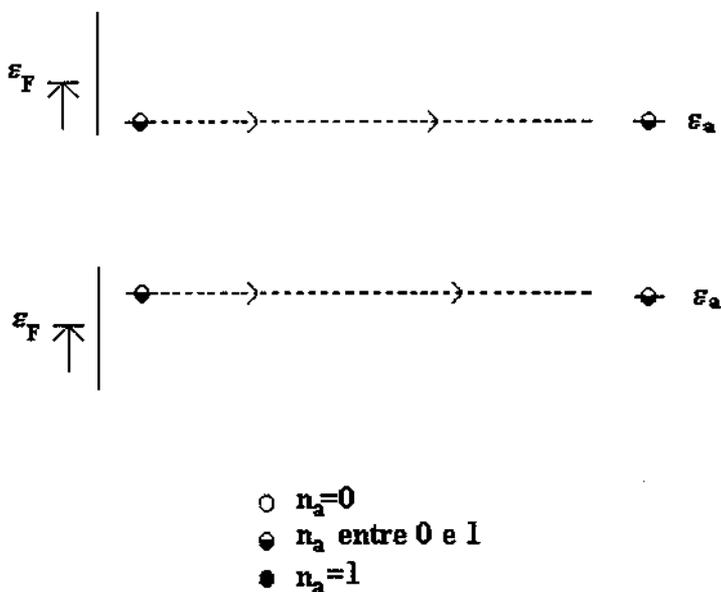


Figura 3- O Limite Abrupto

Capítulo II

O Modelo de Banda Larga

Estabelecemos a equação para $\langle n_a(t) \rangle$ nos casos de Sputtering e Espalhamento. Estudamos os casos onde a "memória" do estado inicial ($\langle n_a(t_0) \rangle$) é importante, quando $\Delta\varepsilon \rightarrow \infty$ ou $v \rightarrow \infty$. O caso no qual não há memória também é considerado, quando as velocidades são pequenas; determinamos a fração de carga não adiabática neste limite, para diferentes dependências de $\varepsilon_a(t)$. Finalmente, consideramos o problema para trajetórias mais realistas do íon e os resultados experimentais.

2.1- A equação para $\langle n_a(t) \rangle$

No capítulo anterior, determinamos a equação diferencial para $b_a^\lambda(t)$ (equação 1.25), uma equação não-homogênea de primeira ordem. Para resolvermos aquela equação, vamos propor a transformação:

$$b_a^\lambda(t) = c_a^\lambda(t) e^{-\int_0^t f(t') dt'} \quad (2.1)$$

Substituindo esta transformação em (1.25), teremos:

$$\frac{d}{dt} c_a^\lambda(t) - f(t) c_a^\lambda + \frac{\Delta_0}{\hbar} c_a^\lambda(t) u^2(t) = \frac{e^{-\int_0^t f(t') dt'}}{i\hbar} \sum_k B_k^\lambda V_k^* u(t) e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_a(t') dt'} \quad (2.2)$$

Para resolvermos a equação acima, basta fazermos $f(t) = \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t)$ e como consequência vem:

$$b_a^\lambda(t) = B_a^\lambda e^{-\int_0^t \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') dt'} + \int_0^t dt' e^{-\int_0^t \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t'') dt''} \sum_k \frac{B_k^\lambda}{i\hbar} \cdot V_k^* u(t') e^{-\frac{i\varepsilon_k t'}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_a(t'') dt''} \quad (2.3)$$

2.1.1- Espalhamento

Substituindo a equação (1.29), que nos dá as condições de contorno para espalhamento, na equação (2.3):

$$\mathbf{b}_a^k(\mathbf{t}) = \mathbf{e}^{-\int_{t_0}^t \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') dt'} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{b}_a^k(\mathbf{t}) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \mathbf{e}^{-\int_{t_0}^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t'') dt''} \mathbf{V}_k^* \mathbf{u}(t') \mathbf{e}^{-\frac{i\varepsilon_k t'}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \varepsilon_a(t'') dt''} \quad (2.5)$$

Estas equações, substituídas em (1.20), permitem-nos encontrar $\langle \mathbf{n}_a(\mathbf{t}) \rangle$. Como estamos tratando o caso de temperatura igual a zero, temos que somar os estados \mathbf{k} até o nível de Fermi ($\mathbf{n}_k(-\infty) = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_k)$). Desse modo, obtemos:

$$\langle \mathbf{n}_a(\mathbf{t}) \rangle = \langle \mathbf{n}_a(-\infty) \rangle \mathbf{e}^{-2 \int_{-\infty}^t \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') dt'} + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_F} \left| \int_{t_0}^t dt' \mathbf{e}^{-\int_{t_0}^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t'') dt''} \mathbf{V}_k^* \mathbf{u}(t') \mathbf{e}^{-\frac{i\varepsilon_k t'}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \varepsilon_a(t'') dt''} \right|^2$$

Passando o somatório em \mathbf{k} para uma integral em ε , obtemos:

$$\langle \mathbf{n}_a(\mathbf{t}) \rangle = \langle \mathbf{n}_a(-\infty) \rangle \mathbf{e}^{-2 \int_{-\infty}^t \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') dt'} + \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \langle |\mathbf{V}_k|^2 \rangle_{\varepsilon_k = \varepsilon} \left| \int_{t_0}^t dt' \mathbf{e}^{-\int_{t_0}^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t'') dt''} \mathbf{u}(t') \mathbf{e}^{-\frac{i\varepsilon t'}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \varepsilon_a(t'') dt''} \right|^2 \quad (2.6)$$

onde $\rho(\varepsilon)$ é a densidade de estados da superfície;

ε_F é a energia do nível de Fermi.

Como $\Delta(\varepsilon) = \pi \langle |\mathbf{V}_k|^2 \rangle \rho(\varepsilon)$, teremos finalmente:

$$\langle \mathbf{n}_a(\infty) \rangle = \langle \mathbf{n}_a(-\infty) \rangle \mathbf{e}^{-2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') dt'} + \frac{\Delta_0}{\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathbf{e}^{-\int_{t_0}^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t'') dt''} \mathbf{u}(t') \mathbf{e}^{-\frac{i\varepsilon t'}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \varepsilon_a(t'') dt''} \right|^2 \quad (2.7)$$

Este resultado foi primeiramente obtido por Blandin, Nourtier e Hone [1].

2.1.2- Sputtering

No caso de sputtering, as condições iniciais não são tão simples. O Hamiltoniano no instante inicial é aquele da equação (1.30). O desenvolvimento, neste caso, está no Apêndice II. Usando as equações (II.1a), (II.10), (II.13) e (II.15), chegamos a:

$$\begin{aligned} \langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(0) \rangle e^{-2 \int_0^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') dt'} + \frac{\Delta_0}{\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left| \int_0^{\infty} dt' e^{-\int_0^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t'') dt''} u(t') e^{-\frac{i\varepsilon t'}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \varepsilon_a(t'') dt''} \right|^2 \\ + \frac{2\Delta_0}{\pi \hbar} f(0) \cdot \text{Re} \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{d\varepsilon}{[\Delta_0 - i(\varepsilon - \varepsilon_a)]} \int_0^{\infty} dt' f^*(t') e^{\frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} (\varepsilon - \varepsilon_a(t'')) dt''} \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde:

$$f(t) = u(t) e^{-\int_t^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') dt'} \quad (2.9)$$

$$\langle n_a(0) \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \frac{\Delta_0}{(\varepsilon - \varepsilon_a)^2 + \Delta_0^2} \quad (2.10)$$

Em geral, o último termo na equação (2.8) é negligenciável [12].

Vê-se que $\langle n_a(0) \rangle$ é uma função de Δ_0 e $\Delta\varepsilon = \varepsilon_F - \varepsilon_a$. Resolvendo a integral em (2.10), obtém-se:

$$\langle n_a^0 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot \arctan \left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_a}{\Delta_0} \right) \quad (2.11)$$

A figura a seguir mostra um gráfico de $\langle n_a^0 \rangle \times \Delta_0$ para $\Delta\varepsilon = +1$ eV e para $\Delta\varepsilon = -1$ eV. No limite em que $\Delta_0 \rightarrow 0$, a interação é muito fraca e os sistemas átomo e superfície são praticamente independentes. Neste caso, $\langle n_a(0) \rangle$ só pode ser 0 ou 1.

Note que este estudo do problema no instante $t = 0$ corresponde ao caso de um estado ligado interagindo com um contínuo, de onde sabemos que o estado ligado se torna um estado virtual com largura Δ_0 . O estado ligado torna-se, portanto, uma ressonância de espalhamento [13].

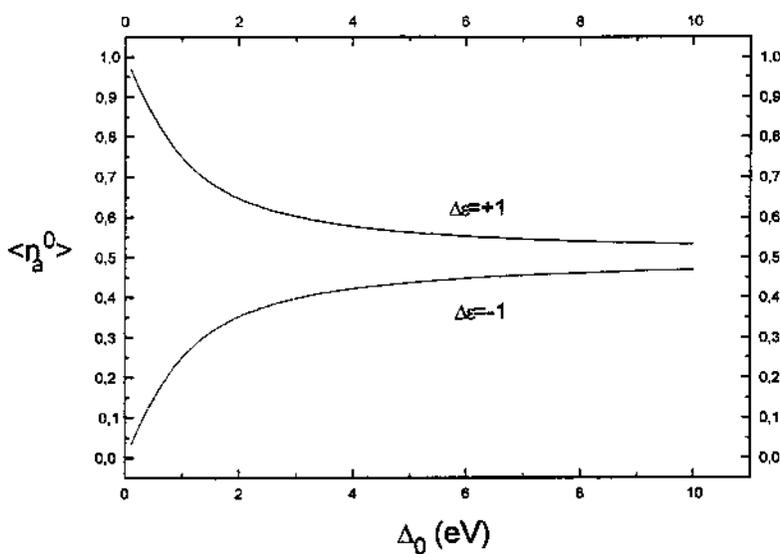


Figura 4- O número de ocupação inicial em função de Δ_0 para o problema de sputtering.

2.2- O limite $\varepsilon_F \rightarrow \pm\infty$

Nesta seção, estudaremos o problema de fazer $\varepsilon_F \rightarrow \pm\infty$, ou de modo equivalente, $\Delta\varepsilon \rightarrow \pm\infty$. Neste limite, a interação é sempre fraca comparada com a diferença de energia entre o nível de Fermi e o estado atômico.

Primeiramente, faremos o caso mais simples em que $\varepsilon_F \rightarrow -\infty$. As equações (2.7) e (2.8) ficarão:

$$\text{Espalhamento} \quad \langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(-\infty) \rangle e^{-2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') dt'} \quad (2.12)$$

$$\text{Sputtering} \quad \langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(0) \rangle e^{-2 \int_0^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') dt'} \quad (2.13)$$

Mas vemos, a partir da equação (2.11), que $\langle n_a(0) \rangle \rightarrow 0$ neste limite. Como consequência, $\langle n_a(\infty) \rangle$ será igual a zero no sputtering.

A equação (2.12) nos mostra que $\langle n_a(\infty) \rangle \leq \langle n_a(-\infty) \rangle$, o que é intuitivo já que transições de estados eletrônicos na superfície para o estado atômico iriam requerer uma quantidade de energia infinita. As transições possíveis são do estado atômico para estados da superfície acima do nível de Fermi.

A figura 5 mostra um diagrama ilustrativo do processo de transferência de carga neste limite.

Espalhamento

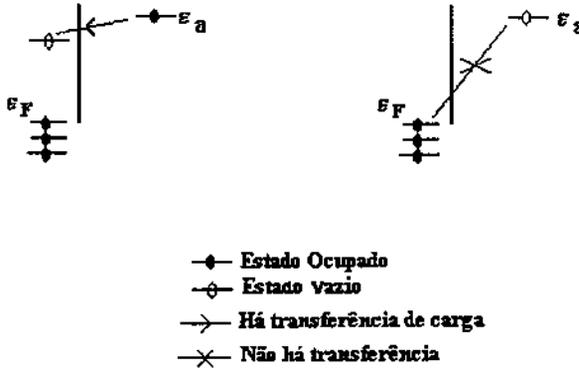


Figura 5 - O limite $\varepsilon_F \rightarrow -\infty$: se o estado atômico começa ocupado, então há transferência; se começa desocupado, não há.

Para o caso em que $\varepsilon_F \rightarrow +\infty$, temos que resolver as integrais nas equações (2.7) e (2.8). Podemos escrever (com $t_0 = -\infty$ para o espalhamento e $t_0 = 0$ para o sputtering):

$$I = \frac{\Delta_0}{\pi \hbar^2} \int_{t_0}^{\infty} dt' \int_{t_0}^{\infty} dt'' u(t') u(t'') e^{\int_{t_0}^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(\tau) d\tau + \int_{t_0}^{t''} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(\tau) d\tau + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t''} \varepsilon_a(\tau) d\tau} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon(t'-t'')}$$

Usando o fato que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon(t'-t'')} = 2\pi \hbar \cdot \delta(t'-t'')$$

E definindo a função $g(t) = \frac{\Delta_0}{\hbar^2} u^2(t)$, teremos:

$$I = 2 \int_{t_0}^{\infty} dt' g(t') e^{2 \int_{t_0}^{t'} g(\tau) d\tau}$$

$$I = 1 - e^{-2 \int_{t_0}^{\infty} g(t) dt}$$

$$\Rightarrow I = 1 - e^{-2 \int_{t_0}^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t) dt} \quad (2.14)$$

Finalmente, usando (2.14), as equações (2.7) e (2.8) ficarão:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = [\langle n_a(-\infty) \rangle - 1] \cdot e^{-2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t) dt} + 1 \quad (2.15)$$

$$\langle n_a(\infty) \rangle = [\langle n_a(0) \rangle - 1] \cdot e^{-2 \int_0^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t) dt} + 1 \quad (2.16)$$

Usando a equação (2.11), vemos que $\langle n_a(0) \rangle = 1$. Como consequência, no caso de sputtering, o estado atômico começa e termina ocupado no limite $\varepsilon_F \rightarrow +\infty$.

É fácil verificar na equação (2.15) que $\langle n_a(\infty) \rangle$ é sempre maior que $\langle n_a(-\infty) \rangle$. Consequentemente, só há transferência de elétrons da superfície para o átomo (figura 6).

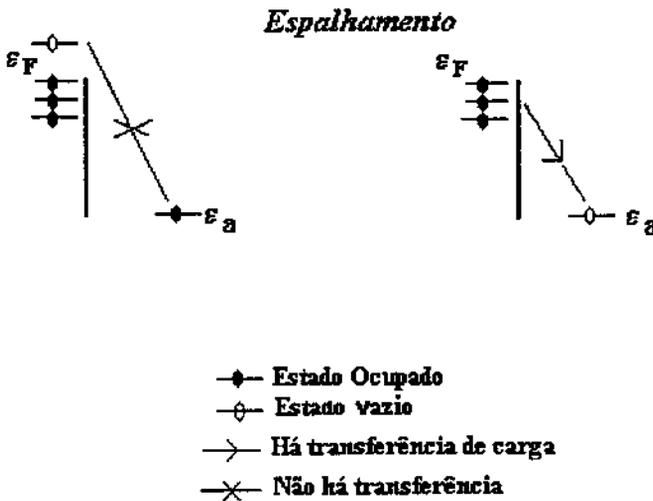


Figura 6- O limite $\varepsilon_F \rightarrow +\infty$: se o estado atômico começa desocupado, então há transferência; se começa ocupado, não há.

As equações (2.12)-(2.16) mostram que a memória da condição inicial é importante para o limite em que $|\varepsilon_F| \rightarrow \infty$, isto é, o número de ocupação em um instante t depende do valor no instante inicial t_0 .

Vamos agora substituir a equação (1.37) nas equações (2.12) e (2.15), para determinarmos a dependência de $\langle n_a(\infty) \rangle$ com Δ_0 , γ e v_{\perp} :

$$\underline{\varepsilon_F \rightarrow -\infty:}$$

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(-\infty) \rangle + e^{-\frac{2\Delta_0}{\hbar \gamma v_{\perp}}} \quad (2.17)$$

$\varepsilon_F \rightarrow +\infty$:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = [\langle n_a(-\infty) \rangle - 1] \cdot e^{-\frac{2\Delta_0}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}}} + 1 \quad (2.18)$$

Podemos aplicar a equação (2.17) para determinarmos a probabilidade de ionizarmos um átomo, por exemplo Na , espalhado por uma superfície com *função trabalho* ($-\varepsilon_F$) muito grande [2]. Nesse caso, o estado atômico começa com um elétron e pode ser ionizado. Teremos então para a probabilidade de o elétron permanecer no átomo:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = e^{-\frac{2\Delta_0}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}}} \quad (2.19)$$

A probabilidade de encontrarmos Na^+ será $1 - \langle n_a(\infty) \rangle$. Assim, quanto menor v_{\perp} , maior será a quantidade de Na^+ obtida. Portanto, o processo de transferência de carga é mais intenso a baixas velocidades. Este mesmo resultado foi obtido por Newns et al., usando uma argumentação semi-clássica [4].

Devemos salientar que este desenvolvimento não vale para átomos que possam ter frações iônicas positivas e negativas, como por exemplo H . Isto porque estamos considerando apenas um estado atômico interagindo com a superfície.

2.3- A dependência temporal de $\varepsilon_a(t)$

Conforme já discutimos no capítulo I, a energia do estado atômico muda com a posição do átomo. Esta mudança ocorre por causa do potencial eletrostático da carga imagem. Na derivação do Hamiltoniano (capítulo I), este potencial é a interação entre o íon e os átomos e elétrons da rede, que apenas muda a posição do zero de energia no átomo. Uma forma aproximada para esta dependência é [4]:

$$\varepsilon_a(\mathbf{z}(t)) = \varepsilon_a(\infty) + \frac{1}{4z(t)} \quad (2.20)$$

Como procuramos um entendimento físico da interação e não uma descrição exata, vamos estudar, nesta seção, formas mais simples para $\varepsilon_a(t)$.

2.3.1- $\varepsilon_a(t) = \text{constante}$ - *Sputtering*

A forma mais simples possível é supor ε_a independente de t , que estudaremos nesta sub-seção. Vamos tratar o problema de sputtering, sendo que para o

espalhamento o desenvolvimento é idêntico. A expressão para $\mathbf{u}(\mathbf{t})$ é a mesma usada anteriormente (eq. 1.37), que supõe o átomo com velocidade constante \mathbf{v}_\perp . A integral que aparece em (2.8) ficará:

$$\mathbf{I} = \frac{\Delta_0}{\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left| \int_0^{+\infty} dt' e^{-\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t'} e^{-\frac{\Delta_0}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} e^{-2\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t'}} e^{\frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon)t'}{\hbar}} \right|^2 \quad (2.21)$$

Se fizermos a mudança de variáveis, $y = \frac{\Delta_0}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} e^{-2\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t'}$, obteremos:

$$\mathbf{I} = \frac{\Delta_0}{\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left| \int_0^{\frac{\Delta_0}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp}} \frac{dy}{2\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} e^{-y} \cdot \left(\frac{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp}{\Delta_0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon)}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} y^{-\frac{1}{2}} \frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon)}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} \right|^2 \quad (2.22)$$

Vamos calcular esta integral próxima ao limite adiabático, no limite $\frac{\Delta_0}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} \gg 1$. Neste caso, o limite superior da integral pode ser aproximado por infinito (note que o integrando cai com e^{-y}), e teremos em termos da função gama:

$$\mathbf{I} = \frac{\Delta_0}{\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \frac{\hbar}{2\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp \cdot \Delta_0} \cdot \left| \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon)}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp}\right) \right|^2 \quad (2.23)$$

Usando a relação [14]:

$$\left| \Gamma\left(\frac{1}{2} + iq\right) \right|^2 = \frac{\pi}{\cosh(\pi q)} \quad (2.24)$$

Obtemos finalmente:

$$\mathbf{I} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(e^{\frac{\pi(\varepsilon_F - \varepsilon_a)}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp}} \right) \quad (2.25)$$

Supondo $\Delta_0 \gg |\varepsilon_F - \varepsilon_a|$ podemos escrever:

$$\langle \mathbf{n}_a(\infty) \rangle = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(e^{\frac{\pi(\varepsilon_F - \varepsilon_a)}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp}} \right) \quad (2.26)$$

Resultado primeiramente obtido por Blandin [1]. A figura 7 mostra um gráfico de $\langle \mathbf{n}_a(\infty) \rangle$ em função de $\lambda = \frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_a)}{\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp}$.

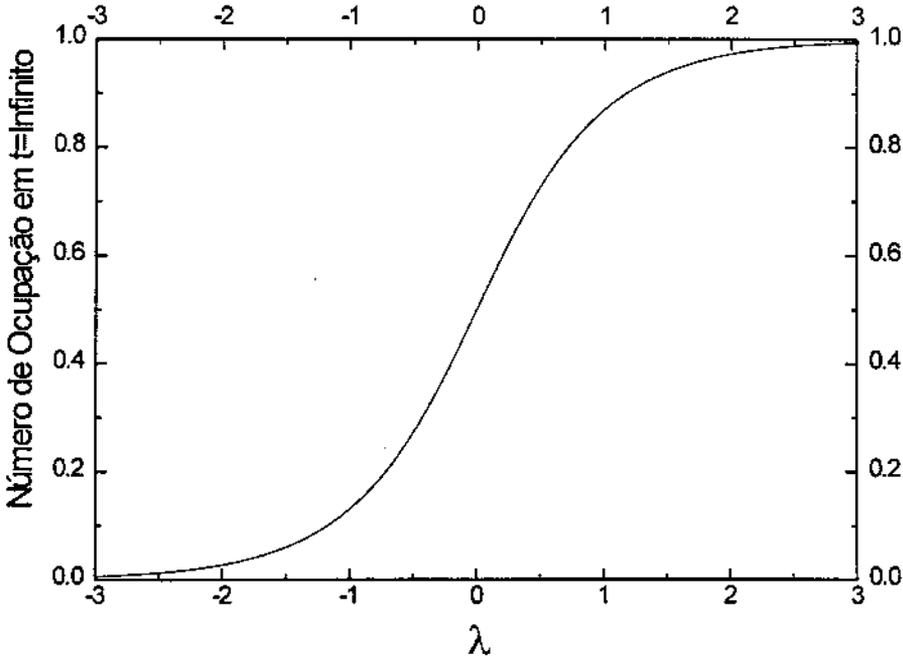


Fig.7- $\langle n_a(\infty) \rangle$ em função de λ para pequenas velocidades.

