

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física 'Gleb Wataghin'  
Tese de Doutorado

# Modelos Exatamente Solúveis para Processos de Transferência de Carga

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. George Gershon Kleiman - IFGW/UNICAMP  
Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito - LNLS  
Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva - IF/USP  
Prof. Dr. Mario Eusébio Foglio - IFGW/UNICAMP  
Prof. Dr. Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzún - IFGW/UNICAMP

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

P393m

Pepino, Rafael Tristão

Modelos exatamente solúveis para processos de  
transferência de carga / Rafael Tristão Pepino. --  
Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: George G. Kleiman.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1  
2  
3  
4  
5

1. Transferência de carga. 2. Superfícies (Física).  
3. Anderson, Modelos de. I. Kleiman, George G.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física  
"Gleb Wataghin". III. Título.

 UNICAMP	 GRADUAÇÃO	<b>Instituto de Física Gleb Wataghin</b>	C.P. 6165 CEP: 13083-970 Tel. (19) 788-5305 e-mail: secpos@ifi.unicamp.br
--	--	--	--

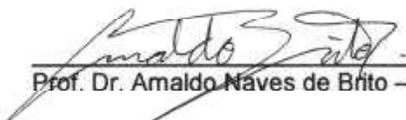
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **RAFAEL TRISTÃO PEPINO – RA 936265** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 12 / 09 / 2002.

**COMISSÃO JULGADORA:**

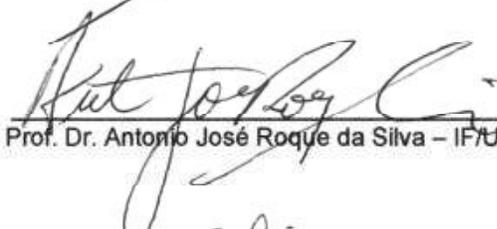


Prof. Dr. George Gershon Kleiman (Orientador do Candidato)

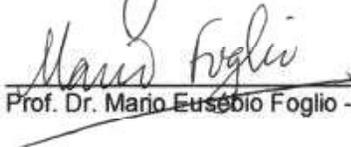
DFA/IFGW/UNICAMP



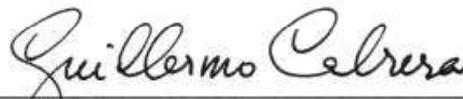
Prof. Dr. Amaldo Naves de Brito – LNLS



Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva – IF/USP



Prof. Dr. Mario Eusebio Foglio – DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzún – DFMC/IFGW/UNICAMP



## **Agradecimento**

Agradeço a todos que colaboraram para a realização deste trabalho, em especial ao prof. Kleiman, à minha família e aos meus amigos.

## **Pensamento ou Sentimento?**

“Os nossos pensamentos são as sombras dos nossos sentimentos, são sempre mais obscuros, mais vazios, mais simples do que estes.”

Nietzsche



## Resumo

Investigamos a transferência de carga no problema do acoplamento dependente do tempo entre um estado localizado e um *continuum*. Utilizamos uma generalização do Hamiltoniano de Newns-Anderson, que possibilita a abordagem simultânea de processos *quasi*-ressonantes e Auger. Obtivemos soluções exatas admitindo transições Auger muito rápidas comparadas à duração do acoplamento Auger, e um modelo de banda *lorentziana*, com largura  $\Gamma$  e centro em  $\varepsilon_c$ , para os processos *quasi*-ressonantes. Investigando a ocupação no estado localizado ao longo do tempo e o espectro de estados ativos do *continuum*, elucidamos os papéis físicos de  $\Gamma$ , de  $\varepsilon_c$ , do potencial de interação *quasi*-ressonante  $V$ , do tempo médio de duração desta interação  $\tau$ , da posição do nível de Fermi  $\varepsilon_F$ , do deslocamento do estado localizado  $\varepsilon_a(t)$  e da intensidade de acoplamento Auger  $\Lambda_0$ . Aplicamos com sucesso a teoria ao entendimento dos experimentos de neutralização de gases nobres espalhados por superfícies sólidas.

## Summary

We investigate charge exchange processes considering the time dependent coupling between a localized state and a *continuum*. We use a generalized Newns-Anderson Hamiltonian, that allows an approach which treats *quasi*-resonant and Auger processes on an equal footing. We obtain exact solutions assuming that the Auger transitions were very fast compared to the Auger coupling duration, and that the band involved in *quasi*-resonant processes was *lorentzian* shaped, with half width  $\Gamma$  and centre at  $\varepsilon_c$ . Investigating the localized state occupation and the spectrum of *continuum* active states as functions of time, we elucidate the roles played by  $\Gamma$ , by  $\varepsilon_c$ , by the *quasi*-resonant interaction potential  $V$ , by the mean time of this interaction  $\tau$ , by the Fermi level  $\varepsilon_F$ , by the localized state energy  $\varepsilon_a(t)$  and by the Auger coupling strength  $\Lambda_0$ . We successfully apply the theory to explain experiments of neutralization of noble gases scattered from solid surfaces.



# Conteúdo

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. Aproximação de Trajetória Clássica . . . . .	2
1.2. Acoplamento Dinâmico entre Estado Localizado e <i>Continuum</i> . . . . .	6
1.2.1. O Problema . . . . .	6
1.2.2. Equações de Evolução . . . . .	8
1.2.3. Digressão: Problema de Muitos Níveis . . . . .	10
1.2.4. Aproximação <i>Quasi</i> -Conservativa para Processos Auger . . . . .	11
1.3. Processos <i>Quasi</i> -Ressonantes . . . . .	13
1.3.1. Limite de Banda Larga . . . . .	14
1.3.2. Limite de Dois Níveis . . . . .	14
1.3.3. Banda Finita . . . . .	16
1.4. Processos Auger . . . . .	18
1.5. Modelos Exatamente Solúveis . . . . .	21
1.5.1. Processos <i>Quasi</i> -Ressonantes e Auger “Fracos” . . . . .	21
1.5.2. Processos <i>Quasi</i> -Ressonantes e Auger “Intensos” . . . . .	23
1.6. Objetivos . . . . .	25
<b>2. Processos Quasi-Ressonantes e Auger: <math>\varepsilon_a(t)</math> Constante</b>	<b>27</b>
2.1. Banda Cheia . . . . .	28
2.2. A Importância da Forma do Potencial . . . . .	32
2.3. Incluindo a Ocupação na Banda . . . . .	36
2.3.1. Contribuição dos Estados da Banda . . . . .	37
2.3.2. Ocupação Final no Átomo . . . . .	42
2.4. Ocupação no Átomo ao Longo do Tempo . . . . .	45
2.5. Discussão . . . . .	48
<b>3. Processos Quasi-Ressonantes e Auger: <math>\varepsilon_a(t)</math> Variável</b>	<b>51</b>
3.1. Banda Cheia . . . . .	52
3.2. Incluindo a Ocupação na Banda . . . . .	59
3.2.1. Contribuição dos Estados da Banda . . . . .	59
3.2.2. Ocupação no Átomo - Banda Larga . . . . .	62
3.2.3. Ocupação no Átomo - Banda Estreita . . . . .	64

3.2.4. Passagem pelo Nível de Fermi a Grandes Distâncias . . . . .	67
3.3. Processos Auger Intensos . . . . .	68
3.4. Discussão . . . . .	71
<b>4. Neutralização de Gases Nobres Espalhados por Superfícies Sólidas</b>	<b>73</b>
4.1. Intensidade de Espalhamento . . . . .	74
4.2. $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ga}$ . . . . .	77
4.3. $\text{He}^+ \rightarrow \text{Pb}$ . . . . .	79
4.4. Colisões envolvendo $\text{Ne}^+$ . . . . .	81
<b>5. Conclusão</b>	<b>83</b>
<b>A. Equação de Evolução de <math>c_a(t)</math> na Aproximação Quasi-Conservativa</b>	<b>87</b>
<b>B. Processos Auger e Formalismo de Keldysh</b>	<b>91</b>
<b>C. Solução da Equação de Evolução: Auger Fracos</b>	<b>95</b>
C.1. Potencial de Demkov . . . . .	95
C.2. Potencial de Rosen-Zener . . . . .	102
<b>D. Solução da Equação de Evolução: Auger Intensos</b>	<b>105</b>

# 1. Introdução

Colisões entre dois átomos ou entre um átomo e uma superfície sólida normalmente provocam excitações eletrônicas nos subsistemas envolvidos [1-3]. Dentre estas excitações, destacam-se os processos de transferência de carga, nos quais um ou mais elétrons migram de um subsistema para o outro [3-16]. A investigação destes processos é essencial, por exemplo, para o entendimento dos experimentos de espectroscopia em superfícies, que utilizam átomos ou íons como elementos de prova<sup>1</sup> [3, 16].

Do ponto de vista teórico, o estudo dos processos de transferência de carga é desafiador, dada a sua complexidade e a riqueza de ingredientes físicos envolvidos. Trata-se de um problema que pode ser modelado, como será descrito mais adiante, por hamiltonianos dependentes do tempo, nos quais a perturbação sentida pelos elétrons (causada pelo movimento atômico) não pode ser tratada de modo perturbativo. Além disso, correlações eletrônicas podem ser fortes, levando ao complicado e pouco entendido problema de muitos corpos dependente do tempo [17].

Existe uma grande variedade de possíveis mecanismos de transferência da carga, que podem ser separados em duas classes principais: processos *quasi*-ressonantes [3] e processos Auger [41]. Cabe mencionar aqui que processos radioativos são pouco prováveis, já que os tempos de decaimento associados a eles são grandes comparados ao tempo de duração da colisão [3].

Como exemplo de processo Auger, no caso de colisões átomo-superfície, um elétron pode ser transferido da banda de valência da superfície para um estado de caroço do íon incidente, ao mesmo tempo em que outro elétron da superfície é excitado e, se tiver energia suficiente, pode escapar do material.

Processos *quasi*-ressonantes envolvem apenas um elétron, transferido diretamente de um subsistema para o outro. A energia perdida ou ganha no processo é trocada com o átomo incidente, que é então acelerado ou freado.

Um aproximação que permite simplificar bastante o estudo da transferência de carga consiste em tratar classicamente o movimento do núcleo do átomo incidente, enquanto a função de onda eletrônica é expandida em uma base apropriada. Podemos, neste caso, definir a posição do átomo incidente em função do tempo. Esta abordagem semi-clássica, conhecida como *aproximação de trajetória*, reduz o problema da transferência de carga ao acoplamento dependente do tempo entre estados eletrônicos [18]. Em outras palavras,

---

<sup>1</sup>Este assunto será discutido no Capítulo 4 deste trabalho.

torna-se possível definir um hamiltoniano total do sistema eletrônico, escrito na seguinte forma:

$$H_e(t) = H_0 + V[\vec{R}(t)], \quad (1.1)$$

onde  $V$  é a perturbação criada pelo movimento da partícula incidente, cuja posição é função do tempo. Como mencionamos antes, esta perturbação sentida pelos elétrons é muito forte, não podendo ser tratada de modo perturbativo [6].

Talvez o exemplo mais simples de problema dependente do tempo em Mecânica Quântica seja o problema de dois níveis, aplicável no estudo da transferência de carga em colisões atômicas. Vários modelos para o problema [24-27], que diferem basicamente nas formas das dependências em tempo do potencial de acoplamento e do deslocamento dos níveis, foram investigados na literatura e continuam a despertar interesse [4, 28]. A generalização de tais modelos para o caso de níveis *quasi*-estacionários (com energias complexas) tem, mais recentemente, sido bastante investigada. Neste caso, espera-se que energias complexas possam simular conjuntos *quasi* contínuos de estados, relevantes para colisões de íons pesados [59].

No caso do espalhamento átomo-superfície, a investigação de processos de transferência de carga *quasi*-ressonantes é usualmente baseada no hamiltoniano de Anderson-Newns dependente do tempo [3, 10, 23]. Em sua versão sem spin, este hamiltoniano contém um termo de acoplamento entre um estado localizado no átomo incidente e um *continuum* de estados na superfície. No limite em que a largura da banda de estados na superfície tende a zero, o hamiltoniano de Anderson-Newns se reduz, como mostraremos adiante, ao problema de dois níveis dependente do tempo. Soluções analíticas também podem ser obtidas no limite oposto, em que a largura da banda tende a infinito [6].

Nesta Tese, mostraremos que o hamiltoniano de Anderson-Newns tem soluções exatas no caso do acoplamento do estado atômico com uma banda em forma de *lorentziana*, com largura  $\Gamma$  e centro em  $\varepsilon_c$ . Mostraremos ainda que a inclusão de uma parte imaginária para a energia do estado atômico permite a modelagem de processos Auger. Deste modo, a competição entre os processos de transferência *quasi*-ressonantes e Auger poderá ser elucidada. Além disso, será possível a investigação sistemática dos papéis físicos dos parâmetros do problema.

Neste capítulo introdutório, apresentaremos os modelos teóricos para transferência de carga e faremos uma breve revisão da literatura. Nos capítulos posteriores, será procedida a mencionada investigação sistemática dos papéis dos parâmetros físicos e a comparação da teoria com experimentos.

## 1.1. Aproximação de Trajetória Clássica

Para justificarmos a utilização do Hamiltoniano (1.1), consideremos o problema geral da colisão de dois subsistemas, que chamaremos simplesmente partículas<sup>2</sup>. Chamaremos

---

<sup>2</sup>Os subsistemas podem ser átomos, íons ou superfícies.

de  $\{\vec{\rho}\}$  o conjunto de coordenadas internas dos subsistemas<sup>3</sup>, enquanto  $\vec{r}$  será a distância entre os seus centros de massa. Podemos escrever o Hamiltoniano total do sistema na seguinte forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{r}}^2 + H_{int}(\{\vec{\rho}\}) + V(\vec{r}, \{\vec{\rho}\}), \quad (1.2)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética de translação dos subsistemas, o segundo termo é o Hamiltoniano correspondente aos graus de liberdade internos dos subsistemas e o terceiro é o potencial de interação entre eles, que é nulo no limite em que  $\vec{r} \rightarrow \infty$ .

Vamos supor possível a seguinte expansão dos auto-estados de (1.2):

$$\Phi(\vec{r}, \{\vec{\rho}\}) = \sum_i \psi_i(\vec{r})\phi_i(\{\vec{\rho}\}), \quad (1.3)$$

onde  $\phi_i(\{\vec{\rho}\})$  é o conjunto completo de auto-estados de  $H_{int}(\{\vec{\rho}\})$ , isto é:

$$H_{int}(\{\vec{\rho}\})\phi_i(\{\vec{\rho}\}) = E_i\phi_i(\{\vec{\rho}\}). \quad (1.4)$$

Estamos, portanto, utilizando uma descrição **diabática** do problema [19]. A descrição **adiabática** utilizaria a expansão em auto-estados de  $H_{int}(\{\vec{\rho}\}) + V(\vec{r}, \{\vec{\rho}\})$  [18]. Substituindo a Eq. (1.3) na equação de Schroedinger correspondente ao Hamiltoniano (1.2), obteremos o seguinte conjunto de equações acopladas:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{r}}^2 + E - E_i \right] \psi_i(\vec{r}) = \sum_j U_{ij}(\vec{r})\psi_j(\vec{r}), \quad (1.5)$$

onde

$$U_{ij}(\vec{r}) = \int d\vec{\rho} \phi_i^*(\vec{\rho})V(\vec{r}, \vec{\rho})\phi_j(\vec{\rho}). \quad (1.6)$$

No caso de o potencial de interação ter simetria esférica em relação à variável  $\vec{r}$ , isto é, ser função apenas de  $|\vec{r}|$ , poderemos fazer a expansão em ondas parciais,

$$\psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{\ell} A_{\ell} P_{\ell}(\cos\theta) \psi_{j\ell}(r), \quad (1.7)$$

---

<sup>3</sup>Cada conjunto de coordenadas  $\{\vec{\rho}\}$  tendo como origem o centro de massa do respectivo subsistema.

e obter de maneira direta:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k_{i\ell}^2(r) \right] \psi_{i\ell}(r) = \sum_{j \neq i} \tilde{U}_{ij}(r) \psi_{j\ell}(r), \quad (1.8)$$

onde

$$k_{i\ell}^2(r) = \frac{2M}{\hbar^2} \left[ E - E_i - U_{ii}(r) - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2Mr^2} \right] \quad (1.9)$$

e

$$\tilde{U}(r) = \frac{2MU(r)}{\hbar^2}. \quad (1.10)$$

Decompondo  $\psi_{i\ell}(r)$  em ondas “incidentes” e “emergentes” [20]:

$$\psi_{i\ell}(r) = c_{i\ell}^+(r) e^{i \int_{r_0}^r dr' k_{i\ell}(r')} + c_{i\ell}^-(r) e^{-i \int_{r_0}^r dr' k_{i\ell}(r')}, \quad (1.11)$$

onde  $r_0$  é o “ponto de retorno”, no qual os fluxos de ondas “incidentes” e “emergentes” se igualam, chegaremos ao conjunto de equações<sup>4</sup>:

$$\frac{d^2 c_i^\pm}{dr^2} \pm 2i k_i(r) \frac{dc_i^\pm}{dr} \pm i \frac{dk_i(r)}{dr} c_i^\pm(r) = \sum_{j \neq i} \tilde{U}_{ij}(r) c_j^\pm(r) e^{\pm i \int^r dr' (k_j(r') - k_i(r'))}. \quad (1.12)$$

Supondo que

$$\frac{dk_i(r)}{dr} \approx 0, \quad (1.13)$$

exceto em uma pequena região ao redor do ponto  $r_0$ , e que

$$\left| \frac{d^2 c_i^\pm}{dr^2} \right| \ll \left| 2k_i(r) \frac{dc_i^\pm}{dr} \right|, \quad (1.14)$$

chegaremos a

$$\pm 2i k_i(r) \frac{dc_i^\pm}{dr} = \sum_{j \neq i} \tilde{U}_{ij}(r) c_j^\pm(r) e^{\pm i \int^r dr' (k_j(r') - k_i(r'))}. \quad (1.15)$$

---

<sup>4</sup>Consideraremos daqui por diante apenas ondas  $s$ , isto é,  $\ell = 0$ . O desenvolvimento para o caso  $\ell \neq 0$  é completamente análogo.

Para que a equação acima seja válida inclusive na região em torno do ponto  $r_0$ , devemos fazer  $\tilde{U}_{ij}(r_0) \approx 0$ . Delos e Thorson mostraram, contudo, que esta condição pode ser relaxada, desde que a colisão seja elástica ou pouco inelástica [21].

A aproximação (1.14) é válida desde que  $\tilde{U}_{ij}(r) \ll k_i(r)$  e que  $k_j(r) \approx k_i(r)$ , para quaisquer  $i$  e  $j$ . Em outras palavras, a energia cinética de colisão deve ser muito maior que as energias das possíveis transições eletrônicas e as trajetórias nos diversos canais abertos devem ser praticamente idênticas [18].

Basta agora definirmos as novas variáveis  $t$  e  $b_i(t)$ :

$$\frac{dr}{dt} = \pm \frac{\hbar}{M} k_i(r(t)), \quad (1.16)$$

$$\begin{aligned} b_i(t) &= c_i^+(r(t)), \quad t > 0 \\ &= -c_i^-(r(t)), \quad t < 0, \end{aligned} \quad (1.17)$$

e expandirmos  $k_j(r) - k_i(r)$ , para obtermos (em unidades  $\hbar = 1$ ):

$$i \frac{db_i(t)}{dt} = \sum_{j \neq i} U_{ij}(r(t)) b_j(t) e^{i \int_0^t dt' (U_{jj}(r(t')) - U_{ii}(r(t')))} . \quad (1.18)$$

O conjunto de equações acima é equivalente à resolução da equação de Schroedinger do problema dependente do tempo:

$$i \frac{d\Psi}{dt} = H_e(t) \Psi(t), \quad (1.19)$$

onde

$$H_e(t) = H_{int}(\{\vec{\rho}\}) + V(r(t), \{\vec{\rho}\}), \quad (1.20)$$

e

$$\Psi(t) = \sum_i b_i(t) \phi_i(\{\vec{\rho}\}). \quad (1.21)$$

A descrição do problema de colisões através do Hamiltoniano (1.1) é portanto válida para colisões pouco inelásticas, nas quais as energias correspondentes às possíveis excitações eletrônicas sejam muito menores que a energia cinética da partícula incidente. É o caso, por exemplo, de colisões de átomos ou íons com energia cinética da ordem de centenas ou

milhares de elétrons-volts, situação em que as transições eletrônicas são, no máximo, da ordem de dezenas de  $eV$ . Tully admite, devido ao sucesso na interpretação de experimentos, que a abordagem que acabamos de descrever pode ser aplicada até para colisões com energia cinética na ordem de poucos  $eV$  [22]. Uma possível justificativa é que, nesses casos, as transições eletrônicas seriam de intensidade ainda menor, praticamente conservativas.

Dentro desta abordagem, podemos falar em tunelamento eletrônico, dependente do tempo, entre estados eletrônicos da superfície (no caso de colisões átomo-superfície) e estados eletrônicos no átomo. Um átomo espalhado pela superfície, por exemplo, pode ser ionizado; um íon, neutralizado. As taxas de ionização ou neutralização vão depender das propriedades intrínsecas dos subsistemas (superfície e partícula), assim como da trajetória do átomo. Esta, por sua vez, será afetada pelas transições eletrônicas. Por isto, o tratamento completo do problema deve ser auto-consistente, com a solução simultânea da Eq. (1.16) para todas as trajetórias possíveis e do conjunto de equações (1.18). Felizmente, este tratamento é desnecessário para colisões com energia cinética acima de  $50 eV$ , caso em que as transições eletrônicas pouco afetam o movimento atômico, inteiramente determinado por colisões binárias de curto-alcance [22].

## 1.2. Acoplamento Dinâmico entre Estado Localizado e Continuum

### 1.2.1. O Problema

Na situação em que apenas um estado eletrônico da partícula incidente,  $|a\rangle$ , é ativo, ou seja, está acoplado com um ou mais conjuntos de estados do alvo, o Hamiltoniano pode ser assim representado:

$$H_e(t) = H_0 + V_R(t) + V_A(t) \quad (1.22)$$

$$H_0 = \sum_{\mu} \varepsilon_{\mu} c_{\mu}^{\dagger} c_{\mu} + \sum_k \varepsilon_k c_k^{\dagger} c_k + \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} c_{\ell}^{\dagger} c_{\ell} + \varepsilon_a(t) c_a^{\dagger} c_a \quad (1.23)$$

$$V_R(t) = \sum_{\mu} V_{\mu}(t) c_a^{\dagger} c_{\mu} + h.c. \quad (1.24)$$

$$V_A(t) = \sum_{k, \ell, \ell'} W_{k\ell\ell'}(t) c_k^{\dagger} c_a^{\dagger} c_{\ell} c_{\ell'} + h.c. \quad (1.25)$$

onde  $h.c.$  significa conjugado hermitiano e  $c_{\bar{k}}^{\dagger}$  ( $c_{\bar{k}}$ ) é o operador de criação (destruição) do elétron no estado de uma corpo  $|k\rangle$ . Os estados  $|\mu\rangle$ ,  $|k\rangle$  e  $|\ell\rangle$  pertencem ao sistema alvo.

Na Eq. (1.22),  $H_0$  representa os subsistemas partícula e alvo sem interação mútua,  $V_R(t)$  corresponde a processos de transferência de carga *quasi*-ressonantes e  $V_A(t)$  representa processos de transferência Auger entre os subsistemas. Estes potenciais de interação têm

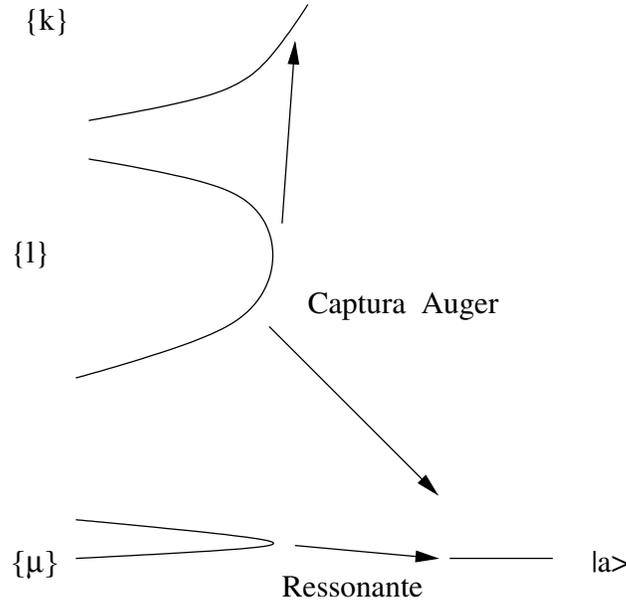


Figura 1.1.: Estados considerados no Hamiltoniano (1.22) e processos de transferência de carga de primeira ordem.

origem, dentro da aproximação de trajetória clássica, no movimento da partícula incidente e correspondem, portanto, ao potencial  $V[\vec{R}(t)]$  da Eq. (1.1).

Para simplificar o problema, admitiremos que os conjuntos considerados são distintos entre si, isto é, que  $\{|\mu\rangle\} \cap \{|k\rangle\} \cap \{|\ell\rangle\} = \emptyset$ . A Fig. (1.1) ilustra os estados considerados e os possíveis processos de transferência de carga em primeira ordem. Chamaremos de captura Auger o processo que termina com o estado eletrônico no átomo ocupado, enquanto o processo que extrai o elétron do átomo será chamado de perda Auger. O potencial  $V_A(t)$  da Eq. (1.22) incorpora ambos.

Desejamos calcular a ocupação no estado atômico ao longo do tempo:

$$n_a(t) = \langle \Phi_0 | c_a^\dagger(t) c_a(t) | \Phi_0 \rangle, \quad (1.26)$$

onde  $|\Phi_0\rangle$  é o estado do sistema antes de “ligarmos” a interação e os operadores de criação e destruição estão na descrição de Heisenberg.

Nosso objetivo é entender como o processo de transferência de carga depende dos parâmetros característicos do sistema: estrutura eletrônica do *continuum*, energia do nível de Fermi, potenciais de interação, energia do nível atômico ( $\varepsilon_a(t)$ ) e velocidade do átomo. Estaremos interessados, principalmente, em aplicar os resultados ao problema de colisões de íons com superfícies sólidas.

No caso em que  $V_A(t) = 0$ , o Hamiltoniano (1.22) se reduz ao modelo de Newns-Anderson sem spin [6, 10, 23], analiticamente solúvel nos limites de bandas infinitamente

larga [6] e infinitamente estreita [24-29]. Efeitos de bandas finitas foram investigados através de soluções numéricas para o problema, modelando o sólido por uma cadeia linear de átomos [30-38][30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. Nesta Tese, apresentamos um novo modelo, que leva a soluções analíticas para o problema, no qual admitimos que a banda  $\{\mu\}$  tem uma forma *lorentziana*<sup>5</sup>. Discutiremos mais adiante as limitações e vantagens dos tratamentos anteriores e de nossa abordagem.

Processos Auger de transferência de carga, no contexto do espalhamento íon-superfície, começaram a ser investigados muito tempo atrás [40, 41]. No caso, por exemplo, do espalhamento de íons de hélio em superfícies de cobre, estes processos são claramente dominantes e podem ser descritos por uma *master equation* [42].

A investigação simultânea de processos *quasi*-ressonantes e Auger é mais recente. Tully utilizou um modelo fenomenológico que inclui ambos os processos, mas que resulta em pobre concordância com os experimentos [22, 43]. Abordaremos e discutiremos a relação entre o modelo de Tully e o nosso no Capítulo 4.

Vicente Alvarez e colaboradores partiram de um Hamiltoniano semelhante ao da Eq. (1.22) e resolveram o problema utilizando o formalismo de Keldysh até segunda ordem [44]. Mostraremos que nossa abordagem para processos Auger é equivalente a este tratamento de segunda ordem, com a vantagem, porém, de tratarmos os processos *quasi*-ressonantes de modo exato. Além disso, nossa abordagem possibilitará a obtenção de soluções analíticas para o problema, que permitirão a elucidação dos papéis físicos dos parâmetros envolvidos.

### 1.2.2. Equações de Evolução

Determinaremos  $n_a(t)$  através da equação de evolução do operador  $c_a(t)$  na descrição de Heisenberg. Para um operador qualquer  $\hat{C}$  na descrição de Schrödinger, a mudança para Heisenberg é efetuada pelo operador de evolução temporal  $\hat{U}(t, t_0)$ :

$$\hat{C}(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{C} \hat{U}(t, t_0), \quad (1.27)$$

onde  $\hat{U}(t, t_0)$  satisfaz à equação de Schrödinger. O operador  $\hat{C}(t)$  obedecerá então à equação de evolução:

$$i \frac{d\hat{C}(t)}{dt} = [\hat{C}(t), H_e(t)]. \quad (1.28)$$

Definamos, antes de prosseguir, os operadores  $\hat{A}_{k\ell\ell'}(t)$  e  $\hat{A}(t)$ :

$$\hat{A}_{k\ell\ell'} = c_k^\dagger(t) c_\ell(t) c_{\ell'}(t), \quad (1.29)$$

---

<sup>5</sup>Este modelo foi investigado no limite de baixas velocidades de colisão, através de uma aproximação do tipo WKB [39].

$$\hat{A}(t) = \sum_{k,\ell,\ell'} W_{k\ell\ell'}(t) \hat{A}_{k\ell\ell'} . \quad (1.30)$$

Calculando os diversos comutadores com o Hamiltoniano (1.22), é fácil obtermos as seguintes equações de evolução:

$$i \frac{dc_a(t)}{dt} = \varepsilon_a(t) c_a(t) + \sum_{\mu} V_{\mu}^*(t) c_{\mu}(t) - \hat{A}(t) , \quad (1.31a)$$

$$i \frac{dc_{\mu}(t)}{dt} = \varepsilon_{\mu} c_{\mu}(t) + V_{\mu}(t) c_a(t) , \quad (1.31b)$$

$$i \frac{d\hat{A}_{k\ell\ell'}(t)}{dt} = (\varepsilon_{\ell} + \varepsilon_{\ell'} - \varepsilon_k) \hat{A}_{k\ell\ell'}(t) - c_a(t) \{ \hat{A}_{k\ell\ell'}(t), \hat{A}^{\dagger}(t) \} \quad (1.31c)$$

onde  $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$  é o anti-comutador entre  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$ .

Integrando as equações (1.31b) e (1.31c) e definindo os novos operadores:

$$\tilde{c}_a(t) = c_a(t) \exp \left( i \int_{t_0}^t \varepsilon_a(t') dt' \right) , \quad (1.32a)$$

$$\tilde{c}_{\mu}(t) = c_{\mu}(t) \exp i \varepsilon_{\mu} (t - t_0) , \quad (1.32b)$$

$$\tilde{A}_{k\ell\ell'}(t) = \hat{A}_{k\ell\ell'}(t) \exp i(\varepsilon_{\ell} + \varepsilon_{\ell'} - \varepsilon_k) (t - t_0) , \quad (1.32c)$$

não é difícil mostrar, após algumas substituições diretas, que a Eq. (1.31a) dará lugar a:

$$i \frac{d\tilde{c}_a(t)}{dt} = \sum_{\mu} V_{\mu}^*(t) c_{\mu}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} - \sum_{k,\ell,\ell'} W_{k\ell\ell'}(t) \hat{A}_{k\ell\ell'}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\ell\ell'k}) dt'} \\ - i \int_{t_0}^t d\tau e^{i \int_{\tau}^t \varepsilon_a(t') dt'} \tilde{c}_a(\tau) \left( \Sigma_R(t, \tau) + \hat{\Sigma}_A(t, \tau) \right) , \quad (1.33)$$

onde  $\varepsilon_{\ell\ell'k} = \varepsilon_{\ell} + \varepsilon_{\ell'} - \varepsilon_k$ , enquanto

$$\Sigma_R(t, \tau) = \sum_{\mu} V_{\mu}^*(t) V_{\mu}(\tau) e^{i\varepsilon_{\mu}(\tau-t)}, \quad (1.34)$$

$$\hat{\Sigma}_A(t, \tau) = \sum_{\substack{k_1 \ell_1 \ell'_1 \\ k_2 \ell_2 \ell'_2}} W_{k_1 \ell_1 \ell'_1}(t) W_{k_2 \ell_2 \ell'_2}^*(\tau) e^{i\varepsilon_{\ell_1 \ell'_1 k_1}(\tau-t)} \{ \hat{A}_{k_1 \ell_1 \ell'_1}(\tau), \hat{A}_{k_2 \ell_2 \ell'_2}^{\dagger}(\tau) \}. \quad (1.35)$$

Note que  $\Sigma_R(t, \tau)$  é um escalar, ao passo que  $\hat{\Sigma}_A(t, \tau)$  é um operador, o que torna a Eq. (1.33) complicada. Apresentamos, na subseção (1.2.4), uma aproximação que simplifica  $\hat{\Sigma}_A(t, \tau)$  e possibilita a obtenção de soluções analíticas para o problema. Antes, porém, justificaremos a utilização do modelo envolvendo apenas um estado localizado.

### 1.2.3. Digressão: Problema de Muitos Níveis

O Hamiltoniano (1.22) pode descrever muitas situações experimentais. É o caso, por exemplo, da neutralização de  $\text{He}^+$  espalhado por superfícies sólidas [22]. A probabilidade de dupla ionização do  $\text{He}^+$  é negligenciável, o que permite considerar apenas o estado  $1s$  envolvido no processo de transferência de carga, que receberá um elétron da superfície.