Devemos notar que para $v_{\perp} = 0$, a equação (2.26) fica igual a (1.38). Isto significa que nossos resultados estão de acordo com o limite adiabático.

Se além das hipóteses anteriores, $|\varepsilon_F - \varepsilon_a| / 2\hbar\gamma v_{\perp}$ for muito maior que zero, então teremos os dois casos seguintes:

a) Se $\varepsilon_F < \varepsilon_a$, o argumento de **arctan** será muito pequeno e podemos aproximar:

$$\begin{aligned} \mathbf{arctan} x &\cong x \\ \Rightarrow \langle n_a(\infty) \rangle &= \frac{2}{\pi} e^{-\frac{\pi(\varepsilon_F - \varepsilon_a)}{2\hbar\gamma v_{\perp}}} \end{aligned} \quad (2.27)$$

b) Se $\varepsilon_F > \varepsilon_a$, o argumento de **arctan** será muito grande e teremos:

$$\begin{aligned} \mathbf{arctan} x &\cong \frac{\pi}{2} - \frac{1}{x} \\ \Rightarrow \langle n_a(\infty) \rangle &= 1 - \frac{2}{\pi} e^{-\frac{\pi(\varepsilon_F - \varepsilon_a)}{2\hbar\gamma v_{\perp}}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

As equações acima mostram que, neste limite, o íon não tem "memória" de seu estado inicial. Além disso, a transferência de carga é tanto maior quanto menor a

velocidade do íon. Assim, a "memória" do estado inicial deve provocar uma diminuição na quantidade de carga transferida.

Importantes aspectos também merecem ser destacados:

- 1)- A probabilidade de transferência de carga depende exponencialmente de $1/v_{\perp}$. Esta dependência foi observada experimentalmente em numerosos casos [15].
- 2)- Há uma dependência exponencial com a função-trabalho da superfície e com a energia do estado atômico. Estas dependências também estão de acordo com a experiência [12].

Aqui cabe um comentário sobre os parâmetros Δ_0 e γ . Conforme já enfatizamos, a teoria que usamos não parte de primeiros princípios e os parâmetros Δ_0 e γ não podem ser calculados. Há teorias, entretanto, que calculam estes parâmetros através de cálculos auto-consistentes usando, por exemplo, um modelo Jellium-Íon [12].

Para oxigênio adsorvido por um metal,, $\Delta_0 = 1.5 \text{ eV}$. Com os valores de v_{\perp} usados em experimentos, $\hbar\gamma v_{\perp}$ é da ordem de 0.1 eV . Portanto, para oxigênio em metais vale a equação (2.26). É claro que a forma para ε_a usada aqui está longe de ser verdadeira, e os resultados obtidos são apenas qualitativos.

Vamos agora determinar $\langle n_a(t) \rangle$ perto do limite abrupto, ou seja, para altas velocidades. Substituindo em (2.21) a relação abaixo [12]:

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_f} d\varepsilon e^{i\varepsilon x} = \pi\delta(x) + \frac{e^{i\varepsilon_f x}}{ix} \quad (2.29)$$

Após algum algebrismo conseguimos:

$$I = \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\frac{\Delta_0}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}}} \right) + \frac{i\Delta_0}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt' \frac{1}{t'-t} e^{-\gamma \cdot v_{\perp} (t'+t) - \frac{\Delta_0}{2\hbar\gamma \cdot v_{\perp}} e^{-2\gamma \cdot v_{\perp} t'} - \frac{\Delta_0}{2\hbar\gamma \cdot v_{\perp}} e^{-2\gamma \cdot v_{\perp} t}} e^{\frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon)(t'-t)}{\hbar}} \quad (2.30)$$

Se $\frac{\Delta_0}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}} \ll 1$, podemos escrever em termos da função integral-exponencial

[16]:

$$I = \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\frac{\Delta_0}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}}} \right) - \frac{i\Delta_0}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} dt \cdot e^{-2\gamma \cdot v_{\perp} t} \cdot \text{Ei} \left[\left(\gamma \cdot v_{\perp} - \frac{i\Delta\varepsilon}{\hbar} \right) \cdot t \right] \quad (2.31)$$

Usando a relação [17]:

$$\int_0^{\infty} dt \cdot e^{-2\gamma \cdot v_{\perp} t} \cdot \text{Ei} \left[\left(\gamma \cdot v_{\perp} - \frac{i\Delta\varepsilon}{\hbar} \right) \cdot t \right] = -\frac{1}{2\gamma \cdot v_{\perp}} \ln \left(1 + \frac{2\gamma \cdot v_{\perp}}{i\Delta\varepsilon / \hbar - \gamma \cdot v_{\perp}} \right)$$

E o fato que $v_{\perp} \rightarrow \infty$, teremos finalmente:

$$I = \frac{\Delta_0}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}} - \frac{\hbar}{2\gamma \cdot v_{\perp}} \arctan\left(\frac{2\Delta\epsilon}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}}\right)$$

$$\Rightarrow \langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(0) \rangle + \frac{\Delta_0}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}} \left(\frac{1}{2} - \langle n_a(0) \rangle \right) \quad (2.32)$$

Se $v_{\perp} \rightarrow \infty$ em (2.32), recuperamos o limite abrupto (equação 1.39).

2.3.2- $\epsilon_a(t)$ linear - Sputtering

A dependência que usaremos nesta sub-seção é:

$$\epsilon_a(t) = \epsilon_F + \mathbf{b}v_{\perp} \cdot (t - t_C) \quad (2.33)$$

onde t_C é o instante em que o nível atômico passa pelo nível de Fermi e \mathbf{b} é um constante. Trataremos o problema de sputtering.

Para esta dependência, o limite de pequenas velocidades foi determinado por Brako e Newns [2]. Supondo $\Delta_0 / \hbar\gamma \cdot v_{\perp} \rightarrow \infty$ e $2\mathbf{b} / \gamma^2 v_{\perp} \rightarrow \infty$:

$$\langle n_a(\infty) \rangle \rightarrow e^{-\frac{2\Delta(t_C)}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}}} \quad (2.34)$$

onde $\Delta(t_C) = \Delta_0 e^{-2\gamma \cdot v_{\perp} t_C}$. Em muitos casos, esta equação é bastante precisa; por exemplo, para O^- desorvido por uma superfície de Vanadium, com a velocidade do íon no intervalo $[(0.5-3) \cdot 10^6 \text{ cm/s}]$, esta fórmula fornece resultados com erro menor que 1% [12].

Neste caso, vemos que $\langle n_a(\infty) \rangle$ também tem dependência exponencial com $1/v_{\perp}$. Mostraremos na seção 2.4 que esta dependência é a mesma para quaisquer formas propostas para $\mathbf{u}(t)$ e $\epsilon_a(t)$, desde que a posição do íon seja dada por $\mathbf{z} = \mathbf{v}_{\perp} t$.

Observa-se na equação (2.33) que $\epsilon_a(t)$ cresce indefinidamente com o tempo, o que nos leva a crer que a dependência proposta é absurda. Entretanto, veremos também na seção seguinte, que apenas a região na qual $\epsilon_a(t)$ cruza o nível de Fermi é importante no cálculo de $\langle n_a(\infty) \rangle$, justificando a dependência linear para $\epsilon_a(t)$.

Para estimarmos t_C , vamos usar uma dependência mais realística para $\epsilon_a(t)$ [12]:

$$\epsilon_a(t) = (\epsilon_a(0) - \epsilon_a(\infty)) \cdot e^{-\alpha \cdot v_{\perp} t} + \epsilon_a(\infty) \quad (2.35)$$

$$\Rightarrow t_C = \frac{1}{\alpha \cdot v_{\perp}} \ln\left(\frac{\epsilon_a(\infty) - \epsilon_a(0)}{\epsilon_a(\infty) - \epsilon_F}\right) \quad (2.36)$$

substituindo a equação (2.36) em (2.34), obtemos:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = e^{-\frac{2\Delta_0}{\hbar\gamma \cdot v_{\perp}} \left(\frac{\epsilon_a(\infty) - \epsilon_F}{\epsilon_a(\infty) - \epsilon_a(0)} \right)^{1/2}} \quad (2.37)$$

No caso em que $\gamma \sim \alpha$, podemos escrever:

$$\langle n_a(\infty) \rangle \approx e^{-\frac{(\epsilon_a(\infty) - \epsilon_F)}{\epsilon_0}} \quad (2.38)$$

onde $\epsilon_0 = \frac{\hbar\gamma}{2\Delta_0} (\epsilon_a(\infty) - \epsilon_a(0)) \cdot v_{\perp}$. Note que a dependência de $\langle n_a(\infty) \rangle$ com v_{\perp} , ϵ_F e $\epsilon_a(\infty)$ é a mesma da equação (2.27), encontrada na sub-seção anterior. A diferença aqui está no parâmetro ϵ_0 que, naquele caso, era $2\hbar\gamma v_{\perp}/\pi$.

Medidas feitas por Yu [15], em O^- desorvido por Vanadium, mostram este comportamento linear, exceto para velocidades menores que $1.0 \cdot 10^6$ cm/s. Uma possível explicação para este fato será dada na seção 2.5, onde usamos trajetórias mais realísticas para o movimento iônico.

Na figura 8 mostramos um gráfico de $\ln(\langle n_a(\infty) \rangle)$ em função de $1/v_{\perp}$ para parâmetros arbitrariamente escolhidos, com o átomo inicialmente adsorvido. Para a construção deste gráfico, calculamos numericamente a integral em (2.8), usando o Método de Simpson de grau 2 ($z_c = v_{\perp} t_c$).

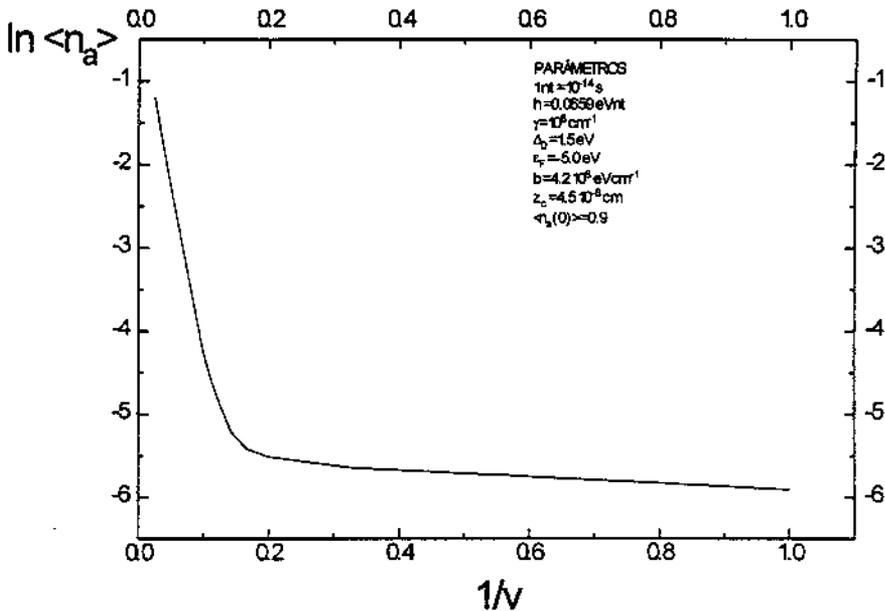


Figura 8 - Gráfico de $\ln \langle n_a(\infty) \rangle$ em função de $1/v_{\perp}$ para a dependência linear de $\epsilon_a(t)$, no caso de sputtering. Os parâmetros utilizados estão indicados no gráfico.

Observe na curva anterior a linearidade para baixas velocidades do íon, em concordância com o que mostramos no início da seção. Para $v_{\perp} \rightarrow \infty$, teremos que $\ln \langle n_a(\infty) \rangle \rightarrow \ln \langle n_a(0) \rangle$, coerente com a aproximação abrupta.

2.4- O Limite de Baixas Velocidades

Nesta seção, estudaremos o problema de baixas velocidades iônicas para dependências arbitrárias de $\varepsilon_a(z)$ e $u(z)$, com $z = v_{\perp} t$. A única imposição aqui é que $\frac{1}{\hbar v_{\perp}} \int_{v_{\perp} t}^{\infty} \Delta_0 u^2(z) \cdot dz \rightarrow \infty$.

Voltando à equação (2.30), teremos (aqui deixamos a forma de $u(z)$ em aberto):

$$I = \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\int_0^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t) dt} \right) + \frac{i}{\pi} \int_0^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt' \frac{g(t) \cdot g^*(t')}{t - t'} \quad (2.39)$$

$$\text{onde } g(t) = \sqrt{\frac{\Delta_0}{\hbar}} \cdot u(t) \cdot e^{-\int_0^t \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t') \cdot dt' - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_a(t') dt' + \frac{i}{\hbar} \varepsilon_F t}$$

Mudando as variáveis de integração ($z = v_{\perp} t$ e $z' = v_{\perp} t'$):

$$I = \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\int_0^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar v_{\perp}} u^2(z/v_{\perp}) dz} \right) + \frac{i}{\pi v_{\perp}} \int_0^{\infty} dz' \int_0^{\infty} dz \frac{g(z/v_{\perp}) \cdot g^*(z'/v_{\perp})}{z - z'} \quad (2.40)$$

A integral dupla, em z e z' , que aparece acima, pode ser resolvida usando o método do ponto de sela [2]. O número de ocupação atômico ficará:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_a) - \frac{1}{\text{Im } z_0} \left| \frac{\Delta_0 u^2(z_0)}{\Delta_0 [u^2(z_0)]' + i \varepsilon_a'(z_0)} \right| \cdot e^K \quad (2.41)$$

$$\text{onde } K = -\frac{i}{\hbar v_{\perp}} \int_{z_0}^{z_0} (\varepsilon_a(z) - \varepsilon_F) dz - \frac{2}{\hbar v_{\perp}} \text{Re} \left(\int_C \Delta(z) dz \right), z_0 \text{ é a solução no}$$

plano complexo de $\Delta(z) + i \varepsilon_a(z) = 0$, e $\Delta(z) = \Delta_0 u^2(z/v_{\perp})$. O contorno C parte de z_0 e encontra o eixo real no infinito.

Devemos observar na equação (2.41) que o primeiro termo corresponde ao limite adiabático e o segundo é a correção não-adiabática. Essa equação mostra ainda que apenas valores de $\varepsilon_a(\mathbf{z})$ na vizinhança de \mathbf{z}_0 são relevantes. Vemos também que $\langle n_a(\infty) \rangle \propto e^{-b/v_\perp}$, com b determinado por $\mathbf{u}(\mathbf{z})$ e $\varepsilon_a(\mathbf{z})$.

Vamos agora substituir diferentes dependências para $\mathbf{u}(\mathbf{z})$ e $\varepsilon_a(\mathbf{z})$ em (2.41). Primeiramente, faremos $\mathbf{u}(\mathbf{z}) = e^{-\gamma z}$ e $\varepsilon_a(\mathbf{z}) = \text{constante}$, obtendo:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_a) + \frac{2}{\pi} \cdot \text{sgn}(\varepsilon_a - \varepsilon_F) \cdot e^{-\frac{\pi|\varepsilon_F - \varepsilon_a|}{2\hbar\gamma \cdot v_\perp}} \quad (2.42)$$

E recuperamos o mesmo resultado das equações (2.27) e (2.28).

Para $\mathbf{u}(\mathbf{z}) = e^{-\gamma z}$ e $\varepsilon_a(\mathbf{z}) = \varepsilon_F + b \cdot (z - z_0)$, fazendo o limite $b \gg \Delta_0 \gamma$, obtemos:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = e^{-\frac{2\Delta_0 \cdot e^{-2\gamma z_0}}{\hbar\gamma \cdot v_\perp}} \quad (2.43)$$

Nesse caso recuperamos (2.34).

Dissemos na seção anterior que a dependência exponencial de $\langle n_a(\infty) \rangle$ com $1/v$ foi observada experimentalmente por *Yu*, para velocidades maiores que $1.0 \cdot 10^6$ cm/s [15]. Acabamos de ver que esta dependência é decorrente do tipo de trajetória que estamos usando, ou seja, $z = vt$. Para explicarmos o desvio detectado quando $v < 1.0 \cdot 10^6$ cm/s, devemos utilizar trajetórias iônicas mais realísticas, o que será mostrado na seção seguinte.

2.5 - Trajetória atômica mais realista

Em todo desenvolvimento feito até agora, supusemos a trajetória $z = v_\perp t$ para o átomo dessorvido. Vimos que, para esta trajetória, $\langle n_a(\infty) \rangle$ varia com e^{-c/v_\perp} no limite adiabático. Esta dependência não é observada experimentalmente para velocidades muito baixas [15], o que pode ser explicado através de trajetórias iônicas mais realistas.

Lang [12] propôs um modelo simples para o movimento iônico, aplicando-o para o problema de sputtering de *O* por uma superfície de Vanadium, depositada com sub-monocamadas de *Li*. Nesta seção, mostramos o procedimento adotado por Lang, tentando esclarecer o papel da trajetória iônica no processo de transferência de carga.

Vamos supor que o átomo é dessorvido devido a uma colisão com um átomo do substrato. Após a colisão, o átomo dessorvido interage com aquele do substrato através do potencial de Morse:

$$V(s) = E \cdot \left(1 - e^{-\beta(s-s_0)}\right)^2 - E \quad (2.44)$$

onde s é a distância entre os átomos;

s_0 é a distância entre os átomos antes da colisão;

β e E são constantes.

Note que neste modelo bastante simplificado, estamos desprezando a interação do átomo dessorvido com os outros átomos do substrato. Após a colisão, os átomos movem-se sobre a linha de colisão (supõem-se o parâmetro de impacto nulo), que forma um ângulo θ com a normal à superfície. Vamos supor as seguintes dependências para $\mathbf{u}(\mathbf{z})$ e $\varepsilon_a(\mathbf{z})$:

$$\mathbf{u}(\mathbf{z}) = \mathbf{e}^{-\gamma z(t)} \quad (2.45)$$

$$\varepsilon_a(\mathbf{z}) = C \mathbf{e}^{-\alpha z(t)} - A \quad (2.46)$$

onde C e A são constantes.

A coordenada perpendicular, $\mathbf{z}(t)$, é dada por:

$$\mathbf{z}(t) = \mathbf{r}(t) \cos \theta \quad (2.47)$$

onde $\mathbf{r}(t)$ é a coordenada do átomo dessorvido na direção da linha de colisão.

A seguir, vamos determinar a trajetória atômica. Supondo \mathbf{M} e $\mathbf{v}_M(t)$, respectivamente, a massa e a velocidade do átomo do substrato e \mathbf{m} e $\mathbf{v}_m(t)$, a massa e a velocidade do átomo dessorvido, as equações de conservação de energia e momento ficarão:

$$\frac{1}{2} \mathbf{m} \cdot \mathbf{v}_m^2(t) + \frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{v}_M^2(t) + U(\mathbf{s}(t)) = \frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{v}_M^2(0) + U(\mathbf{s}(0))$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \mathbf{m} \cdot \mathbf{v}_m^2(t) + \frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{v}_M^2(t) + U(\mathbf{s}(t)) = \frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{v}_M^2 - E \quad (2.48a)$$

$$\mathbf{m} \cdot \mathbf{v}_m(t) + \mathbf{M} \cdot \mathbf{v}_M(t) = \mathbf{M} \cdot \mathbf{v}_M \quad (2.48b)$$

Nas equações acima, supusemos $\mathbf{v}_m(0) = 0$. A partir das equações (2.48a) e (2.48b), é fácil obter:

$$\mathbf{v}_m^2(t) - \frac{2\mathbf{v}_M}{1+\delta} \mathbf{v}_m(t) + \mathbf{v}_E^2(t) \left[1 - e^{-\beta(\mathbf{s}(t)-s_0)} \right]^2 = 0 \quad (2.49)$$

onde:

$$\mathbf{v}_E = \left[\frac{2E}{\mathbf{m}(1+\delta)} \right]^{1/2} \quad (2.50)$$

$$\delta = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{M}}$$

Como $s(t)$ é a distância entre os átomos, teremos:

$$s'(t) = \frac{d s(t)}{dt} = v_m(t) - v_M(t)$$

Com a equação acima, podemos reescrever a equação (2.48b):

$$v_m(t) = \frac{v_M + s'(t)}{1 + \delta} \quad (2.51)$$

Voltando à equação (2.49), resolvendo-a teremos:

$$v_m(t) = \frac{v_M}{1 + \delta} - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{2v_M}{1 + \delta} \right)^2 - 4v_E^2 \left(1 - e^{-\beta(s-s_0)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.52)$$

Para que a equação acima tenha apenas soluções reais, deve obedecer ao critério (lembrando que $1 - e^{-\beta(s-s_0)} \leq 1$):

$$v_M \geq v_E(1 + \delta) \quad (2.53)$$

Como o átomo desorvido afasta-se da superfície, teremos:

$$s(\infty) \rightarrow \infty$$

$$\Rightarrow v_M = \frac{1}{2}(1 + \delta) \left(v + \frac{v_E^2}{v} \right) \quad (2.54)$$

onde $v = \lim_{t \rightarrow \infty} v_m(t)$ é o valor assintótico da velocidade do átomo desorvido.

Substituindo a equação (2.52) em (2.51), teremos a equação:

$$t = - \int_{s_0}^s ds' \left[v_M^2 - v_E^2(1 + \delta)^2 \left(1 - 2e^{-\beta(s'-s_0)} + e^{-2\beta(s'-s_0)} \right) \right]^{-1/2}$$

Cuja solução é:

$$s(t) = s_0 + vt + F(t) \quad (2.55)$$

onde:

$$v = \frac{1}{2}(1 + \delta) \left(v - \frac{v_E^2}{v} \right)$$

$$F(t) = \frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{1}{2v^2} \left[v_M (v_M - v) e^{-2\beta vt} - 2(v_M^2 - v^2) e^{-\beta vt} + v_M (v_M + v) \right] \right\}$$

Agora que temos uma equação para $s(t)$, podemos encontrar a trajetória atômica $r(t)$. Para tanto, basta integrarmos a equação (2.51):

$$r(t) = \frac{1}{1+\delta} [v_M t + s(t) - s_0]$$

Substituindo a equação (2.55) na equação acima, e usando a equação (2.47), obtemos finalmente:

$$z(t) = \frac{1}{1+\delta} [v_M t + vt + F(t)] \cos \theta$$

$$\Rightarrow z(t) = (v \cos \theta) t + \frac{F(t)}{1+\delta} \cos \theta \quad (2.56)$$

Note que esta trajetória se diferencia da retilínea uniforme pelo termo $\frac{F(t)}{1+\delta} \cos \theta$.

Tendo a trajetória atômica, podemos agora determinar $\langle n_{\perp}(\infty) \rangle$. Basta substituírmos as equações (2.45), (2.46) e (2.56) em (2.8). A figura seguinte é um gráfico obtido por Lang, através da solução numérica do problema. Trata-se de um gráfico de $\epsilon_0 = \frac{\epsilon_F + A}{\ln \langle n_{\perp}(\infty) \rangle}$ em função $v_{\perp} = v \cos \theta$, no caso de O^- desorvido de uma superfície de Vanadium [12].

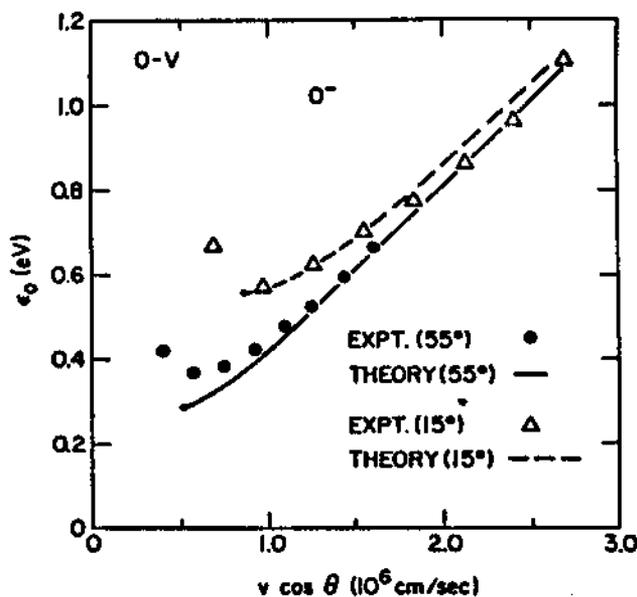


Figura 9 - Dados experimentais obtidos por Yu [15], comparados com resultados numéricos de Lang [12] para O^- desorvido de Vanadium. Para detalhes sobre a determinação dos parâmetros, ver Lang [12].

No gráfico anterior, nota-se que o resultado numérico reproduz os resultados experimentais para valores de $v_{\perp} \cos\theta$ maiores que o valor onde ϵ_0 é mínimo. O modelo utilizado não explica o aparecimento desse mínimo. Um tratamento mais sofisticado é necessário para explicar esse fato, talvez considerando uma distribuição estatística do parâmetro de impacto.

O aspecto mais importante acrescentado por esta trajetória é o fato de o átomo levar menos tempo, em relação ao caso de trajetória linear, para abandonar a região de interação, isto é, sua velocidade média é maior do que v_{\perp} (valor assintótico). Isto explica o aumento dos valores de ϵ_0 , e assim, os desvios da linearidade.

Para altas velocidades do íon, a trajetória não é mais importante, e a relação entre ϵ_0 e v_{\perp} fica linear, como no caso de trajetória retilínea uniforme.

2.6- Discussão dos Resultados

Estudamos, neste capítulo, o problema de transferência de carga no limite de Banda Larga (densidade de estados constante em todo o espectro), para átomos desorvidos de superfícies (sputtering).

A forma utilizada para a dependência temporal da interação, $u(t) = e^{-\gamma z(t)}$, permite-nos definir um tempo característico da interação, associado à distância de decaimento desta:

$$z_c = \frac{1}{\gamma} = \int_0^{\tau} v_{\perp}(t) dt$$

onde z_c é a distância e τ é o tempo de interação.

No caso de movimento uniforme, temos:

$$\tau = \frac{1}{\gamma v_{\perp}}$$

O sistema pode ser então caracterizado pelos parâmetros adimensionais:

$$q = \frac{\Delta\epsilon \cdot \tau}{\hbar} = \frac{(\epsilon_a - \epsilon_F) \cdot \tau}{\hbar}$$

$$y = \frac{\Delta_0 \cdot \tau}{\hbar}$$

Vimos que no limite adiabático (τ é grande), a ocupação do estado atômico cai exponencialmente com q e y (equações (2.27), (2.28) e (2.34)). A ocupação depende então de uma combinação entre a estrutura do material (ϵ_F e Δ_0) e o tempo de duração da interação (ou, de modo equivalente, da velocidade do íon).

A variação temporal de $\epsilon_a(t)$ também tem papel importante na transferência de carga. A equação (2.34) mostra que a ocupação do estado atômico depende do instante

t_C , no qual a energia do estado atômico cruza o nível de Fermi da superfície ($\varepsilon_a(t_C) = \varepsilon_F$).

É fácil entender este último resultado. Basta lembrarmos que o acoplamento entre dois níveis é tanto mais forte, quanto menor a razão $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{V_{12}}$ entre a diferença de energia dos níveis e a interação entre eles. Em particular, se os níveis são degenerados, o acoplamento entre eles é muito intenso. Por isso, em nosso caso, no instante $t = t_C$, o acoplamento átomo-superfície é muito intenso, praticamente determinando a transferência de carga.

Finalmente, a utilização de trajetórias mais realistas permite-nos explicar desvios da ocupação atômica de sua dependência com $e^{-c/v_{\perp}}$. Isto porque o tempo de interação, τ , não é mais $(\gamma \cdot v_{\perp})^{-1}$, mas sim uma função complicada de v_{\perp} (entenda v_{\perp} como o valor assintótico de $v(t)$), que vai depender da trajetória do átomo. Neste caso, o tempo de interação é menor que no caso de trajetória linear, fazendo com que a dependência da ocupação com a velocidade do átomo fique mais forte.

Capítulo III

O Modelo de Dois Níveis

Neste capítulo, tratamos o caso em que apenas um estado eletrônico do sólido, que chamamos $|d\rangle$, interage com o estado atômico $|a\rangle$, todos os outros estados sendo transparentes ao átomo. Estamos, dessa maneira, supondo uma densidade de estados muito estreita para o sólido. Primeiramente, estabelecemos a equação para $\langle n_a(t) \rangle$, onde aparecem funções de Bessel de ordem complexa. Estudamos o limite abrupto, mostrando que para $v_{\perp} \rightarrow \infty$, $\langle n_a(\infty) \rangle \rightarrow \langle n_a(0) \rangle$; determinamos a primeira correção para este limite. Mostramos que quando $v_{\perp} \rightarrow 0$, recuperamos o limite adiabático, no qual $\langle n_a(\infty) \rangle$ pode ser 0 ou 1. Finalmente, encontramos soluções numéricas para o problema, discutindo os resultados.

3.1- O número de ocupação atômico no caso de sputtering

No capítulo anterior, estudamos um modelo no qual todos os estados do sólido interagem com o estado atômico. Neste capítulo, trataremos o problema de dois níveis, onde a densidade de estados no sólido é muito estreita, correspondendo a apenas um estado do sólido ($|d\rangle$) interagindo com o estado atômico ($|a\rangle$). Em todo este capítulo, vamos supor $\epsilon_a(t) = \text{constante}$. O potencial de interação depende do tempo, e é o mesmo usado no capítulo anterior, isto é:

$$V(t) = V_d \cdot e^{-\gamma \cdot v_{\perp} t}$$

Novamente usamos a trajetória mais simples possível, $\mathbf{z} = v_{\perp} \mathbf{t}$. Cumpre ressaltar que não encontramos na literatura trabalhos sobre interações dependentes do tempo no problema de dois níveis.

A equação diferencial obedecida pelos coeficientes $b_a^{\lambda}(t)$ foi determinada no capítulo I (equação 1.28). Vamos reescrevê-la aqui:

$$\frac{d^2}{dt^2} b_a^{\lambda}(t) + \beta(t) \frac{d}{dt} b_a^{\lambda}(t) + \frac{V_d^2}{\hbar^2} u^2(t) b_a^{\lambda}(t) = 0 \quad (3.1)$$

$$\text{com } \beta(t) = - \left[\frac{1}{u(t)} \frac{du(t)}{dt} + \frac{i(\epsilon_a(t) - \epsilon_d)}{\hbar} \right].$$

Para resolvermos esta equação, vamos propor a substituição:

$$\mathbf{b}_a^\lambda(t) = \mathbf{c}_a^\lambda(t) \cdot e^{\rho_a^\lambda(t)} \quad (3.2)$$

Se agora substituirmos (3.2) em (3.1), chegaremos ao par de equações diferenciais:

$$2\dot{\rho}_a^\lambda + \beta(t) = 0 \quad (3.3)$$

$$\ddot{\mathbf{c}}_a^\lambda - \left[\frac{\dot{\beta}(t)}{2} + \frac{\beta^2(t)}{4} - \frac{\mathbf{V}_d^2 \cdot \mathbf{u}^2(t)}{\hbar^2} \right] \mathbf{c}_a^\lambda(t) = 0 \quad (3.4)$$

onde o ponto sobre a variável indica diferenciação em relação ao tempo.

Para $\mathbf{u}(t) = e^{-\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t}$, teremos:

$$\beta(t) = \gamma \cdot \mathbf{v}_\perp - \frac{\mathbf{i}(\varepsilon_a - \varepsilon_d)}{\hbar} \quad (3.5)$$

$$\ddot{\mathbf{c}}_a^\lambda - \left[\frac{\beta^2(t)}{4} - \frac{\mathbf{V}_d^2 \cdot e^{-2\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t}}{\hbar^2} \right] \mathbf{c}_a^\lambda(t) = 0 \quad (3.6)$$

Para resolvermos a equação (3.6), faremos a transformação $\mathbf{y} = \mathbf{A} \cdot e^{-\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t}$, obtendo:

$$(\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp)^2 \mathbf{y}^2 \frac{d^2 \mathbf{c}_a^\lambda}{d\mathbf{y}^2} + (\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp)^2 \mathbf{y} \frac{d \mathbf{c}_a^\lambda}{d\mathbf{y}} + \left[\frac{\mathbf{V}_d^2 \cdot e^{-2\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t}}{\hbar^2} - \frac{\beta^2}{4} \right] \mathbf{c}_a^\lambda = 0$$

Fazendo $\mathbf{A} = \frac{\mathbf{V}_d}{\hbar \gamma \cdot \mathbf{v}_\perp}$, chegamos finalmente à seguinte equação de Bessel:

$$\frac{d^2 \mathbf{c}_a^\lambda}{d\mathbf{y}^2} + \frac{1}{\mathbf{y}} \frac{d \mathbf{c}_a^\lambda}{d\mathbf{y}} + \left[1 - \frac{\mathbf{v}^2}{\mathbf{y}^2} \right] \mathbf{c}_a^\lambda = 0 \quad (3.7)$$

com $\mathbf{v} = \frac{\beta}{2\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} = \frac{1}{2} - \frac{\mathbf{i}(\varepsilon_a - \varepsilon_d)}{2\hbar \gamma \cdot \mathbf{v}_\perp}$.

A solução geral de (3.7) é uma combinação de funções de Bessel de ordem \mathbf{v} e $-\mathbf{v}$. Voltando à equação (3.2), teremos:

$$\mathbf{b}_a^\lambda(t) = e^{-\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t} \left[\mathbf{A} \cdot \mathbf{J}_\mathbf{v} \left(\frac{\mathbf{V}_d \cdot e^{-\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t}}{\hbar \gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} \right) + \mathbf{B} \cdot \mathbf{J}_{-\mathbf{v}} \left(\frac{\mathbf{V}_d \cdot e^{-\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t}}{\hbar \gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} \right) \right] \quad (3.8)$$

onde \mathbf{A} e \mathbf{B} são constantes. Para determinarmos estas constantes, precisamos das condições iniciais, e para tanto, usamos as equações (1.21b), (1.31) e (1.32):

$$b_a^\lambda(0) = B_a^\lambda \quad (3.9)$$

$$i\hbar b_a^\lambda(0) = V_d \cdot B_d^\lambda \quad (3.10)$$

sendo B_a^λ e B_d^λ os coeficientes que aparecem nas equações (1.31) e (1.32).

Substituindo (3.9) e (3.10) em (3.8), chegamos ao sistema de equações lineares:

$$\begin{cases} J_\nu(y_0) \cdot A + J_{-\nu}(y_0) \cdot B = B_a^\lambda \\ J'_\nu(y_0) \cdot A + J'_{-\nu}(y_0) \cdot B = i \cdot B_d^\lambda - \frac{V}{y_0} \cdot B_a^\lambda \end{cases}$$

$$\text{onde } y_0 = \frac{V_d}{\hbar\gamma \cdot v_\perp} \quad \text{e} \quad J' = \frac{dJ}{dy}$$

Este sistema é facilmente resolvido, dando como resultado:

$$A = \frac{\pi y_0}{2\text{sen}(\nu\pi)} \left(iB_d^\lambda \cdot J_{-\nu}(y_0) + B_a^\lambda \cdot J_{1-\nu}(y_0) \right) \quad (3.11)$$

$$B = \frac{\pi y_0}{2\text{sen}(\nu\pi)} \left(B_a^\lambda \cdot J_{\nu-1}(y_0) - iB_d^\lambda \cdot J_\nu(y_0) \right) \quad (3.12)$$

Para chegarmos nas equações acima, fizemos uso das seguintes relações [18]:

$$yJ'_\nu(y) + \nu J_\nu(y) = yJ_{\nu-1}(y) \quad (3.13a)$$

$$yJ'_\nu(y) - \nu J_\nu(y) = -yJ_{\nu+1}(y) \quad (3.13b)$$

$$J_\nu(y)J_{1-\nu}(y) + J_{-\nu}(y)J_{\nu-1}(y) = 2 \frac{\text{sen}(\nu\pi)}{\pi y} \quad (3.13c)$$

Tomaremos agora o limite $t \rightarrow \infty$ ($y \rightarrow 0$), já que estamos interessados em saber o número de ocupação do átomo muito após ele deixar a superfície. Usaremos, para tanto, a aproximação da função de Bessel para pequenos argumentos [19]:

$$J_\nu(y) = \frac{\left(\frac{y}{2}\right)^\nu}{\Gamma(1+\nu)} \quad (3.14)$$

Dessa maneira, ao substituirmos (3.13) em (3.8), ficaremos com:

$$b_a^\lambda(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} b_a^\lambda(t) = \left(\frac{2}{y_0}\right)^\nu \frac{B}{\Gamma(1-\nu)} \quad (3.15)$$

Com a equação (3.12), podemos reescrever (3.15):

$$b_a^\lambda(\infty) = \Gamma(\nu) \cdot \left(\frac{2}{y_0}\right)^{\nu-1} \cdot \left(B_a^\lambda \cdot J_{\nu-1}(y_0) - iB_d^\lambda \cdot J_\nu(y_0) \right) \quad (3.16a)$$

Para chegarmos à equação acima, fizemos uso da relação [20]:

$$\Gamma(\nu)\Gamma(1-\nu) = \frac{\pi}{\text{sen}(\nu\pi)}$$

A equação (3.16a) permite-nos calcular $\langle n_a(\infty) \rangle$. Basta usarmos a equação (1.20), lembrando que $|\lambda\rangle$ corresponde aos dois auto-estados iniciais do problema e os coeficientes B_a^λ e B_d^λ são determinados por (1.31) e (1.32). Designaremos os estados iniciais por $|\lambda_1\rangle$ e $|\lambda_2\rangle$ e seus números de ocupação por n_1 e n_2 , estes podendo assumir os valores 0 ou 1. Tendo em vista estas observações, chegamos finalmente a:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \frac{\pi y_0}{2\text{sen}(\nu\pi)} \left[n_1 \left| B_a^1 J_{\nu-1}(y_0) - iB_d^1 \cdot J_\nu(y_0) \right|^2 + n_2 \left| B_a^2 \cdot J_{\nu-1}(y_0) - iB_d^2 \cdot J_\nu(y_0) \right|^2 \right] \quad (3.16b)$$

com:

$$B_a^1 = -B_d^2 = -\sqrt{\frac{\Delta - \Delta\varepsilon}{2\Delta}} \quad (3.17a)$$

$$B_d^1 = B_a^2 = \sqrt{\frac{\Delta + \Delta\varepsilon}{2\Delta}} \quad (3.17b)$$

No caso em que $n_1=n_2=1$, esperamos que $\langle n_a(\infty) \rangle$ fique sempre igual a 1, já que temos dois elétrons ocupando dois estados possíveis. ($|a\rangle$ e $|d\rangle$). A equação (3.16b) tem de ser então coerente com este fato, o que vamos verificar a seguir. Precisaremos usar a seguinte relação:

$$J_\nu^*(y) = J_{\nu^*}(y^*) \quad (3.18)$$

Com $n_1=n_2=1$, a equação (3.16) ficará:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \frac{\pi y_0}{2\text{sen}(\nu\pi)} \left[|J_{\nu-1}(y_0)|^2 + |J_\nu(y_0)|^2 \right]$$

Como $\nu = \frac{1}{2} - \frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon_d)}{2\hbar\gamma \cdot v_\perp}$, teremos que $\nu^* = 1 - \nu$. A equação acima pode ser então

reescrita:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \frac{\pi y_0}{2 \text{sen}(v\pi)} [J_{v-1}(y_0)J_{-v}(y_0) + J_v(y_0)J_{1-v}(y_0)]$$

Finalmente, usando a equação (3.13c) chegamos a:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = 1 \quad \text{c.q.d.}$$

No que segue, estaremos interessados no caso em que temos apenas um elétron no sistema; em particular, consideraremos que o sistema está inicialmente no estado fundamental, isto é, $n_1=1$ e $n_2=0$. Vamos supor também que $\epsilon_a < \epsilon_d$; o caso contrário é facilmente obtido trocando-se os índices a e d um pelo outro.

O número de ocupação em $t=0$ será simplesmente:

$$\langle n_a(0) \rangle = n_1 |B_1^\lambda|^2 = \frac{\Delta - \Delta\epsilon}{2\Delta}$$

com:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_a - \epsilon_d$$

$$\Delta = \sqrt{(\Delta\epsilon)^2 + 4V_d^2}$$

A figura a seguir é um gráfico de $\langle n_a(0) \rangle \times \left| \frac{V_d}{\Delta\epsilon} \right|$. Nota-se que quando V_d tende a

infinito, $\langle n_a(0) \rangle$ tende a 0.5 , como era de se esperar no caso de forte interação. Como estamos supondo $\epsilon_a < \epsilon_d$, no limite $V_d \rightarrow 0$, o número de ocupação atômico tenderá a 1 .

É interessante notar a semelhança entre este gráfico e o correspondente no modelo de Banda Larga (Figura 3). Naquele caso o gráfico é um pouco mais suave, o que pode ser entendido se pensarmos que o contínuo transforma o estado ligado ($|d\rangle$) em um estado virtual, ainda centrado na energia ϵ_d .

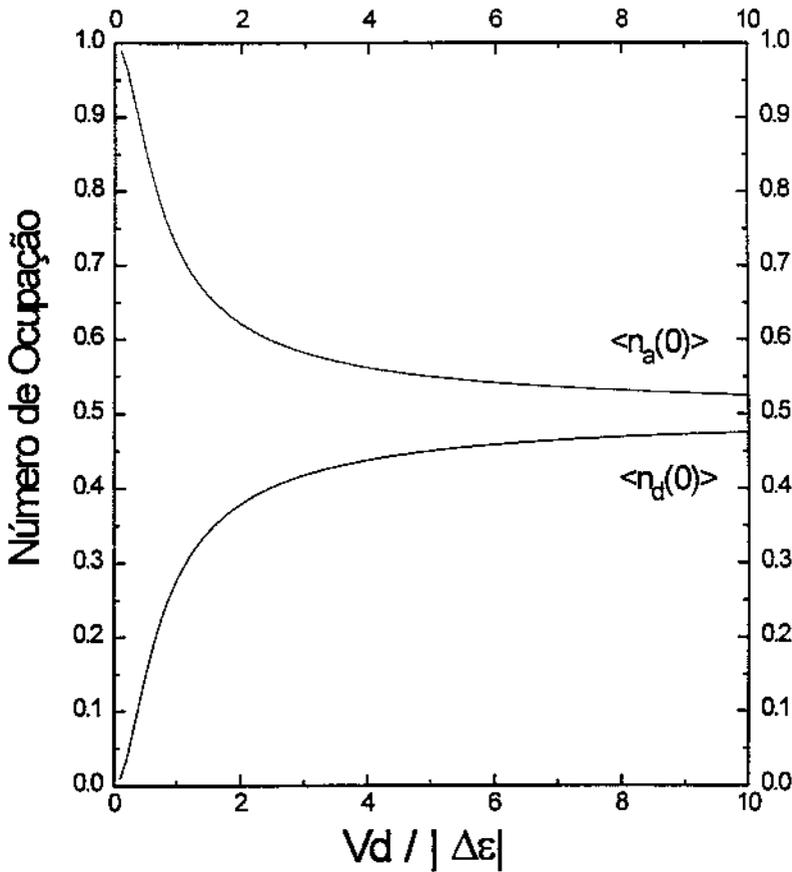


Figura 10- Gráfico de $\langle n_a(0) \rangle \times \left| \frac{V_d}{\Delta\varepsilon} \right|$ no caso de sputtering.

3.2 -O número de ocupação atômico no caso de espalhamento

Na seção anterior, determinamos $\langle n_a(\infty) \rangle$ no caso de sputtering, quando o átomo começa na superfície e vai até o infinito. Estudaremos agora o problema de espalhamento, no qual o átomo se aproxima da superfície e depois se afasta.