Alguns autores, porém, acreditam que mesmo no caso do espalhamento de íons  $\text{He}^+$ , particularmente em superfícies de chumbo, mais níveis atômicos devam ser considerados [45, 46]. Até onde sabemos, modelos que incluam processos ressonantes, processos Auger e interações intra-atômicas ainda não foram investigados. Desconsiderando processos Auger, alguns autores investigaram efeitos de muitos corpos em processos ressonantes, o que pode ser representado por um Hamiltoniano do tipo [17, 45, 46, 47]:

$$H(t) = \sum_{\mu\sigma} \varepsilon_{\mu\sigma} c_{\mu\sigma}^{\dagger} c_{\mu\sigma} + \sum_{a\sigma} \varepsilon_{a\sigma}(t) c_{a\sigma}^{\dagger} c_{a\sigma} + \sum_{a\mu\sigma} V_{\mu\sigma}(t) c_{a\sigma}^{\dagger} c_{\mu\sigma} + U \hat{n}_{a\sigma} \hat{n}_{a'\sigma'} + h.c., \quad (1.36)$$

onde  $\sigma$  é um índice de spin eletrônico.

No limite em que  $U \rightarrow \infty$ , o Hamiltoniano pode ser substituído pelo modelo do “boson escravo” [48, 49]. Fazendo  $1/N$  pequeno, onde  $N$  é a degenerescência do nível atômico envolvido no processo, é possível a obtenção de um esquema para solução numérica exata das equações de Dyson [45]. Em processos de transferência *quasi*-ressonante, onde podem ocorrer oscilações da ocupação atômica em função do inverso da velocidade do átomo (o que trataremos mais adiante), a inclusão de correlações tem forte influência, alterando tanto a amplitude quanto a frequência destas oscilações [46].

Veremos mais adiante, entretanto, que a inclusão de processos Auger também tem influência nas oscilações. Logo, não é possível afirmar, com convicção, que a explicação dos resultados experimentais no espalhamento de íons de  $\text{He}^+$  exija a inclusão de termos de

correlação intra-atômica. É necessária, antes de mais nada, uma investigação aprofundada dos efeitos da inclusão de processos Auger em problemas sem spin e uma comparação com efeitos devidos à correlação intra-atômica, para que possamos decidir quais processos são dominantes, ou mesmo se os processos são concorrentes<sup>6</sup>.

Além do mais, soluções exatas para problemas sem spin são bem vindas, já que são casos limites de problemas de muitos níveis, que não possuem soluções exatas, exceto, como já mencionamos, no limite em que  $N$  é muito grande e desconsiderando processos Auger.

Tendo em vista estas considerações, trataremos apenas o problema do acoplamento dinâmico entre **um** estado localizado e o *continuum*. Voltemos agora à tentativa de simplificação da Eq. (1.33).

### 1.2.4. Aproximação Quasi-Conservativa para Processos Auger

Por estarmos tratando um problema dependente do tempo, sabemos que os processos de transferência de carga não serão necessariamente conservativos. É claro que levando em conta o movimento atômico, há conservação de energia. Em outras palavras, a energia transferida para ou do sistema eletrônico vem da diminuição ou aumento da energia cinética do átomo, de maneira que, globalmente, há conservação de energia.

Se fosse possível um movimento atômico infinitamente lento, haveria certamente conservação de energia no sistema eletrônico. Os processos de transferência de carga possíveis seriam apenas os que conservassem a energia eletrônica. No caso de processos Auger, apenas aqueles para os quais:

$$\varepsilon_\ell + \varepsilon_{\ell'} - \varepsilon_k - \varepsilon_a = 0, \quad (1.37)$$

seriam admissíveis.

A suposição expressa na Eq. (1.37) é amplamente utilizada na investigação de processos Auger e muitas vezes admitida como exata [11, 40, 41]. Ressaltamos, porém, que sua validade está restrita a movimentos atômicos infinitamente lentos.

Para um movimento atômico com velocidade finita, processos que não conservam a energia eletrônica também serão permitidos. Admitamos, contudo, que dentre os processos possíveis, aqueles para os quais valha a relação:

$$\varepsilon_\ell + \varepsilon_{\ell'} - \varepsilon_k - \varepsilon_a \approx \delta, \quad (1.38)$$

onde  $\delta$  é uma constante, sejam dominantes. Em outras palavras, estamos supondo que os processos Auger mais prováveis envolvem pequenas transferências de energia (em torno do valor  $\delta$ ) entre o movimento atômico e o sistema eletrônico. Por este motivo, chamaremos esta aproximação de *quasi-conservativa*.

---

<sup>6</sup>Estas questões serão novamente abordadas no Capítulo 4.

Podemos, de imediato, identificar uma situação em que esta aproximação é certamente válida. Definindo um tempo característico de transição,  $\tau_{k\ell\ell'} = 1/(\varepsilon_{k\ell\ell'})$ , a aproximação *quasi*-conservativa será correta se admitirmos  $\tau_{k\ell\ell'} \ll \tau_w$ , onde  $\tau_w$  é o tempo médio de duração da interação Auger, associado à variação temporal de  $W_{k\ell\ell'}(t)$ .

Mostramos, no Apêndice A, que dentro da aproximação *quasi*-conservativa, e supondo possível a fatoração<sup>7</sup>

$$W_{k\ell\ell'}(t) = W_{k\ell\ell'} u_2(t), \quad (1.39)$$

a Eq. (1.33) deixará de envolver o operador  $\hat{\Sigma}_A(t, \tau)$ , passando a depender dos escalares  $\Sigma_C(t, \tau)$ ,  $\Sigma_L(t, \tau)$  e  $\Sigma_E(t, \tau)$ <sup>8</sup>:

$$\begin{aligned} i \frac{d\tilde{c}_a(t)}{dt} &= \sum_{\mu} V_{\mu}^*(t) c_{\mu}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} - \sum_{k, \ell, \ell'} W_{k\ell\ell'}(t) \hat{A}_{k\ell\ell'}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\ell\ell'k}) dt'} \\ &- i \int_{t_0}^t d\tau e^{i \int_{\tau}^t \varepsilon_a(t') dt'} \tilde{c}_a(\tau) \Sigma(t, \tau). \end{aligned} \quad (1.40)$$

onde

$$\Sigma(t, \tau) = \Sigma_R(t, \tau) + \Sigma_C(t, \tau) + \Sigma_L(t, \tau) - \Sigma_E(t, \tau), \quad (1.41)$$

$$\Sigma_C(t, \tau) = \sum_{k, \ell, \ell'} |W_{k\ell\ell'}|^2 u_2(t) u_2^*(\tau) e^{i \varepsilon_{\ell\ell'k}(\tau-t)} n_{\ell}^0 n_{\ell'}^0 (1 - n_k^0), \quad (1.42)$$

$$\Sigma_L(t, \tau) = \sum_{k, \ell, \ell'} |W_{k\ell\ell'}|^2 u_2(t) u_2^*(\tau) e^{i \varepsilon_{\ell\ell'k}(\tau-t)} (1 - n_{\ell}^0) (1 - n_{\ell'}^0) n_k^0, \quad (1.43)$$

$$\Sigma_E(t, \tau) = \sum_{k, \ell, \ell'} W_{k\ell\ell'}(t) W_{k\ell\ell'}(\tau) e^{i \varepsilon_{\ell\ell'k}(\tau-t)} (n_{\ell}^0 n_{\ell'}^0 (1 - n_k^0) + n_k^0 (1 - n_{\ell}^0) (1 - n_{\ell'}^0)), \quad (1.44)$$

$$n_m^0 = \langle \Phi_0 | c_m^{\dagger}(t_0) c_m(t_0) | \Phi_0 \rangle. \quad (1.45)$$

A Eq. (1.40) é bem mais simples que a Eq. (1.33) e, como discutido adiante, permite tratamento analítico para diversas formas de  $\Sigma(t, \tau)$ . Daqui por diante desprezaremos o termo de troca  $\hat{\Sigma}_E(t, \tau)$  [50]. No Apêndice B, mostramos que a aproximação *quasi*-conservativa é equivalente ao formalismo de Keldysh até segunda ordem [51, 50].

<sup>7</sup>Esta fatoração é semelhante àquela descrita mais adiante para o caso de processos *quasi*-ressonantes, sendo fundamental para abordagens analíticas do problema.

<sup>8</sup>O índice *C* se refere à captura Auger; *L*, à perda Auger. Já o índice *E* indica que se trata de um termo de troca (“exchange”).

### 1.3. Processos Quasi-Ressonantes

Consideremos a situação em que processos *quasi*-ressonantes sejam dominantes, isto é, que seja possível aproximar  $\Sigma(t, \tau)$  por  $\Sigma_R(t, \tau)$ , ou de modo equivalente, que  $V_A(t) = 0$ . Neste caso, o Hamiltoniano (1.22) se reduz ao modelo de Newns-Anderson dependente do tempo sem spin [6, 10, 23], amplamente utilizado na investigação da transferência de carga entre átomos e superfícies sólidas, como discutiremos um pouco mais adiante.

Neste caso, podemos reescrever a Eq. (1.40) da seguinte maneira:

$$i \frac{d\tilde{c}_a(t)}{dt} = \sum_{\mu} V_{\mu}^*(t) c_{\mu}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} - i \int_{t_0}^t d\tau e^{i \int_{\tau}^t \varepsilon_a(t') dt'} \tilde{c}_a(\tau) \Sigma_R(t, \tau). \quad (1.46)$$

Para resolvermos a equação acima, assumiremos que as dependências em tempo e energia do potencial sejam separáveis, ou seja, que  $V_{\mu}(t) = V_{\mu} u(t)$  [6]. Esta separação não é em geral justificável, mas é amplamente adotada e é fundamental para que possamos obter soluções analíticas para o problema.

Definamos  $\Gamma(t - \tau)$ , tal que  $\Sigma_R(t, \tau) = u(t)u(\tau)\Gamma(t - \tau)$ . Chamaremos sua transformada de Fourier de função “*intensidade do acoplamento*”, que pode ser escrita na forma:

$$\Delta(\varepsilon) = \pi \sum_{\mu} |V_{\mu}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mu}), \quad (1.47)$$

ou ainda [14]:

$$\Delta(\varepsilon) = \pi \langle |V_{\mu}|^2 \rangle_{\varepsilon_{\mu}=\varepsilon} \rho(\varepsilon), \quad (1.48)$$

$$\langle |V_{\mu}|^2 \rangle_{\varepsilon_{\mu}=\varepsilon} = \frac{1}{N(\varepsilon)} \sum_{\substack{\mu \\ \varepsilon_{\mu}=\varepsilon}} |V_{\mu}|^2, \quad (1.49)$$

onde  $\rho(\varepsilon)$  é a densidade de estados na banda  $\{\mu\}$  e  $N(\varepsilon)$  é a degenerescência associada ao auto-valor  $\varepsilon$ .

É fácil verificar que:

$$i \frac{d\tilde{c}_a(t)}{dt} = \sum_{\mu} V_{\mu}^*(t) c_{\mu}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} - i u(t) \int_{t_0}^t d\tau u(\tau) e^{i \int_{\tau}^t \varepsilon_a(t') dt'} \tilde{c}_a(\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \frac{\Delta(\varepsilon)}{\pi} e^{-i\varepsilon(t-\tau)}. \quad (1.50)$$

No limite em que a largura de banda tende a zero, isto é,  $\Delta(\varepsilon) = V^2\delta(\varepsilon - \varepsilon_d)$ , o problema se reduz ao de dois níveis dependente do tempo, com aplicações em colisões atômicas e óptica quântica, e para o qual diversas soluções analíticas são conhecidas [24-29]. No limite oposto, em que a largura da banda tende a infinito ( $\Delta(\varepsilon) = \Delta_0$ ), a ocupação no estado localizado ao longo do tempo também pode ser calculada analiticamente, com aplicações no estudo de colisões átomo-superfície [6, 3, 11, 14, 52, 16].

Discutiremos brevemente os limites de banda larga e dois níveis, para deixar claro o importante papel da estrutura eletrônica do *continuum* no processo de transferência de carga.

### 1.3.1. Limite de Banda Larga

Podemos mostrar facilmente que, no limite de banda larga ( $\Delta(\varepsilon) = \Delta_0$ ), a Eq. (1.50) é exatamente solúvel. Basta ver que  $\Gamma(t - t')$  ficará proporcional à função delta de Dirac,  $\delta(t - t')$ , e, como consequência, a Eq. (1.50) será reduzida à uma equação diferencial ordinária de primeira ordem. A solução do problema nesse caso, admitindo que o *continuum* encontrava-se inicialmente no seu estado fundamental, é [3]:

$$n_a(\infty) = n_a(-\infty) \exp\left(-2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta(t') dt'\right) + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon |S(\varepsilon)|^2, \quad (1.51)$$

onde

$$S(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' (\Delta(t'))^{1/2} \exp\left(-i\varepsilon t' - \int_{t'}^{\infty} (i\varepsilon_a(t'') + \Delta(t'')) dt''\right). \quad (1.52)$$

Por simplicidade escrevemos  $\Delta(t) = \Delta_0 |u(t)|^2$ . Diremos que o primeiro termo do lado direito da eq.(1.51) é o *termo de memória*, já que ele depende da ocupação inicial no estado atômico. Chamaremos o segundo termo de *contribuição do continuum*. Para uma dependência temporal do tipo exponencial,  $u(t) = \exp(-|t|/\tau)$ , onde  $\tau$  é proporcional ao tempo de duração da interação, e a banda inicialmente cheia, teremos:

$$n_a(\infty) = 1 + (n_a(-\infty) - 1) \exp(-2\Delta_0\tau). \quad (1.53)$$

Em geral, no limite de banda larga,  $n_a(\infty)$  é uma função monótona de  $\tau$ . No próximo capítulo mostraremos, partindo do modelo de Banda *lorentziana*, que o limite de banda larga é válido desde que a meia largura da banda,  $\Gamma/2$ , seja maior que o potencial  $V$ .

### 1.3.2. Limite de Dois Níveis

O limite em que o *continuum* se torna um estado localizado é descrito pela função  $\Delta(\varepsilon) = \pi V^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_c)$ . O problema passa a ser o acoplamento dependente do tempo entre dois níveis,  $|c\rangle$  e  $|a\rangle$ . Neste caso, definindo o novo operador

$$\tilde{c}_a = c_a(t) \exp\left(i \int_0^t \varepsilon_a(t') dt'\right), \quad (1.54)$$

podemos mostrar que a eq.(1.50) dá lugar à seguinte equação diferencial [14]:

$$\frac{d^2 \tilde{c}_a}{dt^2} - \left[ i(\varepsilon_c - \varepsilon_a(t)) + \frac{1}{u(t)} \frac{du(t)}{dt} \right] \frac{d\tilde{c}_a}{dt} + V^2 |u(t)|^2 \tilde{c}_a = 0. \quad (1.55)$$

A Eq. (1.55) tem soluções analíticas conhecidas para dezenas de formas de  $u(t)$  e  $\varepsilon_a(t)$ , com aplicações em diversas áreas da Física (Vide, p. ex., referências [28, 29]). A tabela (1.1) relaciona algumas das mais utilizadas soluções analíticas do problema de dois níveis dependente do tempo.

Modelo	$u(t)$	$\varepsilon_a(t)$
Rosen-Zener [26]	$\text{sech}(t/\tau)$	const.
Landau-Zener [25]	const.	$\varepsilon_a(0) - b t $
Demkov [27]	$e^{- t /\tau}$	const.
Nikitin [53]	$e^{- t /\tau}$	$\varepsilon_a(\infty) + (\varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty))e^{- t /\tau}$

Tabela 1.1.: Alguns modelos com soluções analíticas do problema de dois níveis

Rosen e Zener, por exemplo, aplicaram ao problema de um spin eletrônico em um campo magnético variável [26]. Admitindo  $u(t) = \frac{2}{\pi} \text{sech}(t/\tau)$ ,  $\varepsilon_a(t)$  constante,  $n_c(-\infty) = 1$  e  $n_a(-\infty) = 0$ , estes autores mostraram que:

$$P^+(\infty) = 1 - \text{sen}^2(2V\tau) \text{sech}^2\left(\frac{\pi(\varepsilon_c - \varepsilon_a)\tau}{2}\right), \quad (1.56)$$

onde  $P^+(\infty) = 1 - n_a(\infty)$  é a probabilidade de sobrevivência da lacuna no estado  $|a\rangle$ .

Note que neste caso  $P^+(\infty)$  tem um comportamento oscilatório amortecido como função de  $\tau$ . O amortecimento é tão mais intenso quanto maior o *defeito de ressonância*,  $\varepsilon_c - \varepsilon_a$ , enquanto as oscilações são mais intensas para valores maiores de  $V$ . No próximo capítulo daremos a interpretação física destes efeitos.

A Fig. 1.2 ilustra a probabilidade de sobrevivência da lacuna nos dois limites discutidos até o momento. Já podemos perceber que a estrutura eletrônica do *continuum* afeta profundamente o processo de transferência de carga: enquanto para uma banda infinitamente larga a ocupação final é uma função monótona de  $\tau$ , para uma banda infinitamente estreita ela é uma função oscilante. Explicaremos fisicamente estes efeitos e estabeleceremos a largura de banda de transição entre os regimes puramente amortecido e oscilatório amortecido no Capítulo 2.

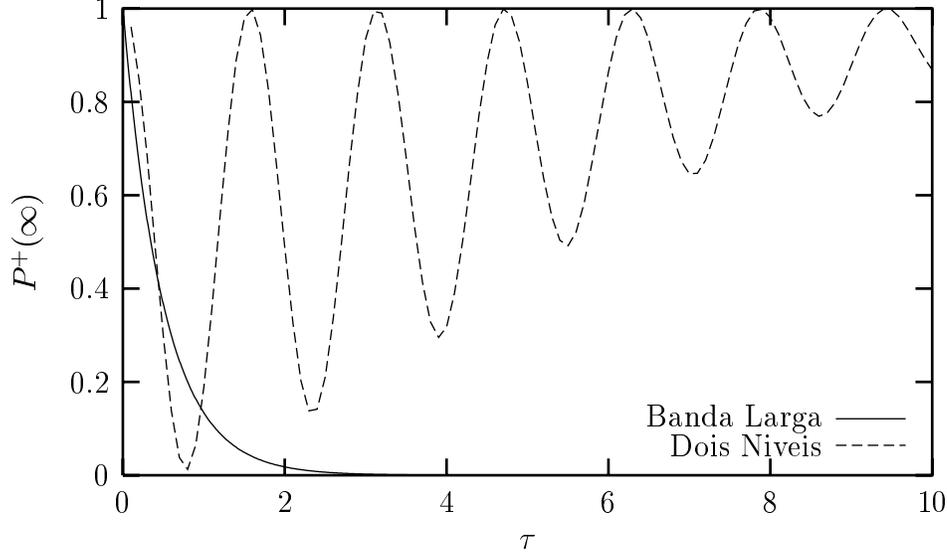


Figura 1.2.: Gráfico ilustrativo dos limites de banda larga e dois níveis. Utilizamos os parâmetros  $\Delta_0 = 1$  (banda larga) e  $\varepsilon_c - \varepsilon_a = 0.1V$ , com  $V = 1$  (dois níveis).

É interessante notar também que, nos dois limites apresentados, a transferência de carga depende apenas de variáveis adimensionais:  $\Delta_0\tau$  (banda larga);  $V\tau$  e  $(\varepsilon_c - \varepsilon_a)\tau$  (dois níveis). Mostraremos que o mesmo vale para o modelo de banda *lorentziana*, cuja Física é governada pelos adimensionais:  $V\tau$ ,  $\Gamma\tau$ ,  $(\varepsilon_c - \varepsilon_a)\tau$  e  $(\varepsilon_F - \varepsilon_a)\tau$ .

### 1.3.3. Banda Finita

Até o presente, as investigações sobre o efeito de bandas com largura finita no processo de transferência de carga, no contexto do modelo de Newns-Anderson, basearam-se em soluções numéricas das equações de evolução do operadores  $c_a(t)$  e  $c_\mu(t)$  para cadeias de átomos [30-38].

Para uma cadeia linear com interações do tipo “tight-binding”, descrita pelo Hamiltoniano:

$$H = \alpha \sum_{j=1}^N \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j + \beta \sum_{j=1}^{N-1} \hat{c}_{j+1}^\dagger \hat{c}_j + \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_{j+1}, \quad (1.57)$$

a densidade de estados tem a seguinte expressão [54]:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{(N+1)/2\pi\beta}{\{1 - (\varepsilon/2\beta)^2\}^{1/2}}. \quad (1.58)$$

A função acima se torna infinita nas bordas da banda, quando  $\varepsilon = \pm 2\beta$ . Este comportamento, típico em sólidos uni-dimensionais, não ocorre para sólidos em duas ou três dimensões, sendo, por este motivo, uma importante limitação à modelagem de sólidos através de cadeias lineares.

Utilizando a Eq. (1.58) e supondo  $V_\mu$  independente de  $\mu$ , a Eq. (1.50) ficará [33, 38]:

$$i \frac{d\tilde{c}_a(t)}{dt} = \sum_{\mu} V_{\mu}^*(t) c_{\mu}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} - i \pi V^2 (N + 1) u(t) \int_{t_0}^t d\tau u(\tau) e^{i \int_{\tau}^t \varepsilon_a(t') dt'} \tilde{c}_a(\tau) J_0(2\beta(t - \tau)), \quad (1.59)$$

onde  $J_0(x)$  é a função de Bessel de ordem zero. Escrevendo

$$\tilde{c}_a^{\dagger}(t) = S_a(t) \tilde{c}_a^{\dagger}(t_0) + \sum_{\mu} S_{\mu}(t) c_{\mu}^{\dagger}(t_0), \quad (1.60)$$

e substituindo na Eq. (1.59), chegamos a um conjunto de equações para as amplitudes  $S_a(t)$  e  $S_{\mu}(t)$ . Estas equações foram resolvidas numericamente no caso em que  $\varepsilon_a(t)$  é constante e  $u(t) = \exp(-|t|/\tau_c)$  [33, 38]. Os cálculos limitaram-se, porém, aos casos em que  $\tau_c$  e  $\beta$  eram relativamente pequenos, já que a função  $J_0(\beta(t - \tau))$  é altamente oscilatória para  $\beta$  grande, o que torna a integração numérica custosa demais. Além disso, não foi investigado o efeito da variação de  $\varepsilon_F$  na ocupação do estado localizado. Em outras palavras, não foi feita investigação sistemática dos efeitos dos parâmetros do problema na ocupação atômica, principalmente por limitações do método de solução numérica.

Recentemente mostramos que a Eq.(1.50) se reduz a uma equação diferencial de segunda ordem não homogênea, no caso em que [14]:

$$\Delta(\varepsilon) = V^2 \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\varepsilon - \varepsilon_c)^2}. \quad (1.61)$$

É interessante notar que esta forma para  $\Delta(\varepsilon)$  significa, desde que  $V_{\bar{\mu}}$  varie lentamente com  $\bar{\mu}$ , que a densidade de estados eletrônicos do *continuum*,  $\rho(\varepsilon)$ , também é de forma *lorentziana*. Trata-se, portanto, de uma densidade de estados mais realista que a da cadeia linear, que além disso permite a obtenção de soluções analíticas para o problema. Desse modo, podemos investigar sistematicamente efeitos da largura  $\Gamma$ , do potencial  $V$ , do “defeito de ressonância”  $\varepsilon_a - \varepsilon_c$  e da posição do nível de Fermi.

Esta densidade de estados tem, contudo, o defeito de não ser finita, ou seja, de se estender por todo espaço  $\varepsilon$ . Eventualmente a “cauda” da distribuição pode produzir efeitos espúrios. Felizmente, veremos adiante que, em diversas situações, podemos associar os efeitos da “cauda” a processos Auger, de maneira que a região central da *lorentziana* pode simular processos *quasi*-ressonantes envolvendo uma banda finita.

Mesmo que não seja possível a associação da “cauda” da *lorentziana* a processos Auger, o espectro de estados participantes na transferência de carga é finito (limitado pelo potencial  $V$ ), apesar de poder incluir estados bem distantes do centro da banda. Neste caso, o modelo é aplicável a uma banda de largura finita  $D$ , desde que  $D$  seja grande o suficiente para que a banda contenha o espectro de estados já mencionado<sup>9</sup>.

## 1.4. Processos Auger

Para interpretarmos os significados físicos de  $\Sigma_C(t, \tau)$  e  $\Sigma_L(t, \tau)$ , vamos analisar o caso em que  $|W_{k\ell\ell'}| = W$  (constante). A Eq. (1.42) poderá ser reescrita na seguinte forma:

$$\Sigma_C(t, \tau) = W^2 u_2(t)u_2(\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon e^{i\varepsilon(t-\tau)} \rho_k^d(\varepsilon) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon e^{i\varepsilon(t-\tau)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon' \rho_\ell^o(\varepsilon') \rho_\ell^o(\varepsilon - \varepsilon'), \quad (1.62)$$

onde

$$\rho_k^d(\varepsilon) = \sum_k (1 - n_k^0) \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (1.63)$$

e

$$\rho_\ell^o(\varepsilon) = \sum_\ell n_\ell^0 \delta(\varepsilon - \varepsilon_\ell). \quad (1.64)$$

A função  $\Sigma_C(t, \tau)$  envolve, portanto, o produto de duas transformadas de Fourier: a da densidade de estados desocupados na banda final (receptora de um dos elétrons Auger)  $\{k\}$  e da auto-convolução da densidade de estados ocupados na banda inicial (doadora dos elétrons Auger)  $\{\ell\}$ . Este resultado é intuitivo: quanto mais estados desocupados acessíveis para o elétron excitado, mais provável será o processo Auger; quanto mais estados ocupados na banda  $\{\ell\}$ , mais elétrons poderão participar da transferência Auger e novamente mais provável será o processo.

De modo semelhante, podemos verificar que  $\Sigma_L(t, \tau)$  envolve o produto das transformadas de Fourier da densidade de estados ocupados na banda  $\{k\}$  (que será inicial) e da auto-convolução da densidade de estados desocupados na banda  $\{\ell\}$  (que será uma banda final, isto é, receptora dos elétrons Auger), ou seja:

---

<sup>9</sup> $D$  pode ser, eventualmente, bem maior que  $\Gamma$ , o que fisicamente poderia corresponder à hibridização entre uma banda larga e uma estreita.

$$\Sigma_L(t, \tau) = W^2 u_2(t) u_2(\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon e^{i\varepsilon(t-\tau)} \rho_k^o(\varepsilon) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon' e^{i\varepsilon'(t-\tau)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon'' \rho_\ell^d(\varepsilon'') \rho_\ell^d(\varepsilon - \varepsilon''). \quad (1.65)$$

Se a banda  $\{k\}$  estiver inicialmente desocupada, então  $\Sigma_L(t, \tau)$  será nulo. Se, além disso,  $\rho_k^d(\varepsilon)$  puder ser aproximada por uma constante (banda larga), que chamaremos  $\rho_0$ , então  $\Sigma_C(t, \tau)$  ficará simplesmente:

$$\Sigma_C(t, \tau) = \frac{|u_2(t)|^2}{\tau_c} \delta(t - \tau), \quad (1.66)$$

onde

$$\frac{1}{\tau_c} = W^2 \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon' \rho_\ell^o(\varepsilon') \rho_\ell^o(\varepsilon - \varepsilon'). \quad (1.67)$$

Mostraremos a seguir que, neste caso, e considerando que os processos *quasi*-ressonantes sejam pouco prováveis ( $\Sigma_R(t, \tau) \approx 0$ ), a ocupação final no estado atômico obedecerá a uma “master equation”. Inicialmente, observemos que substituindo a equação anterior para  $\Sigma_C(t, \tau)$  em (1.40), obteremos:

$$i \frac{d\tilde{c}_a(t)}{dt} = - \sum_{k, \ell, \ell'} W_{k\ell\ell'}(t) \hat{A}_{k\ell\ell'}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\ell\ell'k}) dt'} - i \frac{|u_2(t)|^2}{2\tau_c} \tilde{c}_a(t). \quad (1.68)$$

Definindo agora o novo operador:

$$\hat{b}_a(t) = \tilde{c}_a(t) \exp \int_0^t dt' \phi(t'), \quad (1.69)$$

onde  $\phi(t') = |u_2(t')|^2 / 2\tau_c$ , é fácil obtermos

$$i \frac{d\hat{b}_a(t)}{dt} = - e^{\int_0^t dt' \phi(t')} \sum_{k, \ell, \ell'} W_{k\ell\ell'}(t) \hat{A}_{k\ell\ell'}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\ell\ell'k}) dt'}. \quad (1.70)$$

Integrando a equação acima vem

$$\hat{b}_a(t) = \hat{b}_a(t_0) + i \int_{t_0}^t dt' e^{\int_0^{t'} dt'' \phi(t'')} \sum_{k, \ell, \ell'} W_{k\ell\ell'}(t') \hat{A}_{k\ell\ell'}(t_0) e^{i \int_{t_0}^{t'} (\varepsilon_a(t'') - \varepsilon_{\ell\ell'k}) dt''}. \quad (1.71)$$

Supondo que o estado inicial do problema,  $|\Phi_0\rangle$ , seja um dos auto-estados de  $H_0$ , teremos:

$$\langle \Phi_0 | c_a^\dagger(t_0) c_k^\dagger(t_0) c_\ell(t_0) c_{\ell'}(t_0) | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (1.72a)$$

$$\langle \Phi_0 | c_{k_1}(t_0) c_{\ell_1}^\dagger(t_0) c_{\ell'_1}^\dagger(t_0) c_{k_2}^\dagger(t_0) c_{\ell_2} c_{\ell'_2} | \Phi_0 \rangle = \delta_{k_1 k_2} \delta_{\ell_1 \ell_2} \delta_{\ell'_1 \ell'_2} (1 - n_{k_1}) n_{\ell_1} n_{\ell'_1}, \quad (1.72b)$$

e podemos derivar facilmente a seguinte equação:

$$\frac{d \langle \hat{b}_a^\dagger(t) \hat{b}_a(t) \rangle}{dt} = 2 e^{\int_0^t dt' \phi(t')} \int_{t_0}^t dt' e^{\int_0^{t'} dt'' \phi(t'')} e^{i \int_t^{t'} \varepsilon_a(t'') dt''} \Sigma_C(t, t'). \quad (1.73)$$

Finalmente, utilizando as eqs. (1.66) e (1.69), chegamos à “master equation”:

$$\frac{dn_a(t)}{dt} = \frac{|u_2(t)|^2}{\tau_c} (1 - n_a(t)), \quad (1.74)$$

cuja solução é simplesmente:

$$n_a(t) = 1 + (n_a(t_0) - 1) e^{-\frac{1}{\tau_c} \int_{t_0}^t dt' |u_2(t')|^2}. \quad (1.75)$$

Esta equação foi derivada por Makoshi e Kaji [55], também utilizando o limite de banda larga, só que com uma abordagem baseada no formalismo de Keldysh [51]. Garcia e Monreal mostraram que a “master equation” é válida desde que o tempo característico da captura Auger,  $\tau_c$ , seja muito menor que o tempo médio de duração da interação, associado à variação de  $u_2(t)$  [50].

É importante ressaltar que se os processos *quasi*-ressonantes forem importantes não será possível derivar uma equação semelhante à equação acima, mesmo que valha um limite de banda larga para  $\{k\}$ . Isto por causa da interferência entre os dois tipos de processos, Auger e *quasi*-ressonantes.

A Eq. (1.75) não depende da posição do nível atômico em relação ao nível de Fermi do *continuum*. Trata-se de uma falha do limite de banda larga, já que fisicamente processos de captura Auger só podem ocorrer quando  $\varepsilon_a(t) < \varepsilon_F$ . O problema é que ao considerarmos a banda  $\{k\}$  infinitamente larga, permitimos a existência de estados desocupados abaixo do nível de Fermi (localizado na banda  $\{\ell\}$ ). Desse modo, o limite de banda larga pode incluir, quando o nível atômico está acima do nível de Fermi, transições fisicamente inaceitáveis, envolvendo estados desocupados da banda  $\{k\}$  localizados abaixo do nível de Fermi!

Este problema pode ser resolvido se fizermos  $u_2(t)$  igual a zero quando  $\varepsilon_a(t) > \varepsilon_F$ , proibindo *ad hoc* transições Auger espúrias. Isto nos permite investigar situações em que o

nível atômico cruza o nível de Fermi. Nos casos em que este cruzamento não ocorre e  $\varepsilon_a(t)$  é sempre menor que  $\varepsilon_F$ , o limite de banda larga é aplicável, não sendo necessária qualquer imposição em relação à forma de  $u_2(t)$ .

A seguir, discutiremos modelos que permitem o tratamento simultâneo dos processos *quasi*-ressonantes e Auger.