Os resultados da seção anterior podem ser aproveitados, se separarmos a trajetória atômica em dois ramos: um ramo de $t=-\infty$ até $t=0$ e outro de $t=0$ até $t=\infty$. No primeiro ramo, a velocidade do átomo será negativa e o coeficiente $b_a^\lambda(t)$ será:

$$b_{a-}^\lambda(t) = (-y)^\mu \left[C_-^\lambda \cdot J_\mu(-y) + D_-^\lambda \cdot J_{-\mu}(-y) \right] \quad (3.19)$$

com:

$$\mu = \frac{1}{2} + \frac{i(\epsilon_a - \epsilon_d)}{2\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp} = 1 - \nu$$

$$y = \frac{V_d \cdot e^{-\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp t}}{\hbar\gamma \cdot \mathbf{v}_\perp}$$

$$C_-^\lambda = \frac{\pi}{2\text{sen}(\mu\pi)} (-y_i)^{1-\mu} \left(i\mathbf{B}_d^\lambda \cdot \mathbf{J}_{-\mu}(-y_i) + \mathbf{B}_a^\lambda \cdot \mathbf{J}_{1-\mu}(-y_i) \right)$$

$$D_-^\lambda = \frac{\pi}{2\text{sen}(\mu\pi)} (-y_i)^{1-\mu} \left(\mathbf{B}_a^\lambda \cdot \mathbf{J}_{\mu-1}(-y_i) - i\mathbf{B}_d^\lambda \cdot \mathbf{J}_\mu(-y_i) \right)$$

$$y_i = 0 \quad (t = -\infty)$$

Para o ramo de saída temos:

$$\mathbf{b}_{a+}^\lambda(t) = \left(\frac{y}{y_0} \right)^\nu \left[C_+^\lambda \cdot \mathbf{J}_\nu(y) + D_+^\lambda \cdot \mathbf{J}_{-\nu}(y) \right] \quad (3.20)$$

Na equação acima, os coeficientes C_+^λ e D_+^λ dependem de C_-^λ e D_-^λ . Para encontrarmos esses coeficientes, precisamos das condições de contorno, que vêm da continuidade da função de onda no instante $t=0$:

$$\mathbf{b}_{a-}^\lambda(t=0) = \mathbf{b}_{a+}^\lambda(t=0) \quad (3.21a)$$

$$\mathbf{b}_{d-}^\lambda(t=0) = \mathbf{b}_{d+}^\lambda(t=0) \quad (3.21b)$$

Usando a equação (1.21b), podemos rescrever a equação (3.21b):

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mathbf{b}_{a+}^\lambda}{\partial t} \right|_{t=t_0} &= \left. \frac{\partial \mathbf{b}_{a-}^\lambda}{\partial t} \right|_{t=t_0} \\ \Rightarrow \left. \frac{\partial \mathbf{b}_{a+}^\lambda}{\partial y} \right|_{y=y_0} &= - \left. \frac{\partial \mathbf{b}_{a-}^\lambda}{\partial y} \right|_{y=y_0} \end{aligned} \quad (3.21c)$$

Lembrando sempre que a variável y depende explicitamente de t .

Antes de prosseguirmos, vamos simplificar as expressões para C_-^λ e D_-^λ , o que pode ser feito através da equação (3.14). Lembrando que $y_i=0$, já que o átomo vem do infinito, é fácil obter:

$$C_-^\lambda = \frac{(-1)^{1-2\mu} \cdot 2^\mu \cdot y_i^{1-2\mu} \cdot i\pi}{2\Gamma(1-\mu)\text{sen}(\mu\pi)} \mathbf{B}_d^\lambda \quad (3.22)$$

$$\mathbf{D}_-^\lambda = \frac{2^{1-\mu} \cdot \pi}{2\Gamma(\mu) \text{sen}(\mu\pi)} \mathbf{B}_a^\lambda \quad (3.23)$$

Voltemos agora às condições de contorno (equações (3.21a-c)). Substituindo as equações (3.19) e (3.20) nas equações (3.21a) e (3.21c), chegamos ao sistema de equações:

$$\begin{cases} y_0^\nu \cdot \mathbf{J}_\nu(y_0) \cdot \mathbf{C}_+^\lambda + y_0^\nu \cdot \mathbf{J}_{-\nu}(y_0) \cdot \mathbf{D}_+^\lambda = (-1)^{-2\nu} \cdot y_0^{1-\nu} \cdot \mathbf{J}_{1-\nu}(y_0) \cdot \mathbf{C}_-^\lambda + y_0^{1-\nu} \cdot \mathbf{J}_{\nu-1}(y_0) \cdot \mathbf{D}_-^\lambda \\ y_0^\nu \cdot \mathbf{J}_{\nu-1}(y_0) \cdot \mathbf{C}_+^\lambda - y_0^\nu \cdot \mathbf{J}_{1-\nu}(y_0) \cdot \mathbf{D}_+^\lambda = (-1)^{1-2\nu} \cdot y_0^{1-\nu} \cdot \mathbf{J}_{-\nu}(y_0) \cdot \mathbf{C}_-^\lambda + y_0^{1-\nu} \cdot \mathbf{J}_\nu(y_0) \cdot \mathbf{D}_-^\lambda \end{cases}$$

Substituindo (3.22) e (3.23) nas equações acima e resolvendo o sistema, obtemos:

$$\mathbf{C}_+^a = \frac{-\pi^2 \cdot 2^\nu}{4\Gamma(1-\nu) \text{sen}^2(\nu\pi)} (y_0)^{2-2\nu} (\mathbf{J}_{1-\nu}(y_0) \cdot \mathbf{J}_{\nu-1}(y_0) + \mathbf{J}_\nu(y_0) \cdot \mathbf{J}_{-\nu}(y_0)) \quad (3.24a)$$

$$\mathbf{D}_+^a = \frac{\pi^2 \cdot 2^\nu}{4\Gamma(1-\nu) \text{sen}^2(\nu\pi)} (y_0)^{2-2\nu} (\mathbf{J}_{\nu-1}^2(y_0) - \mathbf{J}_\nu^2(y_0)) \quad (3.24b)$$

$$\mathbf{C}_+^d = \frac{-i\pi^2 \cdot 2^{1-\nu}}{4\Gamma(\nu) \text{sen}^2(\nu\pi)} (y_0)^{2-2\nu} \cdot y_i^{2\nu-1} (\mathbf{J}_{-\nu}^2(y_0) - \mathbf{J}_{1-\nu}^2(y_0)) \quad (3.24c)$$

$$\mathbf{D}_+^d = \frac{-i\pi^2 \cdot 2^{1-\nu}}{4\Gamma(\nu) \text{sen}^2(\nu\pi)} (y_0)^{2-2\nu} \cdot y_i^{2\nu-1} (\mathbf{J}_{1-\nu}(y_0) \cdot \mathbf{J}_{\nu-1}(y_0) + \mathbf{J}_\nu(y_0) \cdot \mathbf{J}_{-\nu}(y_0)) \quad (3.24d)$$

Com as equações (3.24a-d), pode-se calcular os coeficientes $\mathbf{b}_a^\lambda(t)$ e, consequentemente $\langle \mathbf{n}_a(t) \rangle$. Em particular, queremos $\langle \mathbf{n}_a(\infty) \rangle$, que tem uma expressão bem mais simples, como se vê substituindo a equação (3.14) em (3.20):

$$\mathbf{b}_a^\lambda(\infty) = \frac{2^\nu \mathbf{D}_+^\lambda}{\Gamma(1-\nu)} \quad (3.25)$$

$$\Rightarrow \langle \mathbf{n}_a(\infty) \rangle = \sum_\lambda \mathbf{n}_\lambda \left| \frac{2^\nu \mathbf{D}_+^\lambda}{\Gamma(1-\nu)} \right|^2 \quad (3.26)$$

Não é difícil demonstrar que quando $\mathbf{n}_a = \mathbf{n}_d = 1$, $\langle \mathbf{n}_a(\infty) \rangle$ será igual a 1. O raciocínio é análogo àquele da seção anterior.

3.3 - O limite $q \ll \frac{1}{2}$

Estudaremos nesta seção o limite $q = \frac{\Delta\varepsilon}{2\hbar\gamma v_\perp} \ll \frac{1}{2}$. Este limite pode representar três

situações físicas distintas:

- 1)- A diferença de energia entre os estados é muito pequena;
- 2)- A velocidade do íon é muito grande;
- 3)- O decaimento da interação é muito rápido.

Neste limite, as ordens das funções de Bessel serão aproximadamente $1/2$ e $-1/2$.

Precisaremos, portanto das seguintes funções:

$$J_{1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \text{sen}(x) \quad (3.27)$$

$$J_{-1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \text{cos}(x) \quad (3.28)$$

Podemos, então, expandir $J_{1/2+iq}(x)$ e $J_{-1/2+iq}(x)$ em série de Taylor, retendo até primeira ordem:

$$J_{1/2+iq}(x) = J_{1/2}(x) + iq \cdot \left. \frac{\partial J_v(x)}{\partial v} \right|_{v=1/2} \quad (3.29a)$$

$$J_{-1/2+iq}(x) = J_{-1/2}(x) + iq \cdot \left. \frac{\partial J_v(x)}{\partial v} \right|_{v=-1/2} \quad (3.29b)$$

onde os coeficientes $\left. \frac{\partial J_v(x)}{\partial v} \right|_{v=1/2}$ e $\left. \frac{\partial J_v(x)}{\partial v} \right|_{v=-1/2}$ são dados por [21]:

$$\left. \frac{\partial J_v(x)}{\partial v} \right|_{v=1/2} = J_{1/2}(x) \text{Ci}(2x) - J_{-1/2}(x) \text{Si}(2x)$$

$$\left. \frac{\partial J_v(x)}{\partial v} \right|_{v=-1/2} = J_{-1/2}(x) \text{Ci}(2x) + J_{1/2}(x) \text{Si}(2x)$$

As funções $\text{Ci}(x)$ e $\text{Si}(x)$ são, respectivamente, as funções Integral-Cosseno e Integral-Seno [22].

Trataremos, primeiramente, o problema de sputtering. A equação (3.16b) ficará nesse caso (supondo $n_1 = 1$ e $n_2 = 0$), após substituirmos (3.27), (3.28), (3.29a) e (3.29b):

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \frac{\pi y_0}{2 \text{sen}(\frac{\pi}{2})} \left| \mathbf{B}_s^1 \left(\sqrt{\frac{2}{\pi y_0}} \text{cos}(y_0) + iq \cdot \left. \frac{\partial J_v(y_0)}{\partial v} \right|_{v=-\frac{1}{2}} \right) - i \mathbf{B}_d^1 \left(\sqrt{\frac{2}{\pi y_0}} \text{sen}(y_0) + iq \cdot \left. \frac{\partial J_v(y_0)}{\partial v} \right|_{v=\frac{1}{2}} \right) \right|^2$$

$$\Rightarrow \langle n_a(\infty) \rangle = (\mathbf{B}_s^1)^2 \text{cos}^2 y_0 + (\mathbf{B}_d^1)^2 \text{sen}^2 y_0 - 2 \mathbf{B}_s^1 \mathbf{B}_d^1 q \text{Si}(2y_0)$$

$$\Rightarrow \langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(0) \rangle \text{cos}^2 y_0 + \langle n_d(0) \rangle \text{sen}^2 y_0 + 2 \sqrt{\langle n_a(0) \rangle \langle n_d(0) \rangle} \cdot q \text{Si}(2y_0)$$

Lembrando que $\langle n_d(0) \rangle = 1 - \langle n_a(0) \rangle$, obtemos finalmente:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = n_a^0 \cos(2y_0) + \text{sen}^2 y_0 + 2\sqrt{n_a^0(1-n_a^0)} q \text{Si}(2y_0) \quad (3.30)$$

com $y_0 = \frac{V_d}{\hbar\gamma v_{\perp}}$.

No caso de altas velocidades (ou γ) do íon, tais que $\frac{V_d}{\hbar\gamma v_{\perp}}$ é muito pequeno,

teremos:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = n_a^0 + \left(\frac{V_d}{\hbar\gamma v_{\perp}} \right)^2 (1 - 2n_a^0) + \frac{4 \Delta\varepsilon V_d}{(\hbar\gamma v_{\perp})^2} \sqrt{n_a^0(1-n_a^0)} \quad (3.31)$$

Para chegarmos na equação acima, usamos a relação [22]:

$$\text{Si}(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} x$$

Se $v_{\perp} = \infty$ então:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = n_a^0$$

E recuperamos a equação (1.39), o que mostra concordância com o limite abrupto. Analisemos com mais cuidado a equação (3.31). Nota-se que quando $\langle n_a(0) \rangle = 0.5$, $\langle n_a(\infty) \rangle$ também é 0.5; nesse caso ($\Delta\varepsilon = 0$), não há transferência de carga.

A figura seguinte é um gráfico de $\Delta n_a = \langle n_a(\infty) \rangle - \langle n_a(0) \rangle$ em função de $\frac{1}{y_0} = \frac{\hbar\gamma v_{\perp}}{V_d}$ neste limite de altas velocidades, para diferentes valores de $\Delta\varepsilon$. Observe que quanto maior $\Delta\varepsilon$, maior também a transferência de carga.

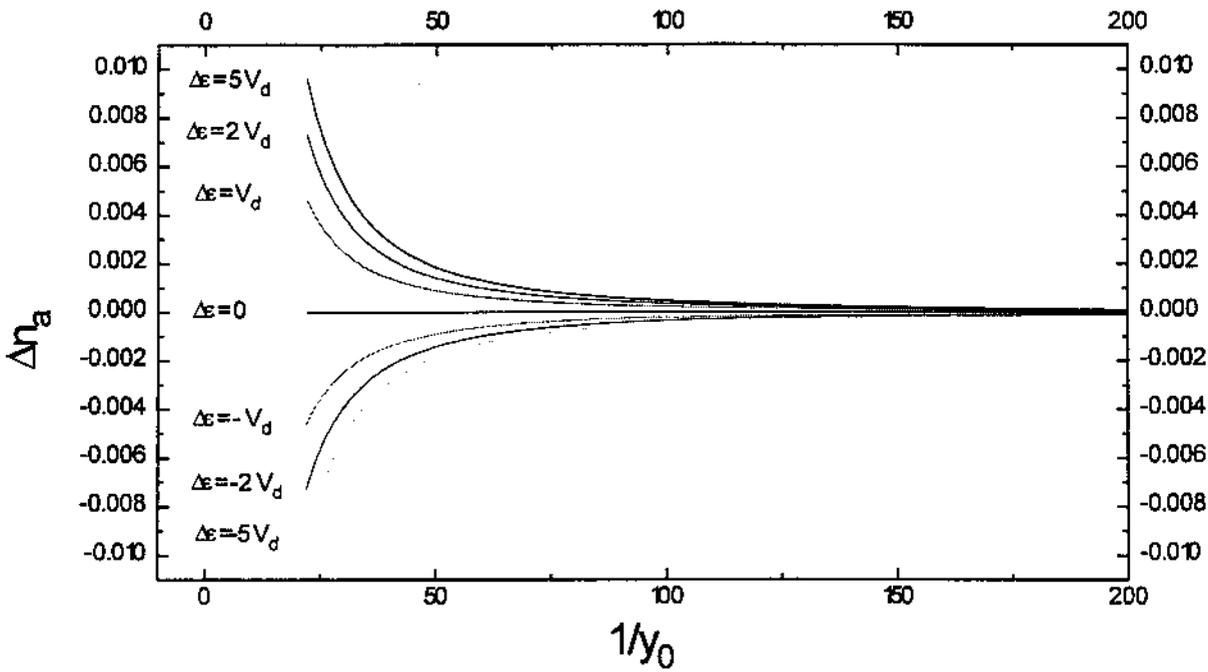


Figura 11- Transferência de carga em regime de altas velocidades dentro do modelo de dois níveis - Sputtering

Devemos salientar que o importante nessa aproximação é o produto γv_{\perp} . Assim, a aproximação pode descrever tanto o caso de altas velocidades, quanto o caso de rápido decaimento da interação.

Resta-nos tratar o problema de espalhamento. Vamos supor $\mathbf{n}_s = \mathbf{1}$ e $\mathbf{n}_d = \mathbf{0}$. A equação (3.26) determina $\langle \mathbf{n}_s(\infty) \rangle$ neste caso:

$$\langle \mathbf{n}_s(\infty) \rangle = \left| \frac{2^{\nu} D_{\perp}^{\nu}}{\Gamma(1-\nu)} \right|^2 \quad (3.32)$$

Usando as equações (3.27) e (3.28), além da equação (2.24), obtemos (desprezando termos de ordem $\left(\frac{\Delta \epsilon}{\hbar \gamma v_{\perp}} \right)^2$ e superior):

$$\langle \mathbf{n}_s(\infty) \rangle = \left(\cos^2 y_0 - \text{sen}^2 y_0 \right)^2 \quad (3.33)$$

$$\Rightarrow \Delta n_s = \langle \mathbf{n}_s(\infty) \rangle - \langle \mathbf{n}_s(0) \rangle = -\text{sen}^2 \left(\frac{2V_d}{\hbar \gamma v_{\perp}} \right) \quad (3.34)$$

Para $v_{\perp} \rightarrow \infty$, vê-se que:

$$\Delta n_a = 0$$

Resultado novamente coerente com o limite abrupto. A equação (3.34) tem aspectos interessantes, a saber:

a) A transferência de carga independe de q em primeira ordem;

b) Aparecem ressonâncias, obedecendo à condição $\frac{2V_d}{\hbar\gamma v_{\perp}} = \frac{\pi(2n+1)}{2}$;

c) A transferência é, obviamente, negativa. O número de ocupação inicial era 1, e deve diminuir ou permanecer constante.

d) A transferência aqui é bem mais intensa que no caso de sputtering.

O gráfico seguinte ilustra estes aspectos. Trata-se de um gráfico de $\Delta n_a \times \frac{\hbar\gamma v_{\perp}}{V_d}$.

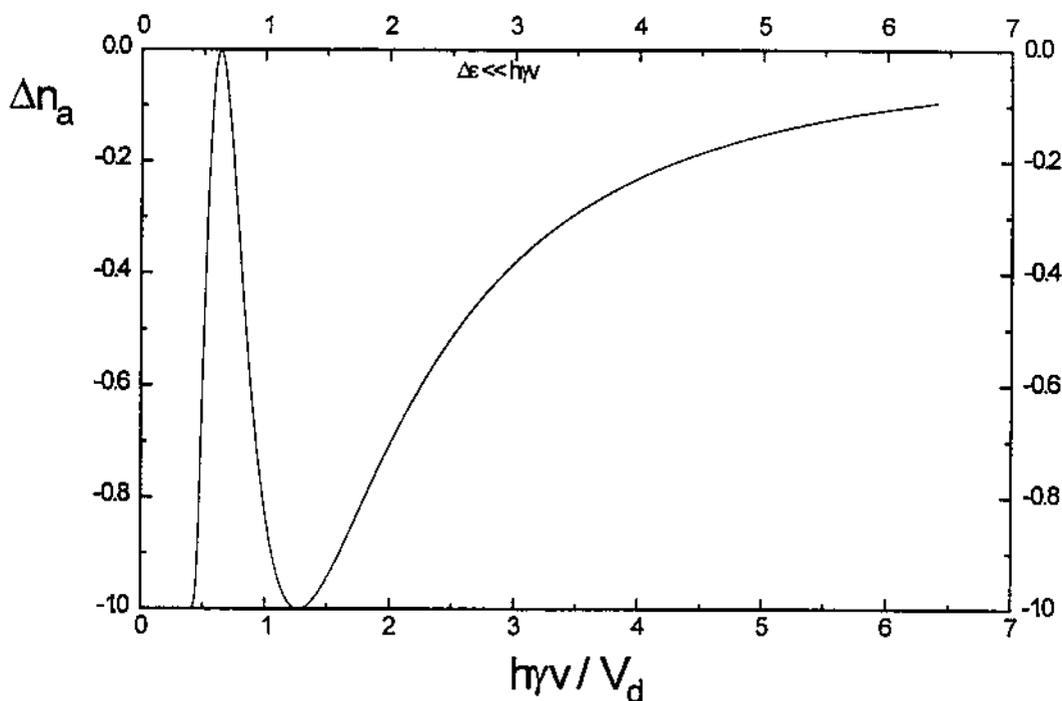


Figura 12 - Gráfico de Δn_a em função de $\hbar\gamma v_{\perp}/V_d$ para o caso de espalhamento no limite $\Delta\epsilon \ll \hbar\gamma v_{\perp}$

3.4- O Limite Adiabático

Nesta seção, mostraremos que para $v_{\perp} \rightarrow 0$, o limite adiabático é satisfeito. Trataremos o problema de sputtering, que é governado pela equação (3.16b). Naquela equação, faremos $n_1 = 1$ e $n_2 = 0$. O limite que estamos interessados em estudar é:

$$q = \frac{\epsilon_d - \epsilon_a}{2\hbar\gamma v_{\perp}} \rightarrow \infty$$

$$y_0 = \frac{V_d}{\hbar\gamma v_{\perp}} \rightarrow \infty$$

Estamos supondo, portanto, que $\varepsilon_d - \varepsilon_a > 0$. Esperamos que, neste limite, $\langle n_a(\infty) \rangle \rightarrow 1$.

Teremos que calcular as funções de Bessel nos seguintes limites:

$$\lim_{\substack{|v| \rightarrow \infty \\ y_0 \rightarrow \infty}} J_v(y_0) \text{ e } \lim_{\substack{|v| \rightarrow \infty \\ y_0 \rightarrow \infty}} J_{v-1}(y_0)$$

A expansão assintótica das funções de Bessel nesse caso será [23]:

$$J_v(y_0) = \frac{1}{2} \frac{e^{v(\tanh \lambda - \lambda) - i\pi/4}}{\sqrt{\left(\frac{i\pi v \tanh \lambda}{2}\right)}} \quad (3.35)$$

onde $\cosh \lambda = \frac{v}{y_0}$. Precisamos calcular $\lambda = \alpha + i\beta$, que determinamos através do sistema:

$$\begin{cases} 2 \cos \beta \cosh \alpha = 0 & \Rightarrow \beta = \pi / 2 \\ 2 \operatorname{sen} \beta \operatorname{senh} \alpha = -\frac{\Delta \varepsilon}{V_d} & \Rightarrow \operatorname{senh} \alpha = -\frac{\Delta \varepsilon}{V_d} \end{cases}$$

Como resultado, teremos:

$$\lambda = \ln\left(\frac{\Delta - \Delta \varepsilon}{2V_d}\right) + \frac{i\pi}{2} \quad (3.36a)$$

$$v \tanh \lambda = \frac{i\Delta}{2\hbar\gamma v_{\perp}} \quad (3.36b)$$

Substituindo (3.36a) e (3.36b) em (3.35), obteremos:

$$J_v(y_0) = \frac{1}{2} \frac{e^{\frac{i\Delta}{2\hbar\gamma v_{\perp}} - \frac{\pi\Delta\varepsilon}{4\hbar\gamma v_{\perp}} - \frac{i\pi}{2}}}{\sqrt{\left(\frac{\pi\Delta}{4\hbar\gamma v_{\perp}}\right)}} \left(\frac{\Delta - \Delta \varepsilon}{2V_d}\right)^{-v} \quad (3.37)$$

E de maneira idêntica:

$$J_{v-1}(y_0) = \frac{1}{2} \frac{e^{\frac{i\Delta}{2\hbar\gamma v_{\perp}} - \frac{\pi\Delta\varepsilon}{4\hbar\gamma v_{\perp}}}}{\sqrt{\left(\frac{\pi\Delta}{4\hbar\gamma v_{\perp}}\right)}} \left(\frac{\Delta - \Delta \varepsilon}{2V_d}\right)^{-v+1} = J_v(y_0) e^{\frac{i\pi}{2}} \cdot \left(\frac{\Delta - \Delta \varepsilon}{2V_d}\right) \quad (3.38)$$

Finalmente, substituindo as equações (3.37) e (3.38) em (3.16a):

$$b_a^\lambda(\infty) = -i\Gamma(\nu) \left(\frac{y_0}{2}\right)^{1-\nu} J_\nu(y_0) \left[B_a^\lambda \left(\frac{\Delta - \Delta\varepsilon}{2V_d}\right) - B_d^\lambda \right] \quad (3.39)$$

Lembrando que:

$$|\Gamma(1+iq)|^2 = \frac{\pi}{\cosh(\pi q)}$$

$$\Rightarrow |\Gamma(1+iq)|^2 \xrightarrow{q \rightarrow \infty} 2\pi e^{-\pi q}$$

É fácil verificar:

$$\left| \Gamma(\nu) \left(\frac{y_0}{2}\right)^{1-\nu} J_\nu(y_0) \right|^2 \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \frac{\Delta + \Delta\varepsilon}{2\Delta}$$

Substituindo a equação acima em (3.16b):

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \frac{\Delta + \Delta\varepsilon}{2\Delta} \left[B_a^\lambda \cdot \sqrt{\frac{\Delta - \Delta\varepsilon}{\Delta + \Delta\varepsilon}} - B_d^\lambda \right]^2$$

Usando as equações para B_a^λ e B_d^λ (equações (3.17a) e (3.17b)), obtemos finalmente:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = 1 \quad \text{c.q.d.}$$

3.5- Soluções Numéricas

Na seção 3.1, derivamos as equações para o número de ocupação atômico, nos problemas de sputtering e espalhamento (equações (3.16b) e (3.26), respectivamente). Pelo fato de envolverem funções de Bessel, teremos de procurar soluções numéricas para o problema. As equações citadas não são muito adequadas do ponto de vista numérico, por envolverem funções de Bessel de ordem complexa. Podem ser, entretanto, transformadas em equações que envolvem apenas variáveis reais.