## 1.5. Modelos Exatamente Solúveis

De modo análogo ao caso *quasi*-ressonante, vamos definir a “intensidade de captura Auger”<sup>10</sup>:

$$\Lambda(\varepsilon) = \sum_{k\ell\ell'} |W_{k\ell\ell'}|^2 n_\ell^0 n_{\ell'}^0 (1 - n_k^0) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\ell\ell'k}), \quad (1.76)$$

para podermos reescrever a Eq. (1.40) na seguinte forma:

$$\begin{aligned} i \frac{d\tilde{c}_a(t)}{dt} = & \sum_{\mu} V_{\mu}^*(t) c_{\mu}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} - \sum_{k,\ell,\ell'} W_{k\ell\ell'}(t) \hat{A}_{k\ell\ell'}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\ell\ell'k}) dt'} \\ & - i u(t) \int_{t_0}^t d\tau u(\tau) e^{i \int_{\tau}^t \varepsilon_a(t') dt'} \tilde{c}_a(\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \frac{\Delta(\varepsilon)}{\pi} e^{-i\varepsilon(t-\tau)} \\ & - i u_2(t) \int_{t_0}^t d\tau u_2(\tau) e^{i \int_{\tau}^t \varepsilon_a(t') dt'} \tilde{c}_a(\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \frac{\Lambda(\varepsilon)}{\pi} e^{-i\varepsilon(t-\tau)}. \end{aligned} \quad (1.77)$$

Discutiremos a seguir situações em que a equação anterior é exatamente solúvel, que vão além dos limites de banda larga e dois níveis.

### 1.5.1. Processos Quasi-Ressonantes e Auger “Fracos”

Como mencionamos anteriormente, a Eq. (1.77) pode ser resolvida exatamente no caso em que  $\Lambda(\varepsilon)$  é nulo e  $\Delta(\varepsilon)$  tem a forma de uma *lorentziana*. A “cauda” da *lorentziana*, contudo, se “espalha” por todo espaço, o que é indesejado se queremos modelar uma banda finita.

Por outro lado, o sucesso da “master equation” na interpretação de experimentos onde processos Auger são dominantes indica que  $\sup \Lambda(\varepsilon)$  constante (banda larga) é uma boa aproximação [55]. A razão é simples: usualmente as bandas de valência e condução de sólidos são muito largas, se comparadas aos elementos de matriz das transições Auger,  $W_{k\ell\ell'}$ .

---

<sup>10</sup>Estamos considerando a banda  $\{k\}$  inicialmente desocupada, de modo que apenas processos de captura Auger são possíveis.

Ora,  $\Lambda(\varepsilon)$  tem, portanto, uma forma que se “espalha” por uma enorme região no espaço  $\varepsilon$ . Se, por outro lado,  $\Lambda(\varepsilon_c) \ll \Delta(\varepsilon_c)$ , onde  $\varepsilon_c$  corresponde ao centro da banda  $\{\mu\}$ , podemos associar a “cauda” da distribuição *lorentziana* a processos Auger. Esta argumentação torna plausível a utilização, supondo  $u(t) \approx u_2(t)$ , do seguinte modelo:

$$\Lambda(\varepsilon) + \Delta(\varepsilon) = V^2 \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\varepsilon - \varepsilon_c)^2}, \quad (1.78)$$

com

$$\Delta(\varepsilon) = \begin{cases} V^2 \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\varepsilon - \varepsilon_c)^2} & \text{se } \varepsilon_c - D/2 < \varepsilon < \varepsilon_c + D/2 \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (1.79)$$

Estamos admitindo, desse modo, que a banda  $\{\mu\}$  tem largura  $D$ , ocupando uma região finita do espaço  $\varepsilon$ , e que, além disso,  $\Delta(\varepsilon_c \pm D/2)$  seja bem menor que  $\Delta(\varepsilon_c)$ . No próximo capítulo (Seção 2.1), veremos que quando o nível atômico está muito distante do centro da banda (isto é, na “cauda”), sua ocupação varia de forma exponencial com o tempo de duração da interação. Este é justamente o comportamento esperado quando os processos Auger são dominantes (ver Eq. (1.75)), e reforça a plausibilidade de associar estes processos à “cauda” da *lorentziana*.

Se a banda  $\{k\}$  ( $\{\ell\}$ ) inicialmente estiver completamente vazia (cheia), é fácil verificar que  $\tilde{A}_{k\ell}^\dagger(t_0)|\Phi_0\rangle = 0$ . É portanto conveniente calcularmos, ao invés de  $c_a(t)$ , seu adjunto,  $c_a^\dagger(t)$ . Tomando o conjugado da Eq. (1.77) e substituindo a Eq. (1.78) na equação resultante, teremos:

$$\begin{aligned} i \frac{d\tilde{c}_a^\dagger(t)}{dt} &= -u(t) \sum_{\mu} V_{\mu} c_{\mu}^\dagger(t_0) e^{-i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} \\ &\quad - i V^2 u(t) \int_{t_0}^t d\tau u(\tau) e^{-i \int_{\tau}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_c - i\Gamma) dt'} \tilde{c}_a^\dagger(\tau). \end{aligned} \quad (1.80)$$

Derivando a equação acima em relação ao tempo e substituindo-a na equação resultante, é fácil chegar a:

$$\frac{d^2 \tilde{c}_a^\dagger(t)}{dt^2} + \beta(t) \frac{d\tilde{c}_a^\dagger(t)}{dt} + V^2 |u(t)|^2 \tilde{c}_a^\dagger(t) = F(t), \quad (1.81)$$

onde

$$\beta(t) = \Gamma - i(\varepsilon_c - \varepsilon_a(t)) - \frac{1}{u(t)} \frac{du(t)}{dt}, \quad (1.82)$$

$$F(t) = u(t) \sum_{\mu} V_{\mu}(\varepsilon_c + i\Gamma - \varepsilon_{\mu}) e^{-i \int_0^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu})} c_{\mu}^{\dagger}(t_0) . \quad (1.83)$$

Ressaltamos que mesmo não sendo possível a associação dos processos Auger à “cauda”<sup>11</sup>, o modelo ainda tem aplicabilidade, já que, como veremos no próximo capítulo, o espectro de estados envolvidos na transferência de carga é finito. Neste caso, o valor de  $D$  deve ser tal que o mencionado espectro esteja totalmente contido dentro da banda. Eventualmente,  $D$  deverá ser bem maior que  $\Gamma$  para que esta condição seja satisfeita.

No limite em que  $\Gamma$  vai a zero, a equação (1.81) se reduz simplesmente à equação (1.55), isto é, ao limite de dois níveis. Como já mencionamos, há muitas soluções analíticas conhecidas para o problema homogêneo, isto é, com  $F(t) = 0$  (ver tabela 1.1). Estas podem ser diretamente aplicadas para a resolução da Eq. (1.81), sendo necessário encontrarmos, além disso, uma solução particular do problema, que pode ser obtida através do método da variação de parâmetros [56]. É interessante notar também que o termo não homogêneo,  $F(t)$ , representa a interação do estado localizado com todos os estados do *continuum* fora da região central.

### 1.5.2. Processos Quasi-Ressonantes e Auger “Intensos”

No caso em que os processos Auger são mais intensos, isto é, em que não é válida a desigualdade  $\Lambda(\varepsilon_c) \ll \Delta(\varepsilon_c)$ , e que, além disso,  $u(t) \neq u_2(t)$ , adotaremos o modelo mais geral:

$$\Lambda(\varepsilon) = \Lambda_0 , \quad (1.84)$$

$$\Delta(\varepsilon) = V^2 \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\varepsilon - \varepsilon_c)^2} . \quad (1.85)$$

Neste caso, não precisamos nos preocupar com a “cauda” da *lorentziana*, já que  $\Lambda(\varepsilon)$  será dominante para  $\varepsilon \gg \varepsilon_c$ . Por este motivo, continuaremos admitindo que a banda  $\{\mu\}$  se estende por uma região de largura  $D$ , apesar de termos escrito  $\Delta(\varepsilon)$  como se a banda se estendesse por todo espaço.

É evidente que o problema da subseção anterior é, formalmente, um caso particular do problema atual (limite  $\Lambda_0 \rightarrow 0$ ). Novamente supondo a banda  $\{k\}$  ( $\{\ell\}$ ) inicialmente vazia (cheia) e calculando o conjugado da equação (1.77), obteremos:

---

<sup>11</sup>Por exemplo, se o nível atômico estiver acima do nível de Fermi, caso em que processos de captura Auger não são energeticamente possíveis.

$$\begin{aligned} i \frac{d\tilde{c}_a^\dagger(t)}{dt} = & -u(t) \sum_{\mu} V_{\mu} c_{\mu}^\dagger(t_0) e^{-i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} - i \Lambda_0 |u_2(t)|^2 \tilde{c}_a^\dagger(t) \\ & - i V^2 u(t) \int_{t_0}^t d\tau u(\tau) e^{-i \int_{\tau}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_c - i\Gamma) dt'} \tilde{c}_a^\dagger(\tau). \end{aligned} \quad (1.86)$$

Definindo o novo operador:

$$\tilde{b}_a^\dagger(t) = \tilde{c}_a^\dagger(t) \exp \int_0^t dt' \Lambda_0 |u_2(t')|^2, \quad (1.87)$$

chegaremos a uma equação completamente análoga à (1.80). Repetindo o procedimento anterior, vem:

$$\frac{d^2 \tilde{b}_a^\dagger(t)}{dt^2} + \alpha(t) \frac{d\tilde{b}_a^\dagger(t)}{dt} + V^2 |u(t)|^2 \tilde{b}_a^\dagger(t) = F_2(t), \quad (1.88)$$

onde

$$\alpha(t) = \Gamma - \Lambda_0 |u_2(t)|^2 - i(\varepsilon_c - \varepsilon_a(t)) - \frac{1}{u(t)} \frac{du(t)}{dt}, \quad (1.89)$$

$$F_2(t) = e^{\int_0^t dt' \Lambda_0 |u_2(t')|^2} u(t) \sum_{\mu} V_{\mu}^* (\varepsilon_c + i\Gamma - \varepsilon_{\mu}) e^{-i \int_0^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} c_{\mu}^\dagger(t_0). \quad (1.90)$$

Se considerarmos a banda  $\{\mu\}$  completamente cheia, de modo que  $F(t)$  fique igual a zero, obteremos novamente o problema de dois níveis, só que agora com energias complexas (tempos de vida finitos). Este último limite, correspondendo à interação de dois estados quase estacionários, foi aplicado aos problemas de colisões envolvendo átomos ou íons pesados [57], neutralização de íons espalhados por superfícies<sup>12</sup> [22], “destacamento” de elétrons em colisões de íons negativamente carregados [58], dentre outros [59].

É interessante observarmos que, assim como  $\Gamma$  pode ser relacionado com um tempo de vida finito de um estado virtual  $|c\rangle$ ,  $\Lambda_0 |u_2(t)|^2$  pode ser interpretado como um tempo de vida, associado ao decaimento por captura Auger, de uma lacuna no estado  $|a\rangle$ .

Antes de terminarmos esta seção, lembramos que devemos fazer  $u_2(t) = 0$  sempre que  $\varepsilon_a(t) > \varepsilon_F$ , caso contrário seriam permitidos processos de captura Auger fisicamente inaceitáveis (ver seção 1.4).

---

<sup>12</sup>Voltaremos a este assunto no capítulo 4.

## 1.6. Objetivos

Para qualquer dos modelos descritos na seção anterior, podemos escrever:

$$\tilde{c}_a^\dagger(t) = S_a(t)\tilde{c}_a^\dagger(-\infty) + \sum_{\mu} V_{\mu}^*(\varepsilon_c + i\Gamma - \varepsilon_{\mu}) S_{\mu}(t)c_{\mu}^\dagger(-\infty), \quad (1.91)$$

o que decorre do fato de as equações diferenciais dos modelos serem lineares e, ainda, dos termos não homogêneos dependerem linearmente de  $c_{\mu}^\dagger(-\infty)$ . As equações obedecidas por  $S_a(t)$  e  $S_{\mu}(t)$  são facilmente obtidas ao substituirmos a expansão anterior nas Eqs. (1.81) e (1.88).

Como conseqüência, a probabilidade de o estado  $|a\rangle$  permanecer desocupado ficará:

$$P^+(t) = 1 - n_a(t) = (1 - n_a(-\infty))|S_a(t)|^2 + \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_c + D/2} d\varepsilon |S(\varepsilon, t)|^2, \quad (1.92)$$

onde  $S(\varepsilon, t) = V\sqrt{\Gamma}S_{\mu}(t)$  e  $\mu$  é tal que  $\varepsilon_{\mu} = \varepsilon$ .

No caso em que banda se estende por todo o espaço e é vazia ( $\varepsilon_F \rightarrow -\infty$ ), não há transferência de carga, desde que a ocupação inicial no estado localizado seja zero ( $n_a(-\infty) = 0$ ). Isto porque simplesmente não há elétrons no sistema nesta situação. Obtemos, desse modo, a seguinte condição de “normalização”:

$$|S_a(t)|^2 + \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon |S(\varepsilon, t)|^2 = 1, \quad (1.93)$$

que nos permite reescrever a Eq. (1.92) na seguinte forma:

$$P^+(t) = 1 - \int_{\varepsilon_c - D/2}^{\varepsilon_F} d\varepsilon |S(\varepsilon, t)|^2 - \left( \int_{-\infty}^{\varepsilon_c - D/2} d\varepsilon |S(\varepsilon, t)|^2 + \int_{\varepsilon_c + D/2}^{\infty} d\varepsilon |S(\varepsilon, t)|^2 \right). \quad (1.94)$$

A função  $|S(\varepsilon, t)|^2$ , que chamaremos de função espectral, contém, portanto, a contribuição para a transferência de carga, no instante  $t$ , de estados com energia em torno de  $\varepsilon$ . Em particular, o termo entre parênteses representa, no caso em que  $\Lambda_0 = 0$ , a contribuição da “cauda” da *lorentziana*, que associamos a processos Auger.

Nosso objetivo nos próximos capítulos é investigar em detalhes a dependência de  $S(\varepsilon, t)$  e de  $P^+(t)$  com respeito aos parâmetros característicos do sistema, relacionados no início desta introdução.

No Capítulo 2, consideraremos que os processos Auger possam ser representados pela “cauda” da *lorentziana*. Investigaremos a Eq. (1.81), supondo a energia do nível atômico constante, para dois potenciais distintos:

$$\varepsilon_a(t) = \varepsilon_a^0 \tag{1.95a}$$

$$(1) \quad u(t) = \exp(-|t|/\tau) \quad (\text{potencial de Demkov}) \tag{1.95b}$$

$$(2) \quad u(t) = \text{sech}(t/\tau) \quad (\text{potencial de Rosen-Zener}) \tag{1.95c}$$

A contribuição dos estados do *continuum* e os possíveis regimes de transferência da carga serão investigados e os resultados fisicamente interpretados. A possibilidade da não analiticidade do potencial de Demkov introduzir efeitos espúrios na ocupação do buraco será abordada, através da comparação com o potencial de Rosen-Zener.

Nosso ponto de partida no Capítulo 3 será a Eq. (1.88), a partir da qual também derivaremos  $S(\varepsilon, t)$  e  $P^+(t)$ , investigando o caso em que:

$$\varepsilon_a(t) = \varepsilon_a(\infty) + (\varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty)) \exp(-2|t|/\tau) \tag{1.96a}$$

$$u(t) = \exp(-|t|/\tau) \tag{1.96b}$$

$$u_2(t) = \exp(-|t|/\tau) \tag{1.96c}$$

Interessados nos efeitos devidos à variação temporal do nível atômico e à inclusão do termo de decaimento Auger,  $\Lambda_0$ , estudaremos novamente a contribuição dos estados do *continuum* e os possíveis regimes de transferência de carga.

Trataremos, no Capítulo 4, a interpretação de experimentos de neutralização de gases nobres espalhados por superfícies sólidas. Finalmente, na Conclusão, resumiremos os resultados obtidos e apresentaremos questões para futura investigação.

## 2. Processos Quasi-Ressonantes e Auger: $\varepsilon_a(t)$ Constante

Neste capítulo, vamos estudar a Eq. (1.81), supondo  $\varepsilon_a(t) \approx \varepsilon_a^0$  constante. Admitiremos que os processos Auger sejam “fracos”, isto é, modeláveis pela “cauda” da função *lorentziana*. O caso em que  $\varepsilon_a(t)$  varia ao longo do tempo será tratado no próximo capítulo, onde incluiremos também processos Auger intensos, representados por  $\Lambda_0$ .

Investigaremos primeiramente o potencial de Demkov,  $u(t) = \exp(-|t|/\tau)$  [27]. Note-mos, primeiramente, que  $\tau$  está ligado ao tempo de duração da interação, que é inversamente proporcional à velocidade da partícula incidente. Por isto, escreveremos

$$\tau = \frac{1}{\gamma v}, \quad (2.1)$$

onde  $v$  é a velocidade da partícula e  $\gamma$  é uma medida da região em que o acoplamento entre o estado  $|a\rangle$  e a banda  $\{\mu\}$  é considerável. O potencial de Demkov será então:

$$u(t) = \exp(-\gamma v |t|). \quad (2.2)$$

Definindo a nova variável

$$x = |u(t)|^2 = \exp(-2\gamma v |t|), \quad (2.3)$$

não é difícil verificar que a Eq. (1.81) ficará:

$$\frac{d^2 \tilde{c}_a^\dagger}{dx^2} + \frac{a_1^\mp}{x} \frac{d\tilde{c}_a^\dagger}{dx} + \frac{(a_2)^2}{x} \tilde{c}_a^\dagger = \frac{1}{x^2} \frac{F(t)}{(2\gamma v)^2}, \quad (2.4)$$

onde  $a_1^\mp$  e  $a_2$  são os adimensionais

$$a_1^\mp = \frac{1}{2} \pm \frac{\Gamma}{2\gamma v} \pm \frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon_c)}{2\gamma v}, \quad (2.5)$$

$$a_2 = \frac{V}{2\gamma v}, \quad (2.6)$$

enquanto os índices  $\mp$  se referem, respectivamente, aos ramos de entrada ( $t < 0$ ) e saída da trajetória ( $t > 0$ ). A solução geral de (2.4) é uma combinação das soluções do problema homogêneo (onde  $F(t) = 0$ ) com uma solução particular, obtida, por exemplo, através do método da variação de parâmetros [56]. Apesar de direto, o desenvolvimento que leva à solução é razoavelmente longo e foi deixado para o Apêndice C. As equações obtidas envolvem funções que podem ser determinadas numericamente de modo simples (ver eqs. (C.31), (C.35)). Basicamente duas funções aparecem no desenvolvimento, a saber, as *séries hipergeométricas*:

$${}_0F_1(\nu; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu+n)} \frac{x^n}{n!}, \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} I(\alpha, \nu; x) &= \frac{1}{\alpha+1} {}_1F_2(\alpha+1; \alpha+2, \nu; x) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu+n)} \frac{1}{\alpha+n+1} \frac{x^n}{n!}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

O cálculo numérico das ocupações e densidades espectrais baseia-se simplesmente nestas expansões em série das funções hipergeométricas, que têm convergência mais rápida, p. ex., que a da função exponencial.

## 2.1. Banda Cheia

Se, inicialmente, a banda  $\{\mu\}$  estiver completamente cheia, ou seja, no limite em que  $\varepsilon_F \rightarrow \varepsilon_c + D/2$ , a ocupação final do buraco no estado localizado, dada pela Eq. (C.35), ficará simplesmente:

$$P^+ = 1 - n_a(\infty) = (1 - n_a(-\infty)) |f_1(a_1^-, a_2)|^2. \quad (2.9)$$

onde  $f_1(a_1^-, a_2)$  está definida na Eq. (C.23).

A Fig. (2.1) mostra um gráfico de  $P^+$  para a banda inicialmente cheia, no caso ressonante<sup>1</sup>, em função do adimensional  $V/\gamma v$ , que denominaremos *potencial efetivo*, para diversos valores de  $\Gamma/V$ . Para  $\Gamma/V < 2$ , a ocupação final tem um comportamento oscilatório amortecido, enquanto que, para  $\Gamma/V > 2$ , o comportamento é puramente amortecido.

---

<sup>1</sup>Chamaremos de ressonante a situação em que a energia do nível atômico coincide com a do centro da banda *lorentziana* ( $\varepsilon_a = \varepsilon_c$ )

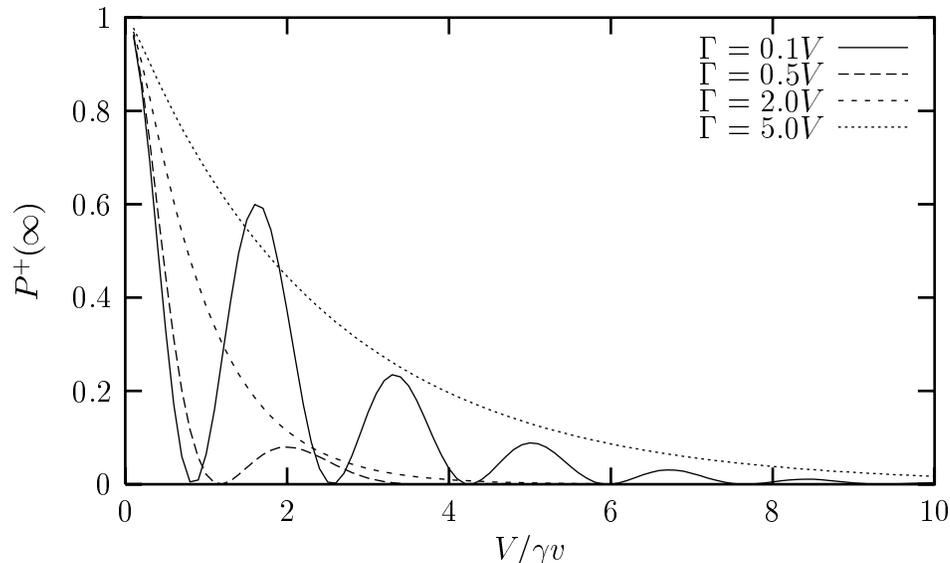


Figura 2.1.: A ocupação final do buraco no estado localizado,  $P^+(\infty)$ , no caso ressonante ( $\varepsilon_a = \varepsilon_c$ ), com a banda inicialmente cheia ( $\varepsilon_F \rightarrow \varepsilon_c + D/2$ ). Os valores de  $\Gamma$  foram escolhidos de modo a ilustrar a transição entre os regimes oscilatório amortecido e puramente amortecido.

Para interpretarmos este resultado, consideremos primeiramente o problema de dois níveis, ou seja, o caso  $\Gamma = 0$  (Modelo de Demkov [27]). A função de onda do sistema poderá então ser escrita como uma superposição dos estados  $|a\rangle$  e  $|c\rangle$ . Como estes estados não são auto-estados do problema, suas amplitudes evoluirão ao longo do tempo, contendo termos com fases diferentes, devido ao potencial de interação. Estas fases são responsáveis pelo fenômeno de interferência que dá origem às oscilações observadas para  $\Gamma$  pequeno (Oscilações de Stueckelberg [60]). Se agora pensarmos a banda como um estado virtual  $|c\rangle$  de meia largura  $\Gamma$ , podemos claramente associar o amortecimento das oscilações a esta largura; o elétron capturado pela banda se “difunde” por ela, tanto mais completamente quanto maior  $\Gamma$ . Ademais, a interferência é tão mais intensa quanto maior for o potencial  $V$ , o que explica porque a transição entre os regimes depende da razão  $\Gamma/V$ .

A partir da definição de  $\Delta(\varepsilon)$ , é fácil verificar que o limite de Banda larga é recuperado se fizermos  $\Gamma \rightarrow \infty$ , ao mesmo tempo em que mantemos a razão  $V^2/\Gamma$  constante. Neste caso,  $\Gamma$  é sempre muito maior que  $V$ , motivo pelo qual não podem ocorrer oscilações na ocupação atômica neste limite (compare com a Fig. (1.2)).

O gráfico da Fig. (2.2) ilustra o caso não ressonante, ou seja,  $\delta\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_c \neq 0$ . As oscilações da ocupação final em função de  $V/\gamma v$  são reduzidas em comparação ao caso ressonante. Isto porque, sabemos do limite de dois níveis, quanto menor a razão  $V/\delta\varepsilon$  menos intenso é o acoplamento entre os estados  $|a\rangle$  e  $|c\rangle$ , resultando em menor diferença entre as suas fases; como conseqüência, a interferência entre os estados será menos intensa,

implicando em menos oscilações.

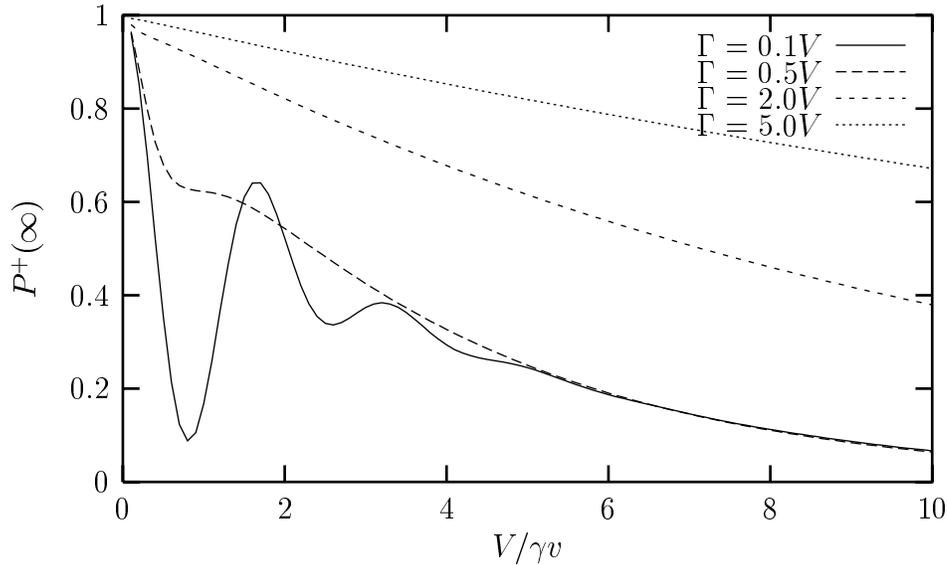


Figura 2.2.: Gráfico similar ao anterior, agora no caso não ressonante. Escolhemos, como ilustração,  $\varepsilon_c - \varepsilon_a = 3\Gamma$ . Tanto a transferência de carga quanto as oscilações são menos intensas do que no caso ressonante.

Além do enfraquecimento das oscilações, ocorre também redução na intensidade da transferência de carga, já que os processos de transferência entre o estado atômico e o centro da banda serão energeticamente desfavoráveis. Neste caso, à medida que aumentamos  $\delta\varepsilon$ , os processos Auger vão ficando cada vez mais importantes, ou seja, o efeito da “cauda” da *lorentziana* vai aumentando.

No gráfico da Fig. (2.2), mantivemos as diferenças de energia entre os estados  $|a\rangle$  e  $|c\rangle$  proporcionais à largura  $\Gamma$ . Podemos, de outro modo, nos perguntar: *dados valores fixos de  $V$  e  $\delta\varepsilon$ , qual a largura de banda,  $\Gamma$ , que corresponde à máxima transferência de carga?* O gráfico da Fig. (2.3) é similar ao anterior, só que agora fizemos  $|\delta\varepsilon|$  proporcional a  $V$ . A máxima transferência de carga (mínimo de  $P^+(\infty)$ ), para velocidades baixas e intermediárias ( $V/\gamma v > 1$ ), ocorre no caso em que  $\Gamma = |\delta\varepsilon|$ .

Este comportamento parece ser causado pela competição de dois fatores. Um deles corresponde ao efeito dissipativo de  $\Gamma$ , que reduz a interferência responsável pelas oscilações; o outro está ligado ao papel de  $\Gamma$  como largura de banda, de modo que quanto maior o seu valor, menor a quantidade de estados da banda interagindo em ressonância com o estado atômico. Acontece que, apesar de mais estados da banda interagirem ressonantemente para pequenos valores de  $\Gamma$ , mais intensas serão as oscilações, que não favorecem a transferência de carga. O regime de máxima transferência deve ser, portanto, tal que  $\Gamma$  seja grande o suficiente para diminuir o efeito das oscilações e, ao mesmo tempo, pequeno o suficiente

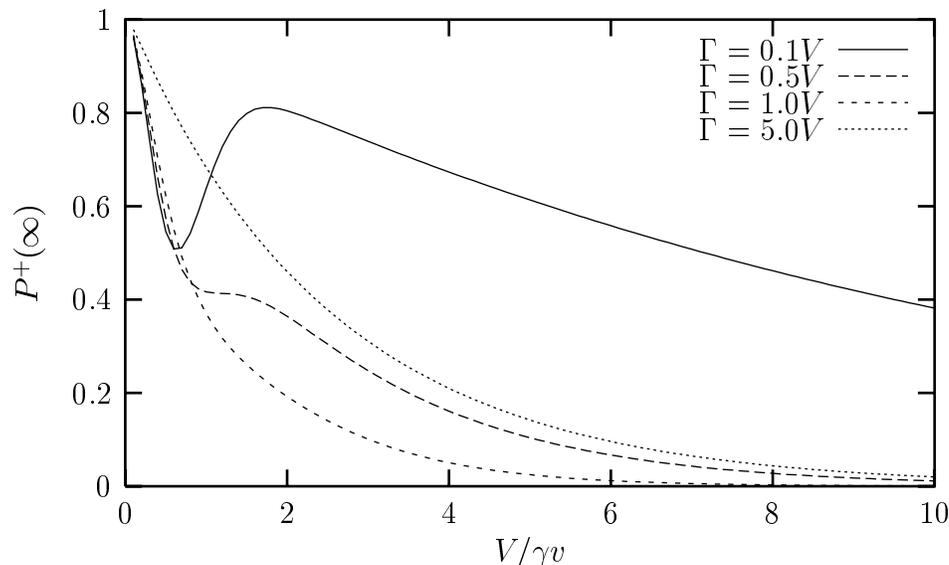


Figura 2.3.: Novamente o caso não ressonante, agora com  $\varepsilon_c - \varepsilon_a = V$ . A máxima transferência de carga para velocidades baixas e intermediárias ( $V/\gamma v > 1$ ) ocorre para  $\Gamma = \varepsilon_c - \varepsilon_a$ .

para que um bom número de estados na banda participem ressonantemente. Este regime parece corresponder ao valor  $\Gamma = \varepsilon_c - \varepsilon_a$ .

Queremos analisar agora o limite de banda larga. A questão é: *para que valor de  $\Gamma$ , comparado com  $V$ , podemos desconsiderar a estrutura eletrônica da banda  $\{\mu\}$  e substituir a lorentziana por uma banda larga?* Consideremos o caso ressonante, isto é,  $\varepsilon_a = \varepsilon_c$ . Definindo  $\Delta_0 = V^2/\Gamma$ , ou seja,  $\Delta_0 = \Delta(\varepsilon_a)$ , a questão pode ser respondida se descobirmos os casos em que  $P^+$  depende apenas de  $\Delta_0$ , e não de  $\Gamma$  e  $V$  separadamente. O gráfico da Fig. (2.4) mostra  $P^+$  em função de  $\Delta_0/\gamma v$  para diversos valores de  $\Gamma/V$ .

Notamos que para  $\Gamma/V = 4$ , o limite de banda larga já é praticamente alcançado. Para  $\Gamma/V = 2$ , a transferência de carga é ligeiramente maior que aquela da banda larga, no caso de baixas velocidades, e menor para altas velocidades. Apesar disto, as curvas são qualitativamente semelhantes. Tendo em vista que a determinação teórica de  $\Delta_0$  é imprecisa, na prática é impossível distinguir o caso  $\Gamma/V = 2$  do limite de banda larga. Em outras palavras, podemos aproximar o problema através do limite de banda larga sempre que estivermos no regime não oscilatório<sup>2</sup>.

Para que fique mais claro o exposto acima, no gráfico da Fig. (2.5) apresentamos  $P^+$  em escala logarítmica, normalmente utilizada na apresentação de resultados experimentais. No limite de banda larga, sabemos que este gráfico deve ser uma linha reta. Para  $\Gamma/V = 2$ ,

<sup>2</sup>Isto não é correto, entretanto, nos casos em que o estado localizado se desloca ao longo do tempo e este deslocamento é comparável a  $\Gamma$ . Neste caso, a estrutura da banda será importante, conforme discutido no próximo capítulo.

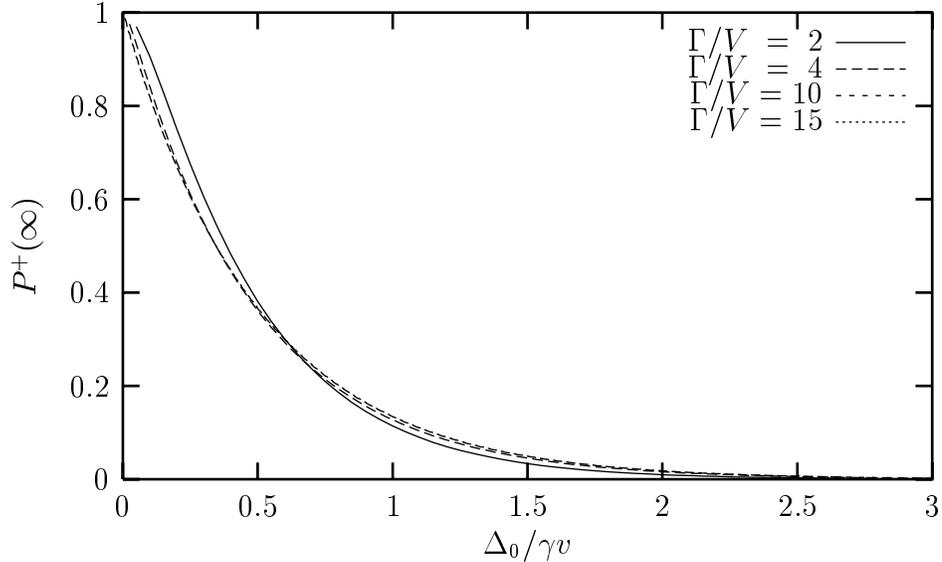


Figura 2.4.: Comparação da transferência de carga no regime não oscilatório com o limite de banda larga. Para  $\Gamma/V = 4$ , o limite de banda larga já é praticamente alcançado. Mesmo para  $\Gamma/V < 4$ , as curvas têm comportamento qualitativo bastante semelhante.

o afastamento em relação à reta é bem pequeno, enquanto que para  $\Gamma/V = 1$  a diferença é aguda, já que esse caso corresponde ao regime oscilatório.