As equações utilizadas no cálculo numérico estão deduzidas no **Apêndice IV** (equações (IV.5) e (IV.12)). Na derivação destas equações, pode-se notar que apenas dois parâmetros governam a transferência de carga, quais sejam:

$$q = \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_a}{2\hbar\gamma v_\perp} = -\frac{\Delta\varepsilon}{2\hbar\gamma v_\perp}$$

$$y_0 = \frac{V_d}{\hbar\gamma v_{\perp}}$$

Estes dois parâmetros adimensionais envolvem as energias do sistema: $\Delta\varepsilon$, V_d e $\hbar\gamma \cdot v_{\perp}$. Esta última quantidade, $\hbar\gamma \cdot v_{\perp}$, está associada ao tempo de duração da interação, sendo uma espécie de energia dinâmica do sistema. É fácil observar que o tempo de interação é da ordem de $1/\gamma \cdot v_{\perp}$. Assim, quanto mais rápido o decaimento da interação, maior o valor da energia $\hbar\gamma \cdot v_{\perp}$.

É interessante observar também que no problema de dois níveis com perturbação independente do tempo, o parâmetro importante é q/y_0 [10].

O gráfico seguinte corresponde ao caso de sputtering. Trata-se de um gráfico de $\langle n_a(\infty) \rangle$ em função de q , para diferentes relações entre q e y_0 (ou, de modo equivalente, entre $\Delta\varepsilon$ e V_d).

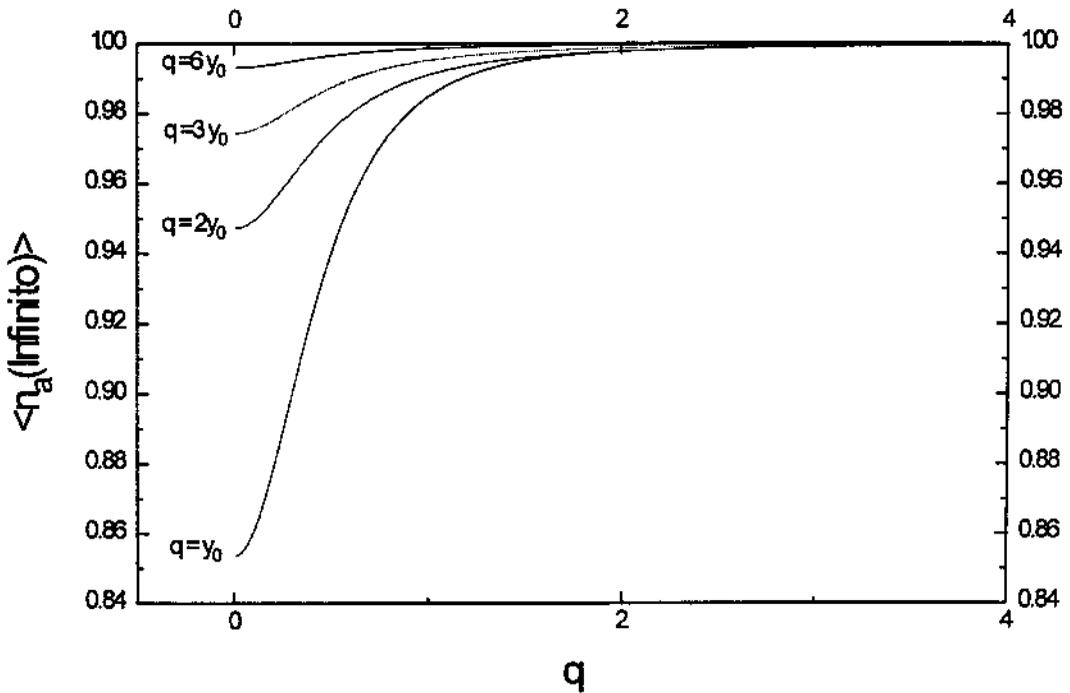


Figura 13 - Gráfico de $\langle n_a(\infty) \rangle$ em função de q no caso de sputtering, para diferentes relações entre q e y_0

No gráfico acima, observa-se que :

- No limite em que $q \rightarrow 0$, $\langle n_a(\infty) \rangle \rightarrow \langle n_a(0) \rangle$. Recupera-se, portanto, o limite abrupto;

- No limite oposto, quando $q \rightarrow \infty$, $\langle n_a(\infty) \rangle \rightarrow 1$, concordando com o limite adiabático.

A seguir, mostramos um gráfico comparativo entre o resultado numérico e a aproximação abrupta (equação 3.31), supondo $q = y_0$. Notamos que para valores de $1/q$ menores que 6, as curvas afastam-se consideravelmente. Este resultado é coerente com a aproximação utilizada para a derivação de (3.31), onde se supõe $q \ll 0.5$ ($1/q \gg 2$).

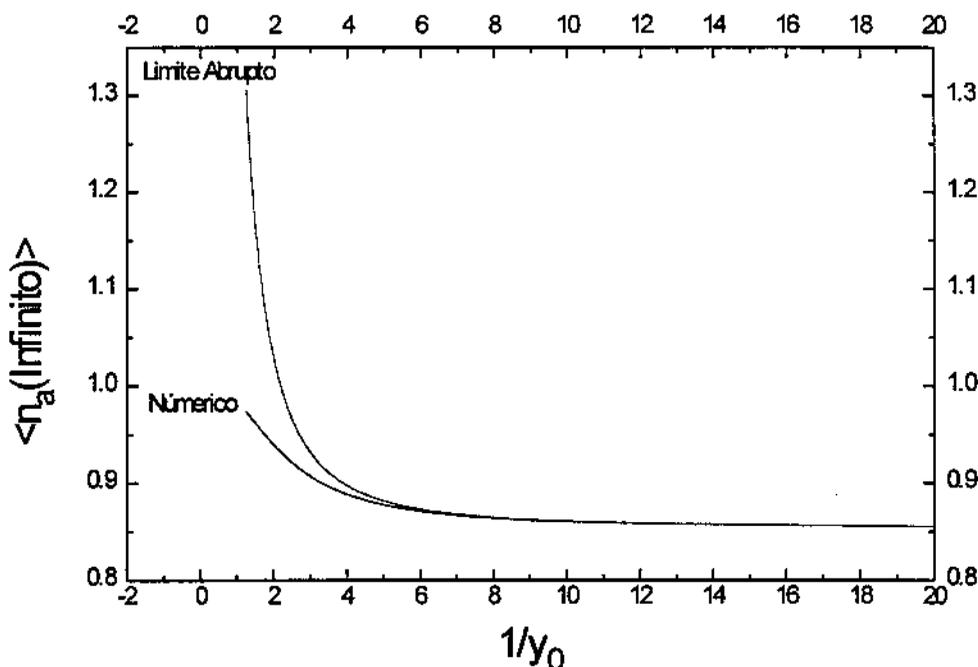


Figura 14 - Gráfico comparativo entre a solução exata e a aproximação abrupta, no problema de sputtering ($q=y_0$).

Mais interessante que o problema de sputtering, é o caso de espalhamento. Neste caso, para $\epsilon_a < \epsilon_d$ e $n_a^0 = 1$, os limites adiabático e abrupto dão mesmo resultado, ou seja, $\langle n_a(\infty) \rangle = 1$. Dessa maneira, em ambos os limites, não ocorre transferência de carga; a transferência será máxima em um valor finito de v_{\perp} . O gráfico seguinte mostra este fato. Nele, estão curvas para diferentes relações entre q e y_0 , sendo estes parâmetros de mesma ordem de grandeza.

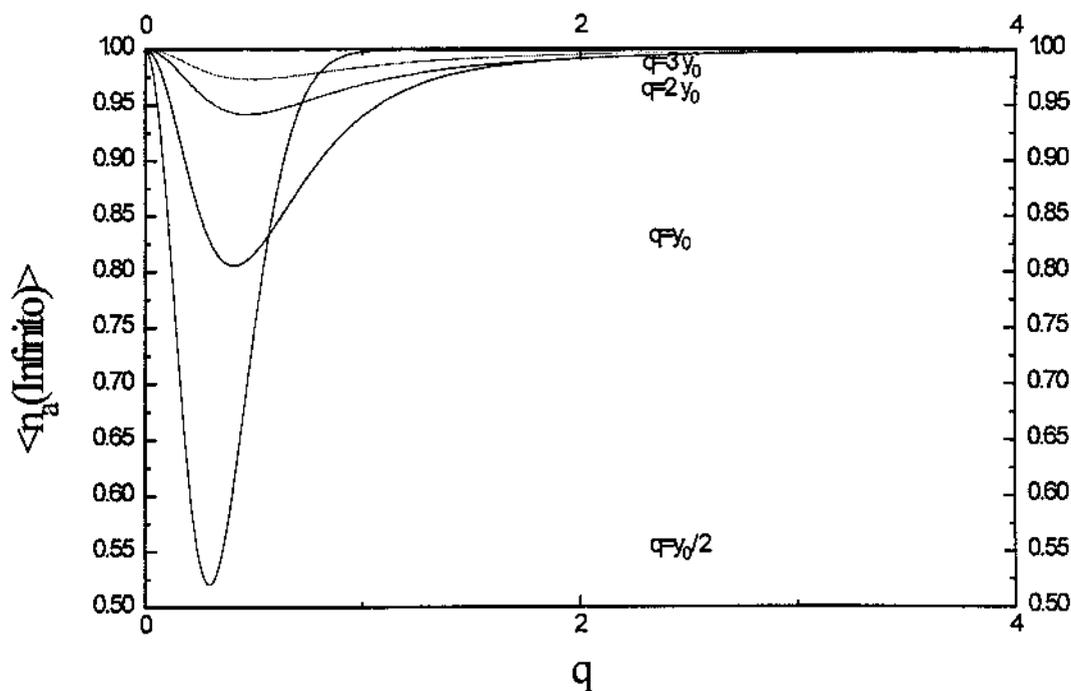


Figura 15 - Gráfico de $\langle n_q(\infty) \rangle$ em função de q no caso de espalhamento, para diferentes relações entre q e y_0

Podemos observar que o mínimo de $\langle n_q(\infty) \rangle$ (máximo de transferência) ocorre para $q \approx \frac{1}{2}$, o que é um resultado muito curioso. Vimos na seção anterior que para $q \ll \frac{1}{2}$, o número de ocupação oscila como função de y_0 . Este resultado nos leva a crer que para $y_0 \gg q$, devemos observar também oscilações. Os resultados numéricos confirmam esta suposição, como se vê no gráfico seguinte.

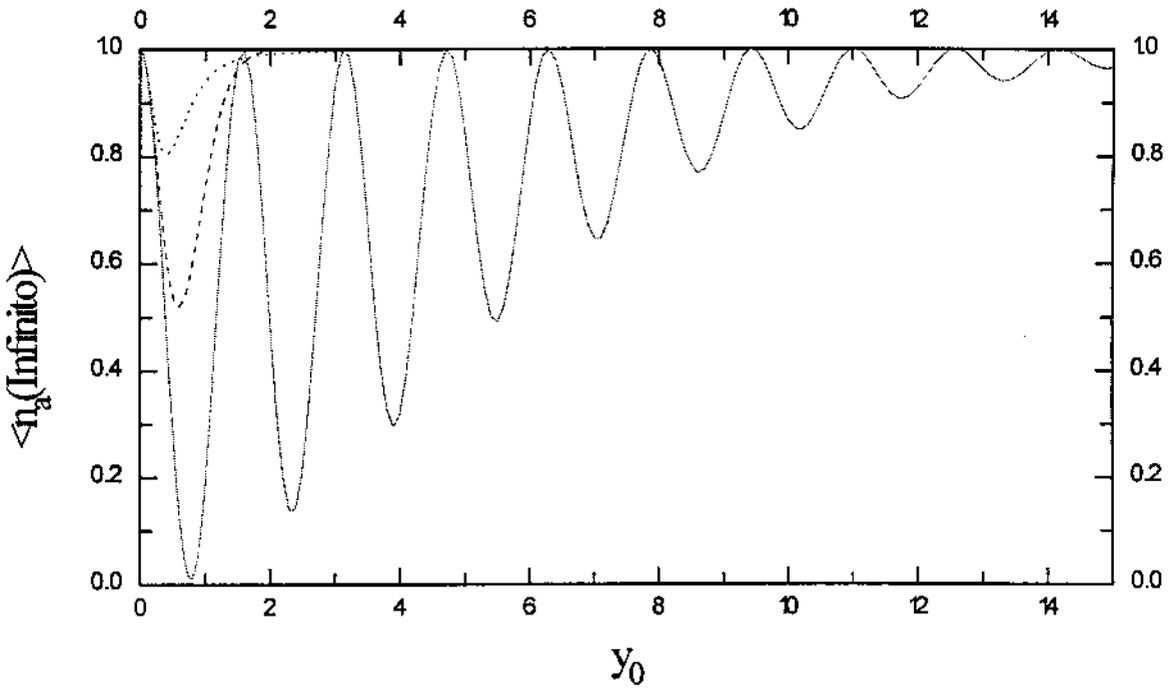


Figura 16- Gráfico do número de ocupação atômico no caso de espalhamento em função de y_0 .
Para $y_0 \gg q$, aparecem oscilações.

..... $y_0 = q$
 - - - - - $y_0 = 2q$
 ————— $y_0 = 20q$

Lembrando que no caso em que $q = 0$, temos:

$$\langle n_q(\infty) \rangle = \cos^2(2y_0)$$

Para tentarmos compreender a origem desse comportamento oscilatório, vamos analisar um problema bem simples. Em vez de usarmos a equação (1.35) para $u(t)$, vamos assumir a seguinte forma para a dependência temporal de $u(t)$ (figura 16):

$$u(t) = \begin{cases} 0 & t < -\tau/2 \\ 1 & -\tau/2 < t < \tau/2 \\ 0 & t > \tau/2 \end{cases}$$

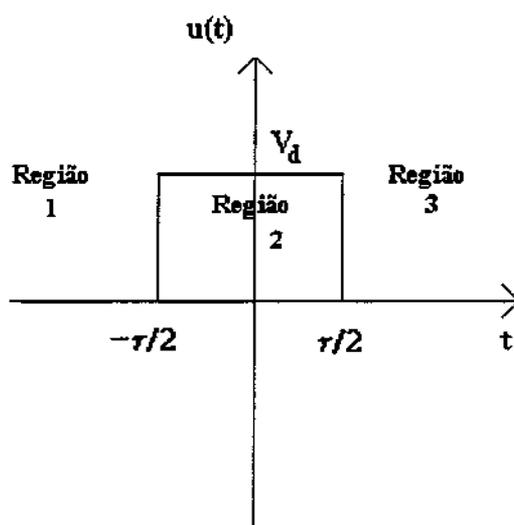


Figura 17

Suponhamos que o átomo venha de $t = -\infty$, e queremos analisar a evolução do estado $|a\rangle$, isto é, a função de onda em $t = -\infty$ é:

$$|\psi(-\infty)\rangle = |a\rangle \quad (3.40)$$

E queremos calcular:

$$n_a(\infty) = |\langle a | \psi(\infty) \rangle|^2 \quad (3.41)$$

Na região 3, a equação de Schroedinger nos dá a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \langle a | \psi(t) \rangle &= \langle a | \psi(\tau/2) \rangle e^{-i\frac{\epsilon_a}{\hbar}(t-\tau/2)} \\ \Rightarrow n_a(\infty) &= |\langle a | \psi(\tau/2) \rangle|^2 \end{aligned} \quad (3.42)$$

Na região 2, o Hamiltoniano é:

$$h_0 = \epsilon_a |a\rangle\langle a| + \epsilon_d |d\rangle\langle d| + V_d (|d\rangle\langle a| + |a\rangle\langle d|)$$

Cujos auto-valores, ϵ_1 e ϵ_2 , e auto-estados, $|\lambda_1\rangle$ e $|\lambda_2\rangle$, são dados pelas equações (1.31) a (1.34). A equação de Schrodinger nesta região resulta em:

$$\begin{aligned} \langle \lambda_i | \psi(t) \rangle &= \langle \lambda_i | \psi(-\tau/2) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_i(t+\tau/2)} \\ \Rightarrow |\psi(\tau/2)\rangle &= \langle \lambda_1 | \psi(-\tau/2) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_1\tau} |\lambda_1\rangle + \langle \lambda_2 | \psi(-\tau/2) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_2\tau} |\lambda_2\rangle \end{aligned} \quad (3.43)$$

Substituindo a equação (3.43) em (3.42), e usando as equações (1.31) a (1.34), teremos após alguns cálculos diretos:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \frac{1}{2} (1 + \cos(\tau\Delta)) + \frac{\Delta\epsilon^2}{2\Delta^2} (1 - \cos(\tau\Delta)) \quad (3.44)$$

onde $\Delta = \sqrt{\Delta\epsilon^2 + 4V_d^2}$ e $\Delta\epsilon = \epsilon_a - \epsilon_d$. Esta equação nos mostra que a interferência entre os estados $|\lambda_1\rangle$ e $|\lambda_2\rangle$ faz com a ocupação do estado atômico oscile com τ , o tempo de duração da interação.

Se lembrarmos que no caso em que $u(t)$ varia exponencialmente com o tempo, a duração da interação está ligada à velocidade do átomo pela relação:

$$\tau = \frac{1}{\gamma v_{\perp}}$$

Podemos concluir que as oscilações da ocupação atômica com o inverso da velocidade do átomo, no caso de dependência exponencial, são devidas a um fenômeno de interferência idêntico ao que acabamos de mostrar para a dependência mais simples.

Se usarmos a forma de $u(t)$ da figura 16 para o caso de Banda Larga, observaremos um comportamento totalmente diferente para a ocupação atômica. Nesse caso, a equação (2.7) ficará:

$$\begin{aligned} \langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(-\infty) \rangle & e^{-\frac{2\tau\Delta_0}{\hbar}} + 4e^{-\frac{\tau\Delta_0}{\hbar}} \operatorname{senh}^2\left(\frac{\tau\Delta_0}{2\hbar}\right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg}\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon_a}{\Delta_0}\right)\right) + \\ & + \frac{4}{\pi} \Delta_0 e^{-\frac{\tau\Delta_0}{\hbar}} \int_{\epsilon_a - \epsilon_F}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}^2(\tau x / \hbar)}{\Delta_0^2 + x^2} dx \end{aligned}$$

Em particular, se $\epsilon_F - \epsilon_a = 0$, teremos:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(-\infty) \rangle e^{-\frac{2\tau\Delta_0}{\hbar}} + \frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{2\tau\Delta_0}{\hbar}}}{2} - e^{-\frac{3\tau\Delta_0}{\hbar}}$$

Este resultado mostra que, no modelo de Banda Larga, não ocorrem oscilações da ocupação atômica com a duração da interação. Trata-se, portanto, de uma diferença fundamental entre os dois modelos, mostrando um efeito devido à estrutura eletrônica da superfície.

Os experimentos de espalhamento entre átomos e superfícies são normalmente realizados com superfícies metálicas, onde não se espera um comportamento oscilatório. Desse modo, as mencionadas oscilações não foram, até o presente, detectadas experimentalmente.

Capítulo IV

O Modelo de Banda Lorentziana

Abordaremos aqui o modelo de Banda Lorentziana, no qual o estado atômico $|a\rangle$ interage com um conjunto de estados centrados em $|d\rangle$ e com uma dispersão tipo lorentziana. Derivaremos a equação para $\langle n_a(\infty) \rangle$ e mostraremos que os dois modelos anteriores são casos particulares deste modelo, nos limites em que a largura da lorentziana, Γ , tende a zero (Modelo de Dois Níveis) e infinito (Modelo de Banda Larga).

4.1 - O Número de Ocupação Atômico no caso de sputtering

No capítulo I, derivamos a equação diferencial obedecida pelos coeficientes $b_a^\lambda(t)$ dentro do modelo de Banda Lorentziana (equação (1.27)). Este modelo é caracterizado pela seguinte *função largura de nível*:

$$\Delta(\varepsilon) = \frac{V_d^2 \Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + \Gamma^2} \quad (4.1)$$

Nesta seção, calcularemos os coeficientes $b_a^\lambda(t)$ que aparecem na equação (1.27), para o caso de sputtering. De maneira idêntica ao que fizemos no capítulo anterior, vamos propor a seguinte transformação:

$$b_a^\lambda(t) = c_a^\lambda(t) e^{\rho_a^\lambda(t)} \quad (4.2)$$

É fácil obter, após substituir a equação acima em (1.27):

$$2\dot{\rho}_a^\lambda + \beta(t) = 0 \quad (4.3a)$$

$$\ddot{c}_a^\lambda - \left[\frac{\beta^2(t)}{4} - \frac{V_d^2 \cdot u^2(t)}{\hbar^2} \right] c_a^\lambda(t) = F(t) e^{\frac{1}{2}\beta t} \quad (4.3b)$$

onde $\beta = \gamma v_\perp + \frac{\Gamma}{\hbar} - i \frac{\Delta\varepsilon}{\hbar}$;

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_d ;$$

$$F(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_k (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_k) \cdot V_k u(t) B_k^\lambda \cdot e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_a(t') dt'}$$

Devemos notar que essas equações apresentam duas diferenças em relação àquelas que aparecem no Modelo de Dois Níveis, a saber:

a) O parâmetro β tem um termo a mais, Γ/\hbar ;

b) A equação para $c_a^\lambda(t)$ é agora uma equação diferencial de segunda ordem não-homogênea.

A solução geral de (4.3b) será, portanto, a soma de dois termos:

i) A solução geral da equação homogênea;

ii) Uma solução particular da equação não-homogênea.

O primeiro termo já foi determinado quando estudamos o Modelo de Dois Níveis, no capítulo III. A diferença aqui é apenas o parâmetro β . Propondo a mesma transformação

daquele caso, $y = \frac{V_d}{\hbar\gamma v_\perp} e^{-\gamma v_\perp t}$, é fácil obter uma equação de Bessel de ordem

$\nu = \frac{1}{2} + \frac{\Gamma}{2\hbar\gamma \cdot v_\perp} - i \frac{\Delta\epsilon}{2\hbar\gamma \cdot v_\perp}$. A contribuição da parte homogênea será:

$$b_{a0}^\lambda(y) = \left(\frac{y}{y_0}\right)^\nu \left[A \cdot J_\nu(y) + B \cdot J_{-\nu}(y) \right] \quad (4.4)$$

Para encontrarmos uma solução particular de (4.3b), vamos usar o método da variação de parâmetros [24]. Dada uma equação diferencial qualquer:

$$\frac{d^2 G}{dt^2} + f(t) \frac{dG}{dt} + h(t)G(t) = E(t)$$

Se conhecemos as soluções $G_1(t)$ e $G_2(t)$ da equação homogênea, teremos uma solução particular da não-homogênea dada por:

$$G_p(t) = -G_1(t) \int_{t_0}^t dt' \frac{E(t')G_2(t')}{W(G_1(t'), G_2(t'))} + G_2(t) \int_{t_0}^t dt' \frac{E(t')G_1(t')}{W(G_1(t'), G_2(t'))}$$

onde $W(G_1(t'), G_2(t'))$ é o wronskiano entre estas funções.

Aplicando este método à equação (4.3b), obteremos:

$$b_{ap}^\lambda(y) = \left(\frac{y}{y_0}\right)^\nu \left[-J_\nu(y) \int_{t_0}^t dt' \left(\frac{y'}{y_0}\right)^{-\nu} \frac{F(t')J_{-\nu}(y')}{W_t(J_\nu(y), J_{-\nu}(y'))} + J_{-\nu}(y) \int_{t_0}^t dt' \left(\frac{y'}{y_0}\right)^{-\nu} \frac{F(t')J_\nu(y')}{W_t(J_\nu(y), J_{-\nu}(y'))} \right] \quad (4.5)$$

onde W_t é o wronskiano tomado em relação à variável t . Sabemos que o wronskiano entre a função de Bessel de ordem ν e a de ordem $-\nu$ é dado por [19]:

$$W(J_{\nu}(z), J_{-\nu}(z)) = -\frac{2}{\pi z} \operatorname{sen} \nu\pi \quad (4.6)$$

Como $\frac{dz}{dt} = -\gamma v_{\perp} z$, teremos:

$$W_t(J_{\nu}(z), J_{-\nu}(z)) = \frac{2\gamma v_{\perp}}{\pi} \operatorname{sen} \nu\pi$$

E finalmente, após somarmos as equações (4.4) e (4.5), teremos:

$$b_a^{\lambda}(y) = \left(\frac{y}{y_0}\right)^{\nu} \left[A \cdot J_{\nu}(y) + B \cdot J_{-\nu}(y) + \right. \\ \left. - \frac{\pi y_0}{2\gamma v_{\perp} \operatorname{sen}(\nu\pi)} \left(J_{\nu}(y) \int_{t_0}^t \frac{F(t') J_{-\nu}(y')}{y'^{\nu}} dt' - J_{-\nu}(y) \int_{t_0}^t \frac{F(t') J_{\nu}(y')}{y'^{\nu}} dt' \right) \right] \quad (4.7)$$

Para encontrarmos os coeficientes A e B , precisamos das condições iniciais. Usando a equação (1.21b), temos:

$$b_a^{\lambda}(t_0 = 0) = B_a^{\lambda} \quad (4.8a)$$

$$i\hbar \cdot b_a^{\lambda}(t_0 = 0) = \sum_k B_k^{\lambda} V_k^{\lambda} u(t) \quad (4.8b)$$

Substituindo (4.7) em (4.8a) e (4.8b), chegamos ao sistema de equações lineares:

$$\begin{cases} J_{\nu}(y_0) \cdot A + J_{-\nu}(y_0) \cdot B = B_a^{\lambda} \\ J'_{\nu}(y_0) \cdot A + J'_{-\nu}(y_0) \cdot B = \frac{i}{V_d} \sum_k B_k^{\lambda} V_k^{\lambda} - \frac{v}{y_0} \cdot B_a^{\lambda} \end{cases}$$

Este sistema é facilmente resolvido, e após usarmos as relações (3.13a-c), conseguimos:

$$A = \frac{\pi y_0}{2 \operatorname{sen}(\nu\pi)} \left(\frac{i}{V_d} \sum_k B_k^{\lambda} V_k^{\lambda} \cdot J_{-\nu}(y_0) + B_a^{\lambda} \cdot J_{1-\nu}(y_0) \right) \quad (4.9a)$$

$$B = \frac{\pi y_0}{2 \operatorname{sen}(\nu\pi)} \left(B_a^{\lambda} \cdot J_{\nu-1}(y_0) - \frac{i}{V_d} \sum_k B_k^{\lambda} V_k^{\lambda} \cdot J_{\nu}(y_0) \right) \quad (4.9b)$$

Voltemos à equação (4.7). Como queremos saber o número de ocupação muito após o átomo deixar a superfície, faremos $t \rightarrow \infty$ ($y \rightarrow 0$). Usando a aproximação para pequenos argumentos da função de Bessel (equação (3.14)), vem:

$$b_s^\lambda(t \rightarrow \infty) = \frac{2^\nu \mathbf{B}}{y_0^\nu \Gamma(1-\nu)} + \frac{2^\nu}{y_0^\nu \Gamma(1-\nu)} \frac{\pi \cdot y_0^\nu}{2\gamma v_\perp \text{sen}(\nu\pi)} \frac{1}{y_0} \int_0^{y_0} \frac{dy'}{\gamma v_\perp} \frac{J_\nu(y')}{y'^\nu} \frac{1}{\hbar^2} \sum_k (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_k) \mathbf{V}_k^* \cdot \mathbf{B}_k^\lambda \left(\frac{y'}{y_0} \right)^{-\frac{i}{\hbar\gamma v_\perp}(\varepsilon_s - \varepsilon_k)}$$

Usando a relação:

$$\Gamma(\nu)\Gamma(1-\nu) = \frac{\pi}{\text{sen}(\nu\pi)}$$

Chegamos finalmente a:

$$b_s^\lambda(t \rightarrow \infty) = \left(\frac{2}{y_0} \right)^\nu \frac{\Gamma(\nu)}{2} \left[y_0 \left(\mathbf{B}_s^\lambda \cdot \mathbf{J}_{\nu-1}(y_0) - \frac{i}{V_d} \sum_k \mathbf{B}_k^\lambda \mathbf{V}_k^* \cdot \mathbf{J}_\nu(y_0) \right) + \frac{y_0^{\nu-1}}{2(\hbar\gamma v_\perp)^2} \int_0^{y_0} dy' \frac{J_\nu(y')}{y'^\nu} \sum_k (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_k) \mathbf{V}_k^* \cdot \mathbf{B}_k^\lambda \left(\frac{y'}{y_0} \right)^{-\frac{i}{\hbar\gamma v_\perp}(\varepsilon_s - \varepsilon_k)} \right] \quad (4.10)$$

Substituindo a equação acima na equação (1.20), encontramos o número de ocupação atômico:

$$\langle n_s(\infty) \rangle = \left(\frac{2}{y_0} \right)^{1+\frac{\Gamma}{\hbar\gamma v_\perp}} \frac{|\Gamma(\nu)|^2}{4} (\mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C} + \mathbf{D} + \mathbf{E} + \mathbf{F}) \quad (4.11)$$

onde:

$$\mathbf{A} = |y_0 \mathbf{J}_{\nu-1}(y_0)|^2 \sum_\lambda n_\lambda |\mathbf{B}_s^\lambda|^2$$

$$\mathbf{B} = \left| \frac{y_0 \mathbf{J}_\nu(y_0)}{V_d} \right|^2 \sum_{k,q} \mathbf{V}_k^* \mathbf{V}_q \sum_\lambda n_\lambda \mathbf{B}_k^\lambda \mathbf{B}_q^{\lambda*}$$

$$\mathbf{C} = \frac{(y_0)^{-1+\frac{\Gamma}{\hbar\gamma v_\perp}}}{4(\hbar\gamma v_\perp)^4} \sum_{k,q,\lambda} n_\lambda \mathbf{V}_k^* \mathbf{V}_q \mathbf{B}_k^\lambda \mathbf{B}_q^{\lambda*} (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_k) (\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon_q) \int_0^{y_0} dy' \int_0^{y_0} dy'' \frac{J_\nu(y')}{(y')^\nu} \left(\frac{y'}{y_0} \right)^{-\frac{i(\varepsilon_s - \varepsilon_k)}{\hbar\gamma v_\perp}} \frac{J_\nu^*(y'')}{(y'')^{\nu*}} \left(\frac{y''}{y_0} \right)^{\frac{i(\varepsilon_s - \varepsilon_q)}{\hbar\gamma v_\perp}}$$

$$\mathbf{D} = -\frac{2y_0^2}{V_d} \text{Im} \left(\mathbf{J}_{\nu-1}(y_0) \mathbf{J}_\nu^*(y_0) \sum_{k,\lambda} \mathbf{V}_k n_\lambda \mathbf{B}_s^\lambda \mathbf{B}_k^{\lambda*} \right)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{(\hbar\gamma v_{\perp})^2} \operatorname{Re} \left(\sum_{\lambda, k} y_0^{v^*} \mathbf{J}_{v-1}(y_0) \cdot \mathbf{n}_{\lambda} \mathbf{V}_k \mathbf{B}_a^{\lambda} \mathbf{B}_k^{\lambda^*} (\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon_k) \int_0^{y_0} dy' \frac{\mathbf{J}_v'(y')}{(y')^{v^*}} \left(\frac{y'}{y_0} \right)^{\frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon_k)}{\hbar\gamma v_{\perp}}} \right)$$

$$\mathbf{F} = \frac{1}{(\hbar\gamma v_{\perp})^2} \operatorname{Re} \left(-i \sum_{\lambda, k} \frac{y_0^{v^*}}{V_d} \mathbf{J}_v(y_0) \cdot \mathbf{n}_{\lambda} \mathbf{V}_q \mathbf{B}_k^{\lambda} \mathbf{B}_q^{\lambda^*} (\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon_d) \int_0^{y_0} dy' \frac{\mathbf{J}_v'(y')}{(y')^{v^*}} \left(\frac{y'}{y_0} \right)^{\frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon_q)}{\hbar\gamma v_{\perp}}} \right)$$

Os somatórios em λ que aparecem em cada um dos termos acima podem ser resolvidos através de funções de Green. Esta resolução está feita no **Apêndice III**. Vamos reescrever aqui, os resultados obtidos nesse apêndice:

$$\mathbf{A} = -|y_0 \mathbf{J}_{v-1}(y_0)|^2 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{d\varepsilon}{\pi} \operatorname{Im} \mathbf{G}_{aa} \quad (4.12a)$$

$$\mathbf{B} = \left| \frac{y_0 \mathbf{J}_v(y_0)}{V_d} \right|^2 \left\{ \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \frac{V_d^2 \Gamma}{\pi [(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + \Gamma^2]} - \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{d\varepsilon}{\pi} \operatorname{Im} \left[\mathbf{G}_{aa} \left(\frac{V_d^2}{\varepsilon - \varepsilon_d + i\Gamma} \right)^2 \right] \right\} \quad (4.12b)$$

$$\mathbf{C} = \frac{(y_0)^{-1 + \frac{\Gamma}{\hbar\gamma v_{\perp}}}}{4(\hbar\gamma v_{\perp})^4} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \frac{V_d^2 \Gamma}{\pi} \left| \int_0^{y_0} dy' \frac{\mathbf{J}_v(y')}{(y')^v} \left(\frac{y'}{y_0} \right)^{\frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon)}{\hbar\gamma v_{\perp}}} \right|^2 \quad (4.12c)$$

$$\mathbf{D} = -\frac{2y_0^2}{V_d} \operatorname{Im} \left(\mathbf{J}_{v-1}(y_0) \mathbf{J}_v'(y_0) \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \left[\mathbf{G}_{aa}^* \left(\frac{V_d^2}{\varepsilon - \varepsilon_d - i\Gamma} \right) - \mathbf{G}_{aa} \left(\frac{V_d^2}{\varepsilon - \varepsilon_d + i\Gamma} \right) \right] \right) \quad (4.12d)$$

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{(\hbar\gamma v_{\perp})^2} \operatorname{Re} \left(y_0^{v^*} \mathbf{J}_{v-1}(y_0) \int_0^{y_0} dy' \frac{\mathbf{J}_v'(y')}{(y')^{v^*}} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{d\varepsilon}{\pi} \mathbf{G}_{aa} \frac{V_d^2 \Gamma e^{\frac{i\varepsilon'}{\hbar}}}{\varepsilon - \varepsilon_d + i\Gamma} \right) \quad (4.12e)$$

$$\mathbf{F} = \frac{1}{(\hbar\gamma v_{\perp})^2} \operatorname{Re} \left(-i \frac{y_0^{v^*}}{V_d} \mathbf{J}_v(y_0) \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \int_0^{y_0} dy' \frac{\mathbf{J}_v'(y')}{(y')^{v^*}} \left(\frac{y'}{y_0} \right)^{\frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon)}{\hbar\gamma v_{\perp}}} \left(\frac{V_d^2 \Gamma}{\pi(\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon)} - \frac{V_d^4 \Gamma}{\pi(\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon)^2} \mathbf{G}_{aa} \right) \right) \quad (4.12f)$$

$$\text{com } \mathbf{G}_{aa}(z = \varepsilon + i\delta) = \left[z - \varepsilon_a - \frac{V_d^2}{z - \varepsilon_d + i\Gamma} \right]^{-1}$$

4.2- O Limite $\Gamma \rightarrow 0$

No limite em que $\Gamma \rightarrow 0$, a função largura de nível ficará:

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0} \Delta(\varepsilon) \rightarrow \pi V_d^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_d) \quad (4.13)$$

Esperamos portanto, neste limite, que o Modelo de Dois Níveis seja recuperado. Nessa seção, mostraremos que isto é de fato verdade. Para tanto, mostraremos que a equação (4.10) se transforma na equação (3.16a).

Na equação (4.10), podemos transformar os somatórios em \mathbf{k} , em integrais em ε :

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} V_{\mathbf{k}}^* = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \langle \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} V_{\mathbf{k}}^* \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon} \quad (4.14)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_{\mathbf{k}}) V_{\mathbf{k}}^* \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{\mathbf{k}} t} = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon) \langle \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} V_{\mathbf{k}}^* \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} \quad (4.15)$$

onde $\langle \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} V_{\mathbf{k}}^* \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon} = \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon} \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} V_{\mathbf{k}}^*$. Lembrando que:

$$\Delta(\varepsilon) = \pi \rho(\varepsilon) \langle |\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon}$$

E supondo $|d\rangle$ um estado não-degenerado, teremos:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} V_{\mathbf{k}}^* &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \frac{\langle \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} V_{\mathbf{k}}^* \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon}}{\pi \langle |\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon}} \frac{V_d^2 \Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + \Gamma^2} \\ &\Rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} V_{\mathbf{k}}^* \xrightarrow{\Gamma \rightarrow 0} \mathbf{B}_d^{\lambda} V_d^* \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_{\mathbf{k}}) V_{\mathbf{k}}^* \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{\mathbf{k}} t} = -i\Gamma \mathbf{B}_d^{\lambda} V_d^* e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_d t} \rightarrow 0 \quad (4.17)$$

Finalmente, substituindo as equações (4.16) e (4.17) na equação (4.10):

$$\mathbf{b}_a^{\lambda}(\infty) = \left(\frac{2}{y_0} \right)^{\nu-1} \Gamma(\nu) \left[\mathbf{B}_a^{\lambda} \cdot \mathbf{J}_{\nu-1}(y_0) - i\mathbf{B}_d^{\lambda} \cdot \mathbf{J}_{\nu}(y_0) \right] \quad \text{c.q.d.}$$

4.3- O Limite $\Gamma \rightarrow \infty$

Faremos agora o limite oposto, ou seja, $\Gamma \rightarrow \infty$. Ao mesmo tempo, faremos $V_d^2 \rightarrow \infty$, de maneira que:

$$\lim_{\Gamma \rightarrow \infty} \Delta(\varepsilon) \rightarrow \frac{V_d^2}{\Gamma} = \Delta_0$$

Portanto, no limite $\Gamma \rightarrow \infty$, tal que $V_d^2/\Gamma = \Delta_0$, esperamos recuperar o Modelo de Banda Larga. Nesse caso, a equação (4.10) tem que resultar na equação (2.3).

No limite que estamos considerando, tanto a ordem como o argumento da função de Bessel, ν e y_0 , tenderão a infinito. Entretanto, ν é maior que y_0 , já que Γ e V_d^2 são de mesma ordem de grandeza, enquanto y_0 é proporcional a V_d . Usaremos, como consequência, a seguinte aproximação [23]:

$$J_\nu(\nu z) \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \frac{z^\nu \exp(\nu \sqrt{1-z^2})}{(2\pi\nu)^{1/2} (1-z^2)^{1/4} (1+\sqrt{1-z^2})^\nu} \quad 0 < z < 1 \quad (4.18)$$

Para a função $\Gamma(\nu)$, no limite $\nu \rightarrow \infty$, temos a expressão:

$$\Gamma(\nu) = \sqrt{2\pi} (\nu - 1)^{\nu-1/2} e^{1-\nu} \quad (4.19)$$

Usando as equações (4.18) e (4.19) e o fato que $z = 2\sqrt{\frac{\Delta_0}{\Gamma}} \ll 1$, temos:

$$A' = \left(\frac{2}{y_0}\right)^{\nu-1} \Gamma(\nu) J_{\nu-1}(y_0) = e^{-\frac{\Delta_0}{\hbar \gamma \nu_1}} \quad (4.20)$$

$$B' = \left(\frac{2}{y_0}\right)^{\nu-1} \Gamma(\nu) J_\nu(y_0) = \frac{y_0}{2\nu} e^{-\frac{\Delta_0}{\hbar \gamma \nu_1}} \rightarrow 0 \quad (4.21)$$

$$C' = \left(\frac{2}{y_0}\right)^{\nu-1} \frac{\Gamma(\nu)}{V_d} \hbar y_0^\nu \int_0^\infty dt' \frac{J_\nu(y')}{y'^\nu} \frac{1}{\hbar^2} \sum_k (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_k) V_k^\dagger \cdot B_k^\lambda e^{-\gamma \nu_1 t'} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_k - \varepsilon_s)t'}$$

$$\Rightarrow C' = \left(1 - \frac{1}{\nu}\right)^\nu \frac{e}{i\hbar} \int_0^\infty dt' \sum_k u(t') V_k^\dagger \cdot B_k^\lambda e^{-\frac{\Delta_0}{\hbar \gamma \nu_1} e^{-\gamma \nu_1 t'}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_k - \varepsilon_s)t'}$$

Como:

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{\nu}\right)^\nu = \frac{1}{e}$$

Temos finalmente:

$$\Rightarrow C' = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} dt' \sum_k u(t') V_k^* \cdot B_k^\lambda e^{-\frac{\Delta_0}{\hbar\gamma v_\perp} e^{-2\gamma t'}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_k - \epsilon_a)t'} \quad (4.22)$$

Substituindo as equações (4.20), (4.21) e (4.22) em (4.10):

$$b_a^\lambda(\infty) = B_a^\lambda e^{-\frac{\Delta_0}{\hbar\gamma v_\perp}} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} dt' \sum_k u(t') V_k^* \cdot B_k^\lambda e^{-\frac{\Delta_0}{\hbar\gamma v_\perp} e^{-2\gamma t'}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_k - \epsilon_a)t'} \quad \text{c.q.d.}$$

Recuperamos, portanto, a equação (2.3). Devemos notar, do desenvolvimento das duas últimas seções, que a equação (4.10) contém os termos que, nos limites apropriados, resultam tanto no Modelo de Dois Níveis quanto no Modelo de Banda Larga. Podemos identificar, na equação (4.10), que o termo:

$$\left[\frac{y_0^{v-1}}{2(\hbar\gamma v_\perp)^2} \int_0^{y_0} dy' \frac{J_v(y')}{y'^v} \sum_k (\epsilon_d - i\Gamma - \epsilon_k) V_k^* \cdot B_k^\lambda \left(\frac{y'}{y_0} \right)^{-\frac{i}{\hbar\gamma v_\perp}(\epsilon_a - \epsilon_k)} \right]$$

corresponde ao Modelo de Banda Larga, isto é, vem do fato da Banda ter uma largura Γ , enquanto o termo:

$$\frac{i}{V_d} \sum_k B_k^\lambda V_k^* \cdot J_v(y_0)$$

vem do fato de a Banda ser localizada, isto é, corresponde ao Modelo de Dois Níveis (basta ver que este termo se anula no limite $\Gamma \rightarrow \infty$).

Conclusão

Os três modelos estudados descrevem superfícies com estruturas eletrônicas e potenciais de interação distintos. O Modelo de Banda Lorentziana requer ainda um estudo aprofundado, que permita esclarecer o papel da largura de Banda, Γ , nos processos envolvendo átomos e superfícies. Pelo fato de englobar os outros dois, esperamos que o Modelo de Banda Lorentziana seja uma ponte entre aqueles.