Como já mencionamos, os processos Auger tornam-se dominantes à medida que aumentamos  $\delta\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_c$ . Neste caso, esperamos que o gráfico de  $\log P^+$  se aproxime de modo cada vez melhor a uma linha reta. A expectativa é confirmada no gráfico seguinte, onde mantivemos  $\Gamma = V$  e variamos  $\delta\varepsilon/\Gamma$ . O resultado confirma que a representação dos processos Auger pouco intensos pela “cauda” da *lorentziana* é correta.

## 2.2. A Importância da Forma do Potencial

É natural que nos perguntemos se a forma do potencial de Demkov, não analítica no ponto de retorno,  $t = 0$ , pode introduzir algum tipo de efeito espúrio na ocupação final do estado atômico. Esta questão foi levantada inicialmente no contexto do problema de dois níveis, ou seja, no caso  $\Gamma = 0$  [61]. Neste caso, Vitanov mostrou, comparando os resultados do potencial não analítico com os de potenciais analíticos escolhidos para se ajustarem com o não analítico de modo sucessivamente melhor, que o “bico” do potencial de Demkov não introduz efeitos espúrios nas probabilidades de transição [62].

Vamos a seguir comparar a transferência de carga obtida através do potencial de Demkov com a do potencial de Rosen-Zener, definido pela equação:

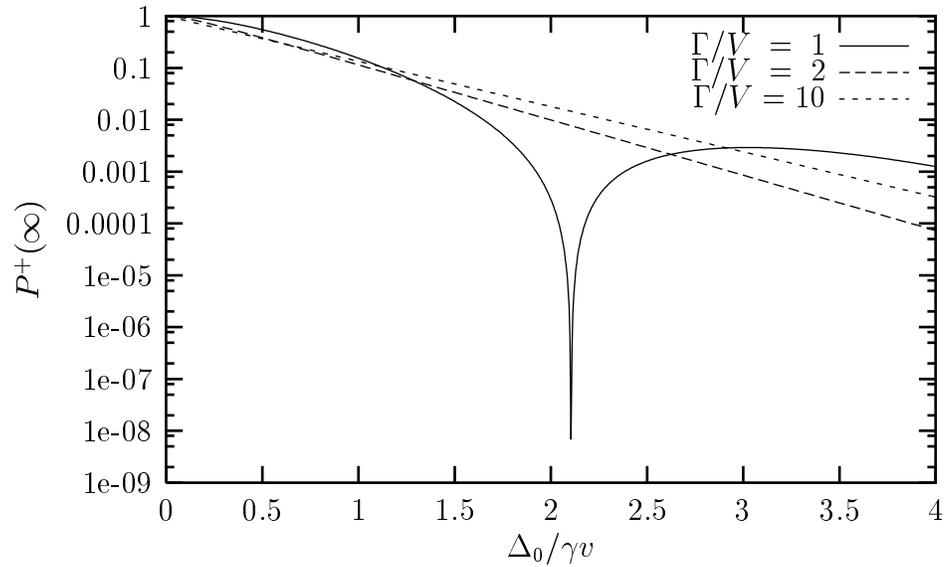


Figura 2.5.: Gráfico semelhante ao anterior, só que em escala logarítmica. Para  $\Gamma/V = 2$ , o desvio em relação à linha reta é pequeno. Para  $\Gamma/V = 1$ , o comportamento é completamente não linear.

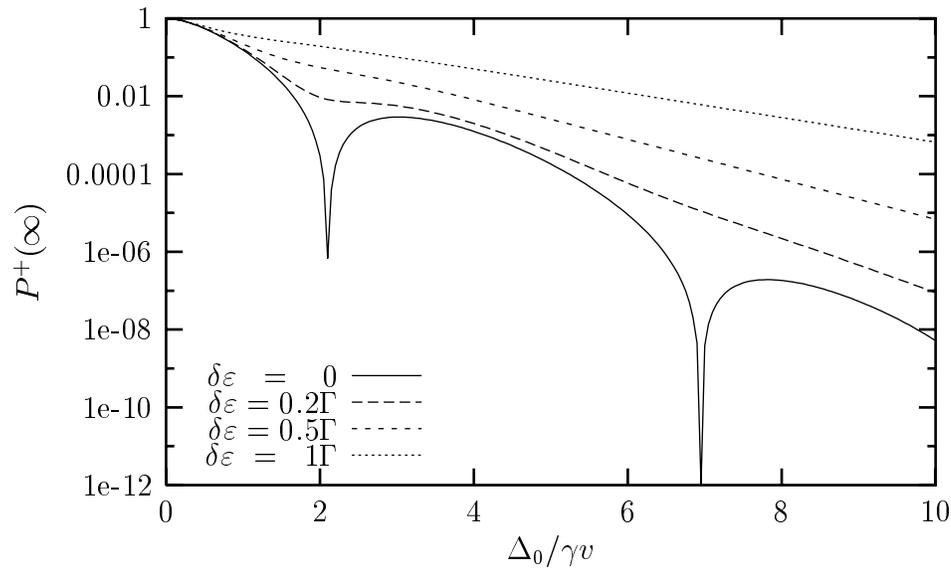


Figura 2.6.: Neste caso mantivemos  $\Gamma = V$ , variando  $\delta\varepsilon$ . Quanto maior seu valor, mais importante se torna a “cauda” da *lorentziana* e, portanto, mais importantes os processos Auger. Como esperado, a curva se aproxima de forma cada vez melhor de uma linha reta à medida que  $\delta\varepsilon$  aumenta.

$$u(t) = u_R \operatorname{sech}(A\gamma vt), \quad (2.10)$$

onde  $u_R$  e  $A$  são tais que a melhor aproximação exponencial para  $u_R \operatorname{sech}(A\gamma vt)$  é  $\exp(-\gamma v|t|)$ . Os valores aproximados são  $u_R \approx 0.83$  e  $A \approx 1.37$  (Ver Fig. (2.7)).

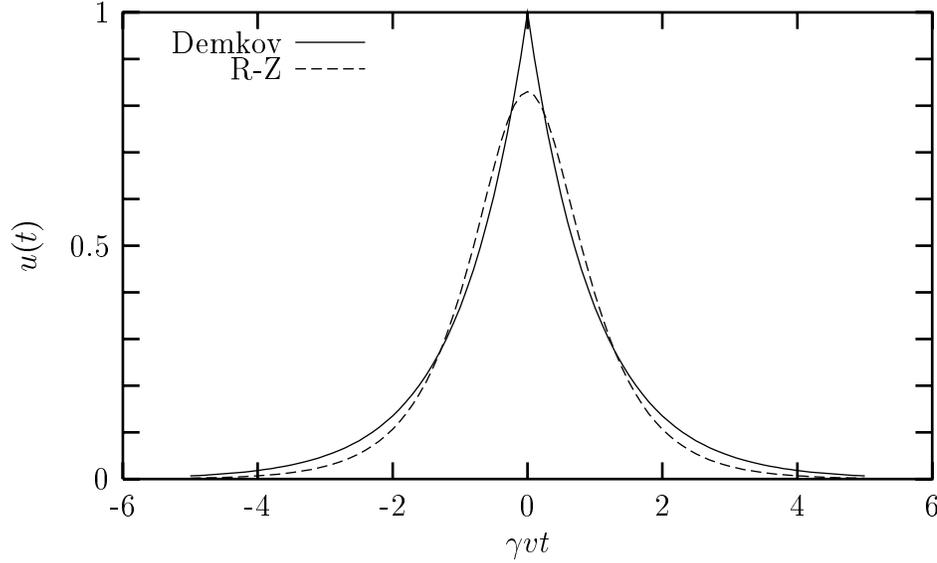


Figura 2.7.: Potenciais de Demkov e Rosen-Zener, com  $u_R = 0.83$  e  $A = 1.37$ .

No Apêndice C, derivamos a ocupação atômica para o potencial de Rosen-Zener. Considerando a banda inicialmente cheia e utilizando a relação [63],

$${}_2F_1(a, b; c; 1) = \frac{\Gamma(c) \Gamma(c - a - b)}{\Gamma(c - a) \Gamma(c - b)}, \quad (2.11)$$

a probabilidade de o estado atômico permanecer desocupado após o espalhamento (Eq. (C.46)) ficará:

$$P^+(\infty) = (1 - n_a(-\infty)) \left| \frac{\Gamma^2(\nu)}{\Gamma(\nu - \alpha) \Gamma(\nu + \alpha)} \right|^2, \quad (2.12)$$

onde

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{\Gamma}{2A\gamma v} + \frac{i(\varepsilon_a - \varepsilon_c)}{2A\gamma v}, \quad (2.13)$$

$$\alpha = \frac{u_R V}{A \gamma v}. \quad (2.14)$$

Na Fig. (2.8), comparamos os resultados dos dois potenciais, no caso ressonante, para vários valores de  $\Gamma/V$ . Notamos que quanto maior  $\Gamma/V$ , melhor a coincidência entre as curvas, indicando que a forma exata do potencial não é importante para bandas largas. Já para  $\Gamma/V$  pequeno, as curvas não se ajustam (exceto para velocidades altas, tais que  $V/\gamma v < 1$ ), indicando que os resultados são quantitativamente sensíveis à forma do potencial. Como qualitativamente os resultados são semelhantes (comportamento oscilatório amortecido), acreditamos que a forma não analítica do potencial de Demkov não produza efeitos espúrios.

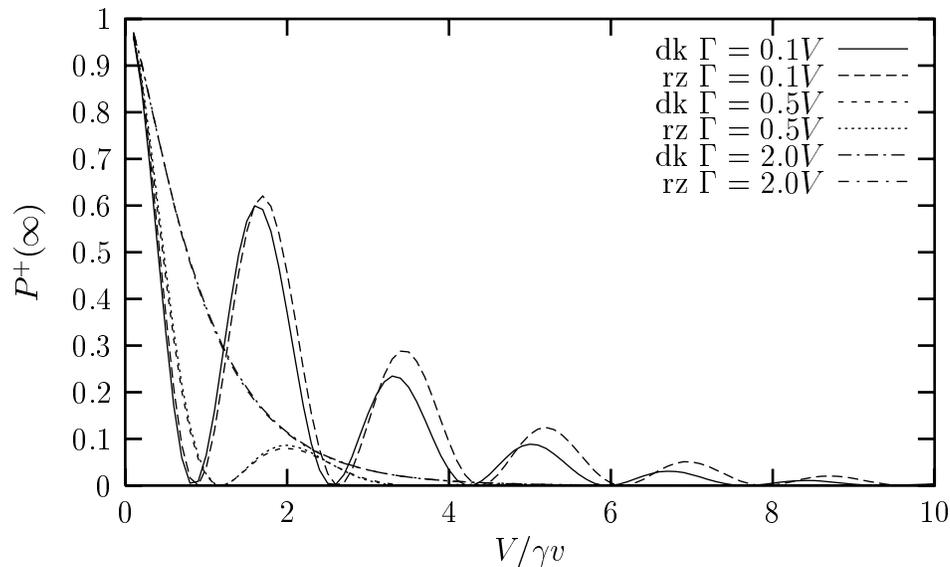


Figura 2.8.: Comparação entre os potenciais de Demkov e Rosen-Zener, no caso ressonante. O símbolo “dk” indica o potencial de Demkov, enquanto “rz” representa o de Rosen-Zener. Quanto maior  $\Gamma/V$ , mais próximos ficam os resultados dos dois potenciais. Em particular, nos casos  $\Gamma/V = 0.5$  e  $\Gamma/V = 2$ , as curvas praticamente se sobrepõem.

Variamos  $\delta\varepsilon$ , mantendo  $\Gamma = 0.1V$ , para ilustrar a situação não ressonante (Fig. (2.9)). Os resultados dos potenciais de Demkov e Rosen-Zener se aproximam à medida que  $\delta\varepsilon$  aumenta. Isto indica que a forma exata do potencial importa pouco se  $\delta\varepsilon$  for grande comparado a  $\Gamma$ . Lembrando que  $\delta\varepsilon$  grande está associado à predominância dos processos Auger sobre os *quasi*-ressonantes, concluímos que quanto mais importantes forem aqueles processos, menos importará a forma exata do potencial de interação. Como na situação

ressonante, não aparece nenhum efeito espúrio devido à não analiticidade do potencial de Demkov (mais uma vez, os resultados são qualitativamente semelhantes).

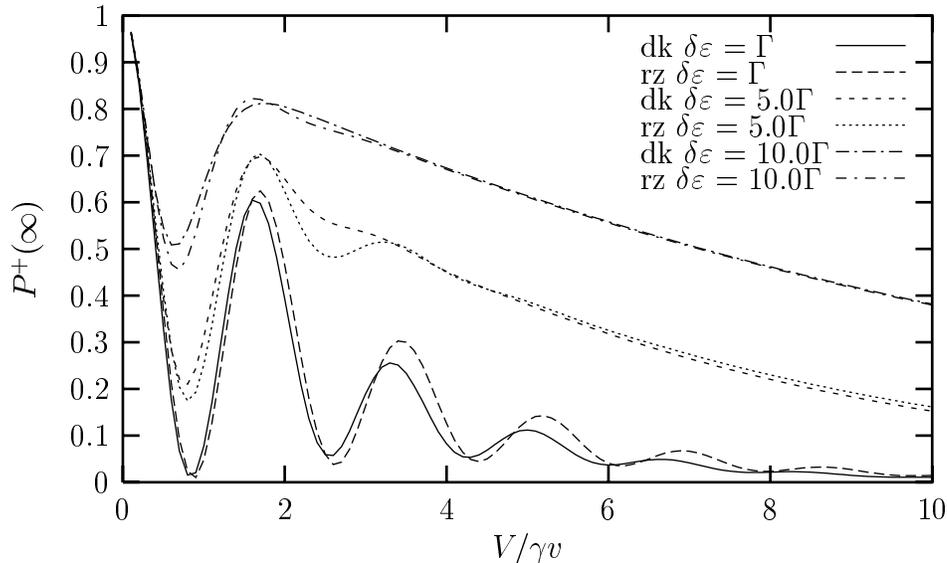


Figura 2.9.: Este gráfico é similar ao anterior, ilustrando agora a situação não ressonante. Escolhemos, como exemplo,  $\Gamma = 0.1V$ .

Devemos, na verdade, precisar melhor o que queremos dizer com “forma exata” do potencial. Na Fig. (2.7), observamos que a região de maior discrepância entre os potenciais é ao redor do ponto de retorno, onde  $t = 0$ . Por isto, os resultados que acabamos de apresentar indicam, na realidade, que, para  $\Gamma$  ou  $\delta\varepsilon$  grande, acontece pouca transferência de carga na região próxima a  $t = 0$ ; caso contrário, os resultados dos dois potenciais não seriam coincidentes. Seguindo esta linha de raciocínio, esperamos que, nos casos em que os resultados dos potenciais são bem distintos, deve ocorrer grande transferência na região do ponto de retorno. Isto não significa, entretanto, que ocorra pouca transferência fora desta região, mas sim que ocorre *transferência significativa ao longo de toda trajetória* (em outras palavras, fortes oscilações na ocupação). A investigação da ocupação ao longo do tempo (Seção 2.4) confirmará estas expectativas.

## 2.3. Incluindo a Ocupação na Banda

Passemos agora a investigar efeitos decorrentes da ocupação na banda  $\{\mu\}$ . Vamos estudar primeiramente a função densidade espectral em  $t \rightarrow \infty$ ,  $S_\infty(\varepsilon)$ , definida pela Eq. (C.36).

### 2.3.1. Contribuição dos Estados da Banda

#### Caso Ressonante

Analisaremos primeiramente o caso ressonante ( $\delta\varepsilon = 0$ ). Diremos que estamos no regime de altas velocidades se  $\Gamma/\gamma v \ll 1$  e no de baixas velocidades se  $\Gamma/\gamma v \gg 1$ ; caso contrário, diremos que o regime é de velocidade intermediárias. Escolhendo como zero a energia do estado localizado, vamos definir a *função espectral normalizada*:

$$F_\infty(\varepsilon) = |S_\infty(\varepsilon)/S_\infty(0)|^2. \quad (2.15)$$

Na Fig. (2.10), apresentamos o gráfico desta função, na situação de altas velocidades. Escolhemos como ilustração o valor  $\Gamma/\gamma v = 0.01$  e incluímos diversos valores do parâmetro  $\Gamma/V$ . Observamos que  $F_\infty(\varepsilon)$  é, neste caso, independente de  $\Gamma/V$ . Além disso, a curva é idêntica ao gráfico da função  $\Delta(\varepsilon)/\Delta(0)$ . Em outras palavras, a função espectral reflete perfeitamente a forma da banda, o que indica que o átomo “sente” igualmente a presença de toda a banda e que não há interferência entre processos Auger e *quasi*-ressonantes.