O Modelo de Banda Larga difere sensivelmente do Modelo de Dois Níveis, no caso de espalhamento. Neste último, um fenômeno de interferência é responsável por oscilações da ocupação atômica com o tempo de duração da interação, que não aparecem no primeiro. Isto mostra a forte importância da estrutura eletrônica no processo de transferência de carga.

Todos os modelos têm, contudo, uma semelhança muito importante. Trata-se de parâmetros adimensionais que determinam a transferência de carga. Esses parâmetros são razões entre as energias típicas do sistema e a energia dinâmica, $\hbar\gamma v_{\perp}$, relacionada à duração da interação. A tabela abaixo relaciona estes parâmetros (o Modelo de Dois Níveis é o de Banda Lorentziana com $\Gamma = 0$):

	q	y	a
<i>Modelo de Banda Larga</i>	$\frac{\epsilon_a - \epsilon_F}{2\hbar\gamma v_{\perp}}$	$\frac{\Delta_0}{\hbar\gamma v_{\perp}}$	—
<i>Modelo de Banda Lorentziana</i>	$\frac{\epsilon_a - \epsilon_d}{2\hbar\gamma v_{\perp}}$	$\frac{V_d}{\hbar\gamma v_{\perp}}$	$\frac{\Gamma}{2\hbar\gamma v_{\perp}}$

Um estudo do caso em que a energia do estado atômico muda no tempo é ainda necessário nos Modelos de Dois Níveis e Banda Lorentziana; no caso do Modelo de Banda Larga, vimos que a forma de $\epsilon_a(t)$ é importante para uma correta descrição do processo de transferência de carga, principalmente próximo à região em que $\epsilon_a(t)$ cruza o nível de Fermi da superfície.

A trajetória atômica linear e uniforme é muito simplificada, longe de representar o movimento atômico. Contudo, seu estudo permitiu obtermos algum entendimento do processo de transferência de carga. Trajetórias mais realistas devem ser usadas no caso de baixas velocidades do átomo, onde o efeito da interação entre o átomo e a superfície é mais sentido.

Devemos salientar que o estudo teórico da interação átomo-superfície é relativamente recente, havendo muito a ser compreendido. Em particular, é interessante o estudo da transferência de energia, a partir do qual determinamos o espectro de excitações da superfície. Outro ponto interessante é a possibilidade de combinar os Modelos de Banda Larga e Banda Lorentziana, para descrevermos estruturas eletrônicas mais realistas.

Apêndice I

As equações de evolução dos operadores estatísticos e o número de ocupação atômico

Neste apêndice, encontraremos o número de ocupação atômico, $\langle \hat{n}_a(t) \rangle$, a partir dos operadores de criação e destruição dos estados eletrônicos, \hat{c}_k^+ , \hat{c}_a^+ e $\{\hat{c}_k\}$, \hat{c}_a . Para isso, trabalharemos na descrição de Heisenberg, na qual os operadores mudam no tempo, enquanto o estado fica inalterado.

Vamos inicialmente reescrever a equação (1.11):

$$\langle \hat{n}_a(t) \rangle = \langle \hat{c}_{aH}^+(t) \hat{c}_{aH}(t) \rangle \quad (I.1)$$

Precisamos, portanto, encontrar as equações de evolução temporal de \hat{c}_a^+ e \hat{c}_a . Sabemos da Mecânica Quântica que, na descrição de Schrodinger, o estado do sistema pode ser escrito [25]:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (I.2)$$

onde $\hat{U}(t, t_0)$ é o chamado operador de evolução temporal. Para simplificar a notação, usaremos $\hat{U}(t)$ no lugar de $\hat{U}(t, t_0)$. Quando mudamos para a descrição de Heisenberg, os operadores mudam para:

$$\hat{O}_H = \hat{U}^+(t) \hat{O}_S \hat{U}(t)$$

Em particular:

$$\hat{c}_{aH} = \hat{U}^+(t) \hat{c}_{aS} \hat{U}(t) \quad (I.2a)$$

$$\hat{c}_{aH}^+ = \hat{U}^+(t) \hat{c}_{aS}^+ \hat{U}(t) \quad (I.2b)$$

Com $\hat{U}(t)$ obedecendo à equação:

$$\frac{d\hat{U}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \hat{U}(t) \quad (I.3)$$

Em nosso caso, $\hat{H}(t)$ é aquele da equação (1.9). Derivando a equação (I.2a) em relação ao tempo, obtemos (lembrando que \hat{c}_{aS} é independente de t):

$$\frac{d \hat{c}_{aH}(t)}{dt} = \frac{d \hat{U}(t)}{dt} \hat{c}_{aS} \hat{U}(t) + \hat{U}^+(t) \hat{c}_{aS} \frac{d \hat{U}(t)}{dt}$$

Substituindo (I.3) na equação acima, vem:

$$\frac{d \hat{c}_{aH}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}(t), \hat{c}_{aH}(t)] \quad (I.4)$$

onde $[,]$ é o comutador usual da Mecânica Quântica. Temos que calcular, portanto, tal comutador; as seguintes relações são necessárias [9]:

$$\{\hat{c}_{aH}(t), \hat{c}_{aH}(t)\} = 0 \quad \{\hat{c}_{aH}^+(t), \hat{c}_{aH}(t)\} = 1$$

$$\{\hat{c}_{kH}(t), \hat{c}_{aH}(t)\} = 0 \quad \{\hat{c}_{kH}^+(t), \hat{c}_{aH}(t)\} = 0$$

Assim, substituindo (1.9) em (I.4), chegamos a:

$$i\hbar \frac{d \hat{c}_a(t)}{dt} = \varepsilon_a(t) \hat{c}_a(t) + \sum_k V_{ak}(t) \hat{c}_k(t) \quad (I.5)$$

Analogamente:

$$i\hbar \frac{d \hat{c}_k(t)}{dt} = \varepsilon_k(t) \hat{c}_k(t) + V_{ka}(t) \hat{c}_a(t) \quad (I.6)$$

As equações (I.5) e (I.6) formam um sistema de equações diferenciais para os operadores \hat{c}_k e \hat{c}_a , sendo as condições iniciais:

$$\langle \hat{c}_a^+(t_0) \hat{c}_a(t_0) \rangle = n_a^0 \quad (I.7a)$$

$$\langle \hat{c}_k^+(t_0) \hat{c}_k(t_0) \rangle = n_k^0 \quad (I.7b)$$

Se substituirmos em (I.6) a transformação:

$$\hat{c}_k(t) = \hat{A}_k(t) \cdot e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}}$$

Obteremos:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d \hat{A}_k(t)}{dt} &= V_{ka}(t) \hat{c}_a(t) \\ \Rightarrow \hat{A}_k(t) &= \hat{A}_k(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_{ka}(t') \hat{c}_a(t') e^{\frac{i\varepsilon_k t'}{\hbar}} dt' \end{aligned} \quad (I.8)$$

Substituindo a equação (I.8) em (I.5) e supondo $V_{ak}(t) = V_k \cdot u(t)$ [1], teremos:

$$i\hbar \frac{d \hat{c}_a(t)}{dt} = \varepsilon_a(t) \hat{c}_a(t) + \sum_k V_{ak}(t) \hat{c}_k(t_0) e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}} - \frac{i}{\hbar} \sum_k |V_k|^2 u(t) \int_0^t dt' \cdot u^*(t') \hat{c}_a(t') e^{\frac{i\varepsilon_k(t'-t)}{\hbar}} \quad (I.9)$$

Em termos da *função largura de nível*, definida pela equação (1.23):

$$i\hbar \frac{d \hat{c}_a(t)}{dt} = \varepsilon_a(t) \hat{c}_a(t) + \sum_k V_k \cdot u(t) \hat{c}_k(t_0) e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}} - \frac{i}{\hbar} u(t) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \int_0^t dt' \cdot u^*(t') \hat{c}_a(t') \Delta(\varepsilon) e^{\frac{i\varepsilon(t'-t)}{\hbar}} \quad (I.10)$$

Temos, portanto, que resolver (I.10) para as diferentes formas propostas para $\Delta(\varepsilon)$.

I.1- Modelo de Banda Larga

Para o modelo de banda larga, a *função largura de nível* é dada pela equação :

$$\Delta(\varepsilon) = \Delta_0$$

que substituída em (I.10) resulta, após algum algebrismo:

$$i\hbar \frac{d \hat{c}_a(t)}{dt} = \varepsilon_a(t) \hat{c}_a(t) + \sum_k V_k \cdot u(t) \hat{c}_k(t_0) e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}} - i \cdot |u(t)|^2 \Delta_0 \hat{c}_a(t)$$

Para resolvermos a equação acima, vamos propor a transformação:

$$\hat{c}_a(t) = \hat{A} \cdot e^{\int_{t_0}^t f(t') dt'} \quad (I.11)$$

onde $f(t) = \frac{\varepsilon_a(t)}{i\hbar} - \frac{\Delta_0 |u(t)|^2}{\hbar}$. Teremos:

$$\begin{aligned} \frac{d \hat{A}(t)}{dt} &= \frac{u(t)}{i\hbar} e^{-\int_{t_0}^t f(t') dt'} \cdot \sum_k V_k \cdot \hat{c}_k(t_0) e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}} \\ \Rightarrow \hat{A}(t) &= \hat{A}(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_k V_k \hat{c}_k(t_0) \cdot \int_{t_0}^t dt' u(t') e^{-\frac{i\varepsilon_k t'}{\hbar}} e^{-\int_{t_0}^{t'} f(t'') dt''} \end{aligned}$$

Substituindo a equação acima em (I.11), obteremos:

$$\hat{c}_a(t) = \hat{c}_a(t_0) e^{\int_{t_0}^t \epsilon(t') dt'} + \frac{1}{i\hbar} \sum_k V_k \hat{c}_k(t_0) \cdot \int_{t_0}^t dt' u(t') e^{-\frac{i\epsilon_k t'}{\hbar}} e^{\int_{t'}^t \epsilon(t'') dt''} \quad (I.12)$$

Queremos calcular $\langle n_a(t) \rangle$, isto é, $\langle \hat{c}_a^\dagger(t) \hat{c}_a(t) \rangle$. A média é tomada sobre o estado inicial do sistema que, no caso de espalhamento, é auto-estado do sistema não interagente. Nesse caso teremos:

$$\langle c_a^\dagger(t) c_k(t) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle c_k^\dagger(t) c_k(t) \rangle = \delta_{kk} \theta(\epsilon_F - \epsilon_k)$$

No caso de sputtering, as condições acima não são válidas. Aparece então um termo de interferência, que na maioria dos casos pode ser negligenciado [3]. No que segue, trataremos apenas o caso de espalhamento. Da equação (I.12) vem:

$$\langle n_a(t) \rangle = \langle n_a(t_0) \rangle e^{\int_{t_0}^t -\frac{2\Delta_0}{\hbar} |u(t')|^2 dt'} + \frac{1}{\hbar^2} \sum_k |V_k|^2 n_k^0 \left| \int_{t_0}^t dt' u(t') e^{-\frac{i\epsilon_k t'}{\hbar}} \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t \epsilon_a(t'') dt'' - \int_{t'}^t \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t''') dt''' \right|^2$$

Substituindo o somatório acima por uma integral em ϵ , e lembrando que $t_0 = -\infty$, teremos finalmente [3]:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(-\infty) \rangle e^{-2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t) dt} + \frac{\Delta_0}{\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{\int_{-\infty}^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(t'') dt''} u(t') e^{-\frac{i\epsilon t'}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \epsilon_a(t'') dt''} \right|^2 \quad (I.13)$$

Rederivamos, deste modo, o resultado derivado no capítulo II, equação (2.7). No caso de sputtering, aparece um termo de interferência, como já havíamos mencionado; neste último caso, reobtem-se a equação (2.8).

I.2 - Modelo de Dois Níveis

Aqui a função largura de nível é dada por:

$$\Delta(\epsilon) = \Delta_0 \delta(\epsilon - \epsilon_d)$$

onde Δ_0 e ε_d são constantes. Substituindo esta equação em (I.10), chegaremos a:

$$i\hbar \frac{d \hat{c}_a(t)}{dt} = \varepsilon_a(t) \hat{c}_a(t) + \sum_k V_k \cdot u(t) \hat{c}_k(t_0) e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}} - \frac{i}{\hbar} u(t) \Delta_0 \int_0^t dt' \cdot u^*(t') \hat{c}_a(t') e^{\frac{i\varepsilon_d(t'-t)}{\hbar}}$$

Propondo a transformação;

$$\hat{c}_a(t) = \hat{b}_a(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_a(t') dt'}$$

É fácil obter:

$$i\hbar \frac{d \hat{b}_a(t)}{dt} = \sum_k V_k \cdot u(t) \hat{c}_k(t_0) e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_a(t') dt'} - \frac{i}{\hbar} u(t) \Delta_0 \int_0^t dt' \cdot u^*(t') \hat{b}_a(t') e^{\frac{i\varepsilon_d(t'-t)}{\hbar} - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t'} \varepsilon_a(t'') dt''} \quad (I.14)$$

Derivando a equação acima em relação ao tempo, isolando nesta equação o termo

$\sum_k V_k \cdot u(t) \hat{c}_k(t_0) e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_a(t') dt'}$ e substituindo na equação resultante, encontraremos após algum algebrismo:

$$\frac{d^2 \hat{b}_a(t)}{dt^2} - \left(\frac{\dot{u}(t)}{u(t)} + \frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon_d)}{\hbar} \right) \frac{d \hat{b}_a(t)}{dt} + \frac{\Delta_0}{\hbar^2} u^2(t) \hat{b}_a(t) = 0 \quad (I.15)$$

Rederivamos, portanto, a equação (1.28). A diferença aqui é que (I.15) é uma equação para o operador $\hat{b}_a(t)$, não para os coeficientes $b_a^\lambda(t)$.

Todo o procedimento desta sub-seção pode ser aplicado para o *Modelo de Banda Lorentziana*; a única diferença é que a equação resultante é não homogênea (equação (1.27)).

Apêndice II

O Número de Ocupação Atômico no Modelo de Banda Larga - Sputtering

No capítulo II, encontramos os coeficientes $b_a^\lambda(t)$ dentro do modelo de Banda larga (equação 2.3). Ao substituírmos esta equação na equação para $\langle n_a(t) \rangle$ (equação (1.20)), aparecerão os seguintes termos:

$$I_1 = \sum_{\lambda} n_{\lambda} |B_a^{\lambda}|^2 e^{-2 \int_0^t \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(\tau) d\tau} \quad (\text{II.1a})$$

$$I_2 = 2 \text{Re} \left(\frac{i}{\hbar} \sum_{\lambda, k} n_{\lambda} B_a^{\lambda} B_k^{\lambda*} e^{-\int_0^t \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(\tau) d\tau} \int_0^t dt' V_k u(t') e^{\int_0^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(\tau') d\tau' + \frac{i\varepsilon_k t'}{\hbar} - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \varepsilon_a(\tau) d\tau} \right) \quad (\text{II.1b})$$

$$I_3 = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\lambda, k, q} n_{\lambda} B_k^{\lambda} B_q^{\lambda*} V_k V_q \int_0^t dt' u^*(t') e^{\int_0^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(\tau') d\tau' - \frac{i\varepsilon_k t'}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \varepsilon_a(\tau) d\tau} \int_0^{t'} dt'' u(t'') e^{\int_0^{t''} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(\tau'') d\tau'' + \frac{i\varepsilon_q t''}{\hbar} - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t''} \varepsilon_a(\tau) d\tau} \quad (\text{II.1c})$$

Os termos dentro dos somatórios são:

$$A = \sum_{\lambda} n_{\lambda} |B_a^{\lambda}|^2 = \langle n_a(0) \rangle \quad (\text{II.2a})$$

$$B = \sum_{\lambda, k} n_{\lambda} B_a^{\lambda} B_k^{\lambda*} V_k e^{\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}} \quad (\text{II.2b})$$

$$C = \sum_{\lambda, k, q} n_{\lambda} B_k^{\lambda} B_q^{\lambda*} V_k V_q e^{\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar} + \frac{i\varepsilon_q t}{\hbar}} \quad (\text{II.2c})$$

Calcularemos a seguir A , B e C . Para isso, escreveremos de modo geral (lembrando que $n_{\lambda} = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\lambda})$):

$$\sum_{\lambda} n_{\lambda} B_x^{\lambda} B_y^{\lambda*} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \sum_{\lambda} \langle x | \lambda \rangle \langle \lambda | y \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\lambda})$$

É fácil mostrar que:

$$\sum_{\lambda} \mathbf{n}_{\lambda} \mathbf{B}_x^{\lambda} \mathbf{B}_y^{\lambda*} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \langle \mathbf{x} | \text{Im } \mathbf{G}^R | \mathbf{y} \rangle \quad (\text{II.3})$$

onde \mathbf{G}^R é a função de Green retardada:

$$\mathbf{G}^R(z = \varepsilon + i\delta) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{\lambda} \frac{|\lambda\rangle\langle\lambda|}{\varepsilon + i\delta - \varepsilon_{\lambda}} \quad (\text{II.4})$$

e

$$\langle \mathbf{x} | \text{Im } \mathbf{G}^R | \mathbf{y} \rangle = \frac{1}{2i} [\langle \mathbf{x} | \mathbf{G}^R(z) | \mathbf{y} \rangle - \langle \mathbf{x} | \mathbf{G}^R(z^*) | \mathbf{y} \rangle]$$

Sabemos que \mathbf{G}^R obedece à equação [26]:

$$\mathbf{G}^R(z - \mathbf{H}) = \mathbf{I} \quad (\text{II.5})$$

onde: \mathbf{H} é o operador Hamiltoniano do sistema;

\mathbf{I} é o operador Identidade.

Usando o fato que $|\mathbf{a}\rangle$ e $\{|\mathbf{k}\rangle\}$ formam uma base ortonormal completa, isto é:

$$\sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}| + |\mathbf{a}\rangle\langle\mathbf{a}| = \mathbf{I}$$

Teremos:

$$\langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R(z - \mathbf{H}) | \mathbf{k} \rangle = 0$$

$$\Rightarrow z \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{k} \rangle - V_{\mathbf{k}}^* \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle - \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{k} \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{k} \rangle = \frac{V_{\mathbf{k}}^* \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \quad (\text{II.6a})$$

$$\langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R(z - \mathbf{H}) | \mathbf{a} \rangle = 1$$

$$\Rightarrow z \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{k} \rangle - \varepsilon_{\mathbf{a}} \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle = 1$$

$$\Rightarrow \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle = \left[z - \varepsilon_a - \sum_k \frac{|V_k|^2}{z - \varepsilon_k} \right]^{-1} \quad (\text{II.6b})$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | \mathbf{G}^R(z - \mathbf{H}) | \mathbf{q} \rangle &= \delta_{\mathbf{kq}} \\ \Rightarrow z \langle \mathbf{k} | \mathbf{G}^R | \mathbf{q} \rangle - V_k \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{q} \rangle - \varepsilon_k \langle \mathbf{k} | \mathbf{G}^R | \mathbf{q} \rangle &= \delta_{\mathbf{kq}} \\ \Rightarrow \langle \mathbf{k} | \mathbf{G}^R | \mathbf{q} \rangle &= \frac{\delta_{\mathbf{kq}}}{z - \varepsilon_k} + \frac{V_k}{z - \varepsilon_k} \frac{V_q^*}{z - \varepsilon_q} \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.6c})$$

Em (II.6b), aparece uma função de z , conhecida como *auto-energia própria*:

$$\Sigma(z) = \sum_k \frac{|V_k|^2}{z - \varepsilon_k} \quad (\text{II.7})$$

que pode ser transformada:

$$\begin{aligned} \Sigma(z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{z - \varepsilon} \left(\sum_k |V_k|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \right) \\ \Rightarrow \Sigma(z) &= \frac{\Delta_0}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{z - \varepsilon} \end{aligned}$$

Fazendo finalmente a continuação analítica da integral em ε , obteremos:

$$\Sigma(z) = -i \cdot \Delta_0 \operatorname{sgn}(\operatorname{Im}(z)) \quad (\text{II.8})$$

onde $\operatorname{sgn}(\mathbf{x})$ é a função sinal de \mathbf{x} .

A equação (II.6b) pode ser então reescrita:

$$\langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle = \left[z - \varepsilon_a + i\Delta_0 \operatorname{sgn}(\operatorname{Im}(z)) \right]^{-1} \quad (\text{II.9})$$

Podemos agora resolver a equação (II.2a), substituindo nesta a equação (II.3) e usando (II.9):

$$\langle n_a(0) \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \operatorname{Im} \left(\frac{1}{z - \varepsilon_a + i\Delta_0 \operatorname{sgn}(\operatorname{Im}(z))} \right)$$

$$\Rightarrow \langle \mathbf{n}_a(0) \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \frac{\Delta_0}{(\varepsilon - \varepsilon_a)^2 + \Delta_0} \quad (\text{II.10})$$

Já a equação (II.2b) ficará:

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{V}_{\mathbf{k}} e^{\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \langle \mathbf{a} | \text{Im } \mathbf{G}^R | \mathbf{k} \rangle$$

Usando (II.6a), teremos:

$$\mathbf{B} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \frac{\theta(\varepsilon_F - \varepsilon)}{2\pi i} \left[\langle \mathbf{a} | (\mathbf{G}^R)^* | \mathbf{a} \rangle \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 e^{\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar}}}{z^* - \varepsilon_{\mathbf{k}}} - \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 e^{\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar}}}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right]$$

É fácil mostrar (o desenvolvimento é idêntico ao que levou à equação (II.8)), supondo $\text{sgn}(\text{Im}(z)) > 0$, que:

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{|\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 e^{\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar}}}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}} = -2i\Delta_0 \cdot \theta\left(\frac{t'}{\hbar}\right) e^{\frac{ie \cdot t'}{\hbar}} \quad (\text{II.11a})$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{|\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 e^{\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar}}}{z^* - \varepsilon_{\mathbf{k}}} = 2i\Delta_0 \cdot \theta\left(-\frac{t'}{\hbar}\right) e^{-\frac{ie \cdot t'}{\hbar}} \quad (\text{II.11b})$$

Como $t' > 0$ (ver equação (II.1b)), teremos:

$$\mathbf{B} = \frac{\Delta_0}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \theta\left(\frac{t'}{\hbar}\right) e^{\frac{ie \cdot t'}{\hbar}} (\varepsilon - \varepsilon_a + i\Delta_0)^{-1} \quad (\text{II.12})$$

Substituindo a equação acima em (II.1b), chegamos a [12]:

$$\mathbf{I}_2 = \frac{2\Delta_0}{\pi\hbar} \mathbf{f}(0) \cdot \text{Re} \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon [\Delta_0 - i(\varepsilon - \varepsilon_a)]^{-1} \int_0^{t'} dt' f^*(t') e^{\frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} [\varepsilon - \varepsilon_a(\tau)] d\tau} \right) \quad (\text{II.13})$$

onde $\mathbf{f}(t') = \mathbf{u}(t') e^{-\int_0^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(\tau) d\tau}$.

Resta-nos agora calcular \mathbf{C} e, conseqüentemente, \mathbf{I}_3 . Substituindo (II.3) em (II.1c), temos:

$$\mathbf{C} = -\frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \mathbf{V}_{\mathbf{k}}^* \mathbf{V}_{\mathbf{q}} e^{-\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar} + \frac{i\varepsilon_{\mathbf{q}} t''}{\hbar}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \langle \mathbf{k} | \text{Im } \mathbf{G}^R | \mathbf{q} \rangle$$

Substituindo (II.6c) na equação acima:

$$C = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{\pi} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \sum_k |V_k|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) e^{-\frac{i\varepsilon_k(t'-t'')}{\hbar}} - D \quad (\text{II.14})$$

onde:

$$D = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \sum_{k,q} V_k^* V_q e^{-\frac{i\varepsilon_k t'}{\hbar} + \frac{i\varepsilon_q t''}{\hbar}} \left[\frac{V_k V_q^*}{(z - \varepsilon_k)(z - \varepsilon_q)} \langle a | G^R | a \rangle - \frac{V_k V_q^*}{(z^* - \varepsilon_k)(z^* - \varepsilon_q)} \langle a | G^{R*} | a \rangle \right]$$

Substituindo (II.11a) e (II.11b) na equação acima, obteremos:

$$D = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \left[\langle a | G^R | a \rangle \left(-4\Delta_0^2 e^{-\frac{i\varepsilon(t'-t'')}{\hbar}} \cdot \theta\left(-\frac{t'}{\hbar}\right) \theta\left(\frac{t''}{\hbar}\right) \right) - \langle a | G^{R*} | a \rangle \left(-4\Delta_0^2 e^{\frac{i\varepsilon(t'-t'')}{\hbar}} \cdot \theta\left(\frac{t'}{\hbar}\right) \theta\left(-\frac{t''}{\hbar}\right) \right) \right]$$

Vemos na equação (II.1c) que $t' > 0$ e $t'' > 0$; como consequência, a contribuição de D na equação (II.1c) é nula. Por causa disso, apenas o primeiro termo no lado direito de (II.14) aparecerá e chegaremos a:

$$I_3 = \frac{\Delta_0}{\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left| \int_0^t dt' u(t') e^{-\int_0^{t'} \frac{\Delta_0}{\hbar} u^2(\tau) d\tau - \frac{i\varepsilon \cdot t'}{\hbar} + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \varepsilon_s(\tau) d\tau} \right|^2 \quad (\text{II.15})$$

Apêndice III

Simplificação do Modelo de Banda Lorenziana no caso de Sputtering

Neste apêndice, derivaremos as equações (4.12a-f), que aparecem no capítulo IV. O método que utilizaremos é o mesmo do **Apêndice II**. Para calcularmos os somatórios que aparecem na equação (4.11), precisaremos de equação (II.3):

$$\sum_{\lambda} n_{\lambda} \mathbf{B}_x^{\lambda} \mathbf{B}_y^{\lambda*} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \langle \mathbf{x} | \text{Im } \mathbf{G}^R | \mathbf{y} \rangle$$

As equações (II.6a-c) também permanecem válidas. Vamos reescrevê-las:

$$\langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{k} \rangle = \frac{\mathbf{V}_k^* \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle}{z - \varepsilon_k}$$

$$\langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle = \left[z - \varepsilon_a - \sum_k \frac{|\mathbf{V}_k|^2}{z - \varepsilon_k} \right]^{-1}$$

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{G}^R | \mathbf{q} \rangle = \frac{\delta_{kq}}{z - \varepsilon_k} + \frac{\mathbf{V}_k}{z - \varepsilon_k} \frac{\mathbf{V}_q^*}{z - \varepsilon_q} \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle$$

A diferença entre os modelos está na *auto-energia própria*, que calcularemos a seguir:

$$\begin{aligned} \Sigma(z) &= \sum_k \frac{|\mathbf{V}_k|^2}{z - \varepsilon_k} \\ \Rightarrow \Sigma(z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{z - \varepsilon} \frac{\mathbf{V}_d^2 \Gamma}{\pi [(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + \Gamma^2]} \end{aligned}$$

Para resolvermos a integral acima, faremos sua continuação analítica no plano complexo. Fechando no plano superior onde há apenas um pólo, em $z' = \varepsilon_d - i\Gamma$, teremos:

$$\Sigma(z) = \frac{\mathbf{V}_d^2}{z - \varepsilon_d + i\Gamma} \quad (\text{III.1})$$

Conseqüentemente:

$$\mathbf{G}_{aa} = \langle \mathbf{a} | \mathbf{G}^R | \mathbf{a} \rangle = \left[z - \varepsilon_a - \frac{V_d^2}{z - \varepsilon_d + i\Gamma} \right]^{-1} \quad (\text{III.2})$$

A equação (4.12a) vem diretamente da substituição de (II.3) no primeiro termo de (4.11). Para mostrarmos que a equação (4.12b) é válida, temos que calcular:

$$\mathbf{B}' = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \mathbf{V}_{\mathbf{k}}' \mathbf{V}_{\mathbf{q}} \sum_{\lambda} \mathbf{n}_{\lambda} \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{\lambda} \mathbf{B}_{\mathbf{q}}^{\lambda*} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \mathbf{V}_{\mathbf{k}}' \mathbf{V}_{\mathbf{q}} \text{Im}(\mathbf{G}_{\mathbf{kq}}) \quad (\text{III.3})$$

Substituindo (II.6c) na equação acima:

$$\mathbf{B}' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left\{ \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) - \frac{1}{2\pi i} \left[\Sigma(\varepsilon) \mathbf{G}_{aa} - \Sigma^*(\varepsilon) \mathbf{G}_{aa}^* \right] \right\}$$

Usando a equação (III.1), teremos finalmente:

$$\mathbf{B}' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left\{ \frac{V_d^2}{\pi [(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + \Gamma^2]} - \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\mathbf{G}_{aa} \left(\frac{V_d^2}{\varepsilon - \varepsilon_d + i\Gamma} \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{III.4})$$

Vê-se facilmente, a partir da relação acima, que a equação (4.12b) é correta. No caso do termo C, temos que calcular:

$$\mathbf{C}' = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \mathbf{V}_{\mathbf{k}}' \mathbf{V}_{\mathbf{q}} (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon_{\mathbf{q}}) e^{-i\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar}} e^{i\frac{\varepsilon_{\mathbf{q}} t''}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{Im}(\mathbf{G}_{\mathbf{kq}}) \quad (\text{III.5})$$

Precisamos de:

$$\mathbf{S}_1 = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}} (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_{\mathbf{k}}) e^{-i\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar}}$$

Ao transformarmos o somatório em \mathbf{k} em uma integral na variável complexa z' (do mesmo modo como fizemos para $\Sigma(z)$), teremos que fechar o contorno de integração no plano inferior, por causa do termo $e^{-i\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar}}$. Nesse caso, apenas o pólo em $z' = \varepsilon_d - i\Gamma$ entrará no cálculo do resíduo. Entretanto, o termo $\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_{\mathbf{k}} \rightarrow \varepsilon_d - i\Gamma - z'$ é nulo neste ponto. Como consequência, $\mathbf{S}_1 = 0$.

De modo idêntico, pode-se mostrar que:

$$S_2 = \sum_k \frac{|V_k|^2}{z - \varepsilon_k} (\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon_k) e^{+i\frac{\varepsilon_k t''}{\hbar}} = 0$$

Com estes resultados obtemos finalmente:

$$\begin{aligned} C' &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \sum_k |V_k|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) (\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon_k) (\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon_k) e^{i\frac{\varepsilon_k (t'' - t')}{\hbar}} \\ &\Rightarrow C' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon ((\varepsilon_d - \varepsilon)^2 + \Gamma^2) e^{i\frac{\varepsilon (t'' - t')}{\hbar}} \sum_k |V_k|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \\ C' &= \frac{V_d^2 \Gamma}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon e^{i\frac{\varepsilon (t'' - t')}{\hbar}} \end{aligned} \quad (III.6)$$

Substituindo este resultado na equação para C , que aparece abaixo de (4.11), chega-se facilmente à equação (4.12c). A equação (4.12d) vem diretamente da substituição de (II.3), (II.6a) e (III.1) na equação para D . Para encontrarmos a equação para E , precisamos calcular:

$$\begin{aligned} S_3 &= G_{aa} \sum_k \frac{|V_k|^2}{z - \varepsilon_k} (\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon_k) e^{i\frac{\varepsilon_k t'}{\hbar}} \\ \Rightarrow S_3 &= G_{aa} \frac{V_d^2 \cdot \Gamma}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon' \frac{\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon'}{\varepsilon - \varepsilon'} \frac{e^{i\frac{\varepsilon t'}{\hbar}}}{(\varepsilon' - \varepsilon_d + i\Gamma)(\varepsilon' - \varepsilon_d - i\Gamma)} \end{aligned}$$

Fazendo a continuação analítica da integral anterior no plano complexo e fechando o contorno no plano superior:

$$S_3 = 2i V_d^2 \Gamma G_{aa} \frac{e^{i\frac{\varepsilon t'}{\hbar}}}{\varepsilon - \varepsilon_d + i\Gamma} \quad (III.7)$$

Substituindo a equação acima na equação para E que segue (4.11), e usando o fato que $S_2 = 0$, obtém-se facilmente a equação (4.12e).

Finalmente, encontraremos a equação para F . Teremos que calcular:

$$F' = -\frac{1}{\pi} \sum_{k,q} V_q V_k^* (\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon_q) e^{i\frac{\varepsilon_q t'}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{Im } G_{kq} \quad (III.8)$$

Lembrando que $S_2 = 0$:

$$\mathbf{F}' = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left\{ -\pi \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{V}_{\mathbf{k}}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_d + i\Gamma - \varepsilon_{\mathbf{k}}) e^{i\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} t'}{\hbar}} + \frac{1}{2i} \mathbf{S}_3 \Sigma(\varepsilon) \right\}$$

Usando as equações (III.1) e (III.7):

$$\mathbf{F}' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left\{ \frac{\mathbf{V}_d^2 \Gamma}{\pi} \frac{e^{i\frac{\varepsilon t'}{\hbar}}}{(\varepsilon_d - i\Gamma - \varepsilon)} - \frac{1}{\pi} \mathbf{G}_{aa} \mathbf{V}_d^4 \Gamma \frac{e^{i\frac{\varepsilon t'}{\hbar}}}{(\varepsilon - \varepsilon_d + i\Gamma)^2} \right\} \quad (\text{III.9})$$

Substituindo a equação anterior na equação para \mathbf{F} , encontramos facilmente (4.12f).

Apêndice IV

Cálculo Numérico no Modelo de Dois Níveis

Neste Apêndice, encontraremos uma equação adequada, do ponto de vista numérico, para o cálculo do número de ocupação atômico dentro do modelo de Dois Níveis.

Trataremos inicialmente o problema de sputtering. Reescrevendo a equação (3.16), agora com $\mathbf{n}_1 = 1$ e $\mathbf{n}_2 = 0$, temos:

$$\langle \mathbf{n}_a(\infty) \rangle = \frac{\pi y_0}{2 \operatorname{sen}(v\pi)} \left| \sqrt{\mathbf{n}_a^0} \cdot \mathbf{J}_{v-1}(y_0) + i \sqrt{\mathbf{n}_d^0} \cdot \mathbf{J}_v(y_0) \right|^2 \quad (\text{IV.1})$$

onde

$$v = \frac{1}{2} + iq = \frac{1}{2} - \frac{i \Delta \varepsilon}{2 \hbar \gamma v_{\perp}}$$

$$y_0 = \frac{V_d}{\hbar \gamma v_{\perp}}$$

$$\mathbf{n}_a^0 = \frac{\Delta - \Delta \varepsilon}{2\Delta}$$

$$\mathbf{n}_d^0 = \frac{\Delta + \Delta \varepsilon}{2\Delta}$$

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_d$$

Usando a relação (3.13c) e notando que $v^* - 1 = -v$, podemos reescrever (IV.1) da seguinte forma:

$$\langle \mathbf{n}_a(\infty) \rangle = \mathbf{n}_a^0 + \frac{\pi y_0}{2 \cosh(\pi q)} \left[(1 - 2\mathbf{n}_a^0) \mathbf{J}_{1/2+iq}(y_0) \mathbf{J}_{1/2-iq}(y_0) + 2\sqrt{\mathbf{n}_a^0(1 - \mathbf{n}_a^0)} \operatorname{Im}(\mathbf{J}_{1/2-iq}(y_0) \mathbf{J}_{-1/2+iq}(y_0)) \right] \quad (\text{IV.2})$$

Para simplificarmos a equação acima, usaremos a seguinte relação [27]:

$$\mathbf{J}_\mu(\mathbf{z})\mathbf{J}_\nu(\mathbf{z}) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \mathbf{J}_{\mu+\nu}(2\mathbf{z} \cos \theta) \cos[(\mu - \nu)\theta] d\theta \quad (\text{IV.3})$$

De onde se vê facilmente que:

$$\mathbf{J}_{1/2+iq}(y_0)\mathbf{J}_{1/2-iq}(y_0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \mathbf{J}_1(2y_0 \cos \theta) \cdot e^{-2q\theta} d\theta$$

$$\mathbf{Im}(\mathbf{J}_{1/2-iq}(y_0)\mathbf{J}_{-1/2+iq}(y_0)) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \mathbf{J}_0(2y_0 \cos \theta) \cdot e^{-2q\theta} \sin \theta d\theta$$

Substituindo as equações acima em (IV.2), obtemos finalmente:

$$\langle \mathbf{n}_s(\infty) \rangle = \mathbf{n}_s^0 + (1 - 2\mathbf{n}_s^0) \frac{y_0}{2} \mathbf{I}_1(\mathbf{q}, y_0) - 2\sqrt{\mathbf{n}_s^0 \cdot (1 - \mathbf{n}_s^0)} \frac{y_0}{2} \mathbf{I}_0(\mathbf{q}, y_0) \quad (\text{IV.5})$$

onde:

$$\mathbf{I}_1(\mathbf{q}, y_0) = \frac{1}{\cosh(\pi\mathbf{q})} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \mathbf{J}_1(2y_0 \cos \theta) \cdot e^{-2q\theta} d\theta$$

$$\mathbf{I}_0(\mathbf{q}, y_0) = \frac{1}{\cosh(\pi\mathbf{q})} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \mathbf{J}_0(2y_0 \cos \theta) \cdot e^{-2q\theta} \sin \theta d\theta$$

O problema de encontrar $\langle \mathbf{n}_s(\infty) \rangle$ passa a ser, portanto, a determinação das integrais $\mathbf{I}_1(\mathbf{q}, y_0)$ e $\mathbf{I}_0(\mathbf{q}, y_0)$. Estas integrais envolvem funções de Bessel de ordem 0 e 1, que são muito mais simples que aquelas de ordem complexa.

Para encontrarmos numericamente as funções $\mathbf{I}_1(\mathbf{q}, y_0)$ e $\mathbf{I}_0(\mathbf{q}, y_0)$, vamos utilizar a expansão das funções de Bessel em série de potências [18]:

$$\mathbf{J}_n(\mathbf{z}) = \left(\frac{\mathbf{z}}{2}\right)^n \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! (m+n)!} \left(\frac{\mathbf{z}}{2}\right)^{2m} \quad (\text{IV.6})$$

Como consequência vem:

$$\mathbf{I}_1(\mathbf{q}, y_0) = \frac{1}{\cosh(\pi\mathbf{q})} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! (1+m)!} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (y_0 \cos \theta)^{1+2m} \cdot e^{-2q\theta} d\theta \quad (\text{IV.7})$$

$$\mathbf{I}_0(\mathbf{q}, y_0) = \frac{1}{\cosh(\pi\mathbf{q})} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(m!)^2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (y_0 \cos \theta)^{2m} \cdot e^{-2q\theta} \sin \theta d\theta \quad (\text{IV.8})$$

Usando as relações [28]:

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} e^{ax} \cos^n x \, dx = \frac{n(n-1)}{a^2 + n^2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} e^{ax} \cos^{n-2} x \, dx$$

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} e^{ax} \cos^n(x) \operatorname{sen}(x) dx = \frac{1}{a^2 + (n+1)^2} \left[-a \int_{-\pi/2}^{\pi/2} e^{ax} \cos^{n-1} x \, dx + (n^2 - 1) \int_{-\pi/2}^{\pi/2} e^{ax} \cos^{n-2}(x) \operatorname{sen}(x) dx \right]$$

Após alguns cálculos diretos, conseguimos:

$$I_1(q, y_0) = \frac{2y_0}{1 + 4q^2} \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m 2^m}{(m+1)!} y_0^{2m} \prod_{j=1}^m \frac{(1+2j)}{4q^2 + (1+2j)^2} \right) \quad (\text{IV.9})$$

$$I_0(q, y_0) = \frac{1}{\cosh(\pi q)} \left(-\frac{4q \cdot \cosh(\pi q)}{1 + 4q^2} + \sum_{m=1}^{\infty} B(m) \right) \quad (\text{IV.10})$$

onde:

$$B(m) = C(m) - \frac{(4m^2 - 1) \cdot y_0^2}{4q^2 + (1 + 2m)^2} \frac{B(m-1)}{m^2}$$

$$C(m) = -\frac{y_0^2}{m^2} \frac{(2m-1)(2m-2)}{4q^2 + (2m-1)^2} C(m-1)$$

$$B(0) = -\frac{4q \cdot \cosh(\pi q)}{1 + 4q^2}$$

$$C(1) = \frac{y_0^2}{9 + 4q^2} B(0)$$

As equações (IV.5), (IV.9) e (IV.10) permitem-nos determinar $\langle n_a(\infty) \rangle$, bastando para isso resolvermos numericamente as séries que aparecem nestas duas últimas. Este foi o método utilizado na seção (3.4) do capítulo III.

Procedimento idêntico ao que acabamos de desenvolver pode ser aplicado ao problema de espalhamento. A equação para $\langle n_a(\infty) \rangle$ neste problema é a equação (3.26). Vamos supor que a ocupação inicial do estado atômico, $\langle n_a(-\infty) \rangle$, seja 1, enquanto o estado $|d\rangle$ começa desocupado. A equação (3.26) ficará então:

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \left| \frac{2^v}{\Gamma(1-v)} D_+^a \right|^2$$

Substituindo as equações (3.24b) e (3.13c) na equação acima, obtemos após alguns cálculos diretos:

$$\langle n_s(\infty) \rangle = 1 - \frac{\pi y_0}{\cosh(\pi q)} J_\nu(y_0) J_{1-\nu}(y_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\pi y_0}{\cosh(\pi q)} J_\nu(y_0) J_{1-\nu}(y_0) \right)^2 - \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[\left(\frac{\pi y_0}{\cosh(\pi q)} J_\nu(y_0) J_{-\nu}(y_0) \right)^2 \right] \quad (\text{IV.11})$$

Finalmente, usando a equação (IV.3), encontraremos:

$$\langle n_s(\infty) \rangle = 1 - y_0 I_1(q, y_0) + \frac{1}{2} (y_0 I_1(q, y_0))^2 + \frac{1}{2} (y_0 I_0(q, y_0))^2 - \frac{1}{2} (y_0 I_2(q, y_0))^2 \quad (\text{IV.12})$$

onde $I_1(q, y_0)$ e $I_0(q, y_0)$ são dados pelas equações (IV.9) e (IV.10) e:

$$I_2(q, y_0) = \frac{1}{\cosh(\pi q)} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} J_0(2y_0 \cos \theta) \cdot e^{-2q\theta} \cos \theta \, d\theta$$

$$\Rightarrow I_2(q, y_0) = \frac{2}{1+4q^2} \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m 2^m}{m!} y_0^{2m} \prod_{j=1}^m \frac{(1+2j)}{4q^2 + (1+2j)^2} \right) \quad (\text{IV.13})$$

Consegue-se, portanto, determinar $\langle n_s(\infty) \rangle$ através das equações (IV.12), (IV.9), (IV.10) e (IV.13).

Referências

- [1] A. Blandin, A. Nourtier e D. W. Hone, *J. Physique* **37**, 369 (1976).
- [2] R. Brako e D.M. Newns, *Surf. Sci.* **108**, 253 (1981).
- [3] R. Brako e D.M. Newns, *Rep. Prog. Phys.* **52**, 655 (1989).
- [4] D.M. Newns, K. Makoshi, R. Brako e J. van Wunnik, *Physica Scripta* **T6**, 5 (1983).
- [5] N.D. Lang e J.K. Nørskov, *Physica Scripta* **T6**, 15 (1983).
- [6] J.C. Tully, *Phys. Rev. B* **14**, 4324 (1977).
- [7] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [8] A.S. Davydov, *Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company (1965) - seção 116.
- [9] A.L. Fetter e J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill, New York, 1971 - Capítulo I.
- [10] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloe, *Quantum Mechanics*, Wiley Interscience, New York, 1977, vol. I - Capítulo IV.
- [11] Ref. 9, Capítulo III.
- [12] N.D. Lang, *Phys. Rev. B* **27**, 2019 (1983).
- [13] G. Mahan, *Many Particle Physics*, Plenum Press, 1981 - Seção 4.2
- [14] I.S. Gradshteyn e I. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, San Diego CA, 6ª edição - Seção 8.33.
- [15] M Yu, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1325 (1981).
- [16] Ref. 14, equação 3.352.
- [17] Ref. 14, equação 6.224.
- [18] G.N. Watson, *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*, Cambridge University Press, London, 1966 - Seção 3.2.
- [19] Ref. 18, seção 3.12.
- [20] Ref. 14, equação 8.334 (3).
- [21] J.R. Airey, *Philos. Mag.* **19**, 236 (1935).
- [22] Ref. 14, seção 8.23.
- [23] Ref. 18, capítulo VIII.
- [24] E. Butkov, *Mathematical Physics*, Addison Wesley, 1968 - Capítulo 3.
- [25] Ref. 8, seção 31.
- [26] Ref. 8, seção 103.
- [27] Ref. 18, seção 5.43.
- [28] Ref. 14, seção 2.66.