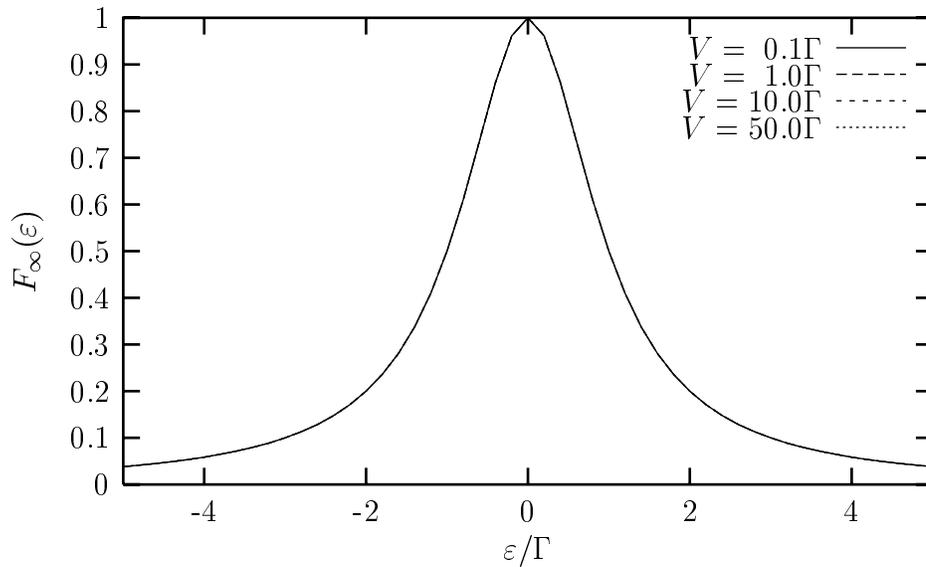


Figura 2.10.: Gráfico da função  $F_\infty(\varepsilon)$  em termos do adimensional  $\varepsilon/\Gamma$ , para altas velocidades (o valor do exemplo é  $\Gamma/\gamma v = 0.01$ ). As curvas correspondentes aos diversos valores de  $\Gamma/V$  estão praticamente superpostas. Como explicado no texto, o átomo “sente igualmente toda a banda”.

Para ilustrarmos o caso de baixas velocidades, escolhemos  $\Gamma/\gamma v = 10$  (Fig. (2.11)). A função espectral fica concentrada em região de largura menor ou igual a  $\gamma v$ ; completamente dentro da banda  $\{\mu\}$ , portanto. Por isto, os processos *quasi*-ressonantes são completamente

dominantes. À medida que aumentamos  $V$ , a largura da distribuição aumenta, até saturar no valor  $\gamma v$ .

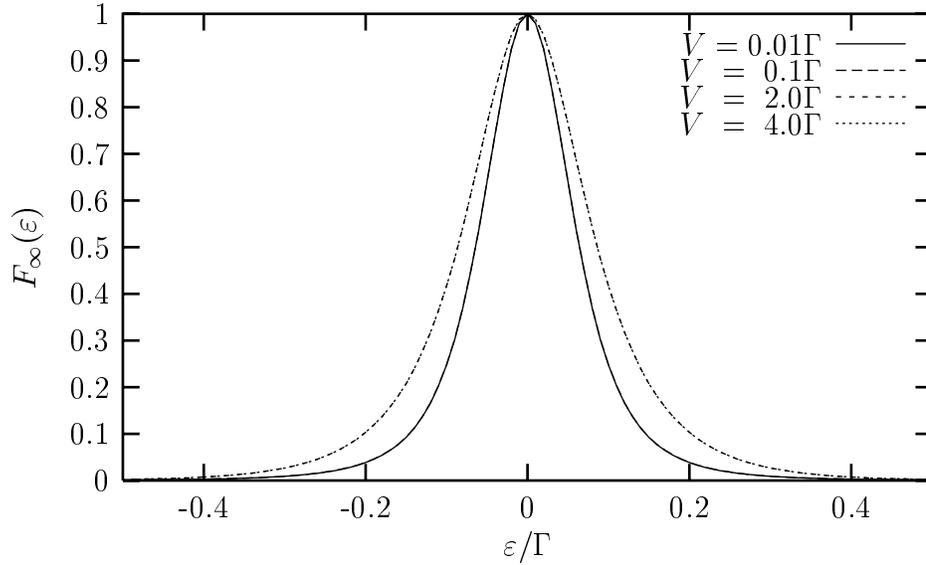


Figura 2.11.: A função  $F_\infty(\varepsilon)$  para baixas velocidades ( $\Gamma/\gamma v = 10$ ). A largura da distribuição é sempre menor ou igual a  $\gamma v$ , o que está associado à quase conservação de energia.

A explicação desta saturação está ligada à conservação de energia. Para um movimento infinitamente lento, não haveria troca de energia entre os elétrons e o átomo, de modo que apenas o processo exatamente ressonante, com  $\varepsilon = \varepsilon_a$ , seria possível. Para o movimento finito e ainda lento, poucos processos não conservativos poderão ocorrer, determinados pela “energia dinâmica”  $\gamma v$ . Neste caso, estados com energia fora do intervalo  $\varepsilon_a - \gamma v < \varepsilon < \varepsilon_a + \gamma v$  pouco participam no processo de transferência de carga. Se o potencial  $V$  for pequeno, o que significa interação mais fraca, este intervalo será ainda menor, por isso a saturação observada no gráfico da Fig. (2.11).

A física no caso de velocidades intermediárias é mais rica e mais difícil de ser analisada. Vamos estudar separadamente os casos de banda larga,  $\Gamma/V \geq 2$ , e banda estreita,  $\Gamma/V < 2$ . O gráfico da Fig. (2.12) ilustra o primeiro caso. Escolhemos como exemplo o valor  $\Gamma/V = 2$  e consideramos diversos valores de  $\Gamma/\gamma v$ .

Para velocidade muito baixas, recuperamos o resultado da Fig. (2.11), ou seja, a distribuição tem largura  $\gamma v$ , e a transferência de carga é praticamente conservativa. À medida que aumentamos  $\gamma v$ , a largura da distribuição aumenta monotonamente, até finalmente saturar no valor  $\Gamma$ . Este valor, como já vimos, corresponde ao caso de velocidades muito altas, no qual o átomo “sente toda a banda” (Fig. (2.10)).

Escolhemos, para ilustração do caso de banda estreita, o valor  $\Gamma = 0.1V$  (Fig. (2.13)). Os regimes de altas e baixas velocidades são idênticos ao caso anterior. A transição entre

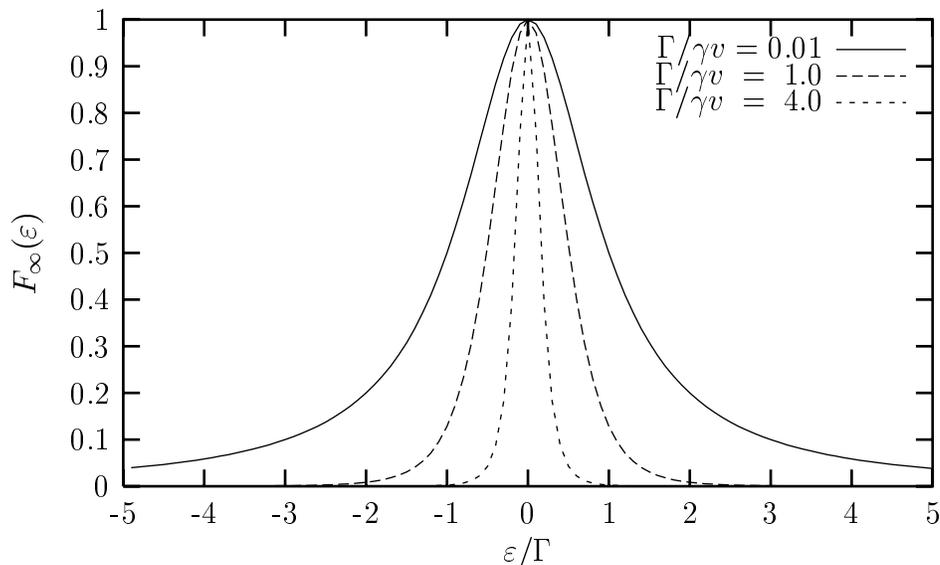


Figura 2.12.: Gráfico de  $F_\infty(\varepsilon)$  para o caso de banda larga ( $\Gamma/V = 2$ ). À medida que aumentamos  $\Gamma/\gamma v$ , a distribuição muda monotonicamente daquela com largura  $\Gamma$  (correspondendo a Fig. (2.10)) para a distribuição com largura  $\gamma v$  (Fig. (2.11)).

os regimes não é, porém, monótona: ocorrem oscilações na distribuição para velocidades intermediárias.

Estas oscilações têm origem na interferência entre as fases dos estados da banda e do estado atômico, e se estendem por uma região de tamanho  $V$ . Em outras palavras, o espectro de estados envolvidos na transferência de carga é determinado pela intensidade do potencial de interação. Este resultado está mais claramente demonstrado nos gráficos da Fig. (2.14). Trata-se do caso  $\Gamma = 0.05V$ , para vários valores de  $\Gamma/\gamma v$ , comparado com a *lorentziana* de largura  $\Gamma$ . As oscilações se estendem bastante fora da banda, por uma região da ordem de  $20\Gamma$ , valor que é exatamente igual ao potencial  $V$ .

Na Introdução deste trabalho, mencionamos que o modelo de banda *lorentziana* pode ser aplicável mesmo que não seja possível associar a “cauda” da distribuição a processos Auger. Para tanto, a largura total da banda,  $D$ , deve ser tal que contenha todo o espectro de estados envolvidos na transferência de carga (ver Eq. (1.79)). Em outras palavras, se não ocorrerem processos Auger, o modelo ainda será aplicável, para qualquer velocidade, desde que satisfeita a condição:

$$\frac{D}{2} \geq |\varepsilon_a - \varepsilon_c| + V. \quad (2.16)$$

Esta condição, repetimos, não é necessária se a modelagem dos processos Auger pela “cauda” for válida. Neste caso, podemos interpretar as fortes oscilações na função espectral

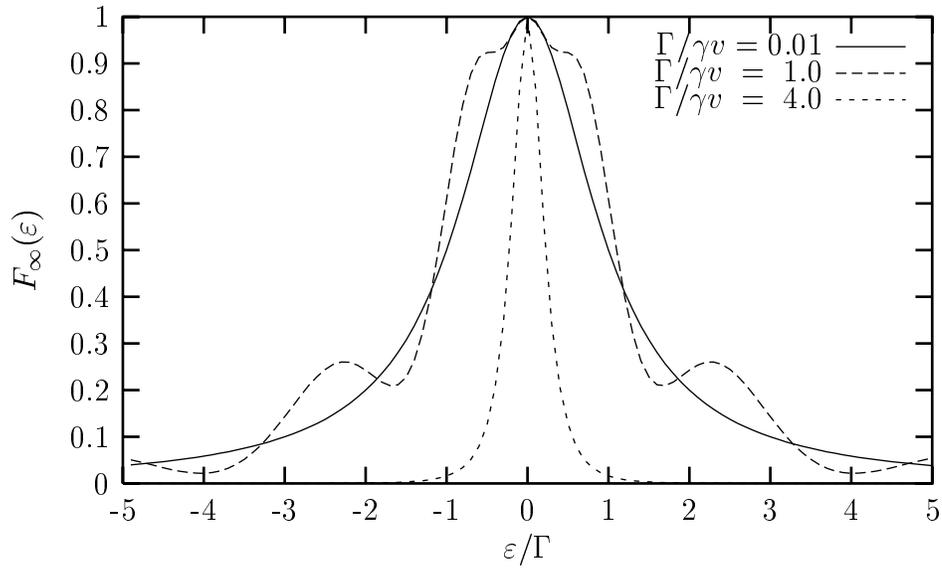


Figura 2.13.:  $F_\infty(\epsilon)$  no caso de banda estreita ( $\Gamma/V = 0.1$ ). Para  $\Gamma/\gamma v$  no regime de velocidades intermediárias ocorrem oscilações na distribuição.

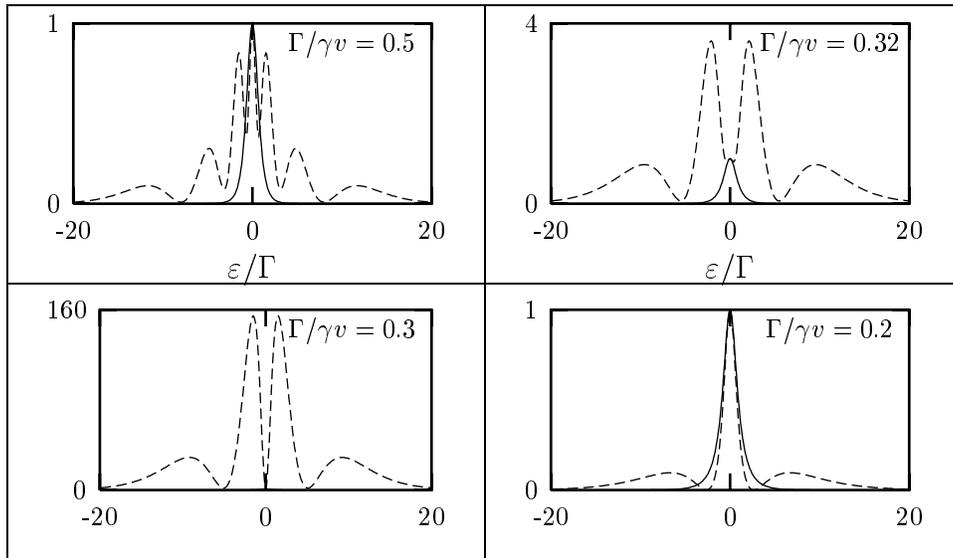


Figura 2.14.: Mudança na forma de  $F_\infty(\epsilon)$  à medida que variamos  $\Gamma/\gamma v$ . A linha tracejada corresponde a  $\Gamma = 0.05V$ , enquanto a linha contínua é simplesmente a função lorentziana.

como resultado da interferência entre processos Auger e *quasi*-ressonantes.

Outro interessante efeito que pode ser observado na Fig. (2.14), é que aumentando a velocidade, isto é, diminuindo  $\Gamma/\gamma v$ , alcançamos uma região onde  $F_\infty(\varepsilon_a)$  se torna um mínimo local. A transferência exatamente ressonante é praticamente suprimida neste caso. Aumentando ainda mais a velocidade, a transferência exatamente ressonante volta a dominar, ao mesmo tempo em que o comportamento oscilatório vai perdendo intensidade.

A “supressão” da transferência exatamente ressonante deve-se à interferência destrutiva entre as fases dos estados  $|a\rangle$  e  $|c\rangle$ . Ocorre para valores de  $V/\gamma v$  próximos de múltiplos inteiros de  $\pi$  e desde que  $\Gamma$  seja muito menor que  $V$ . Isto pode ser explicado a partir da Eq. (C.37), no limite em que  $\Gamma/\gamma v$  tende a zero. Utilizando as relações [63]:

$${}_0F_1(\nu + 1; -\frac{1}{4}z^2) = \left(\frac{2}{z}\right)^\nu \Gamma(\nu + 1)J_\nu(z), \quad (2.17)$$

$$J_{\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \operatorname{sen} z, \quad (2.18)$$

$$J_{-\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \operatorname{cos} z, \quad (2.19)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \quad (2.20)$$

podemos mostrar, através de um cálculo direto, que:

$$S_\infty(\varepsilon_a) \xrightarrow{\Gamma \rightarrow 0} 4I(-1/2, 3/2; -a_2^2) \operatorname{sen}^2\left(\frac{V}{\gamma v}\right) + \frac{I(-1, 1/2; -a_2^2)}{a_2} \operatorname{sen}\left(\frac{2V}{\gamma v}\right). \quad (2.21)$$

A função acima se anula para valores que satisfaçam à relação  $V/\gamma v = n\pi$ , onde  $n$  é inteiro. Esta argumentação, ressaltamos, permanece válida desde que  $\Gamma/\gamma v$  seja menor que  $1/2$ . À medida que aumentamos  $\Gamma/\gamma v$ , a transferência exatamente ressonante passa a dominar o processo de transferência de carga.

### Caso Não-Ressonante

Com o conhecimento adquirido no caso ressonante, podemos antecipar alguns resultados do caso não ressonante. Esperamos novamente que, para altas velocidades, o átomo “sinta” toda banda, de modo que a função espectral reproduza a *lorentziana*; para baixas velocidades, esperamos que a transferência seja máxima para o estado exatamente em

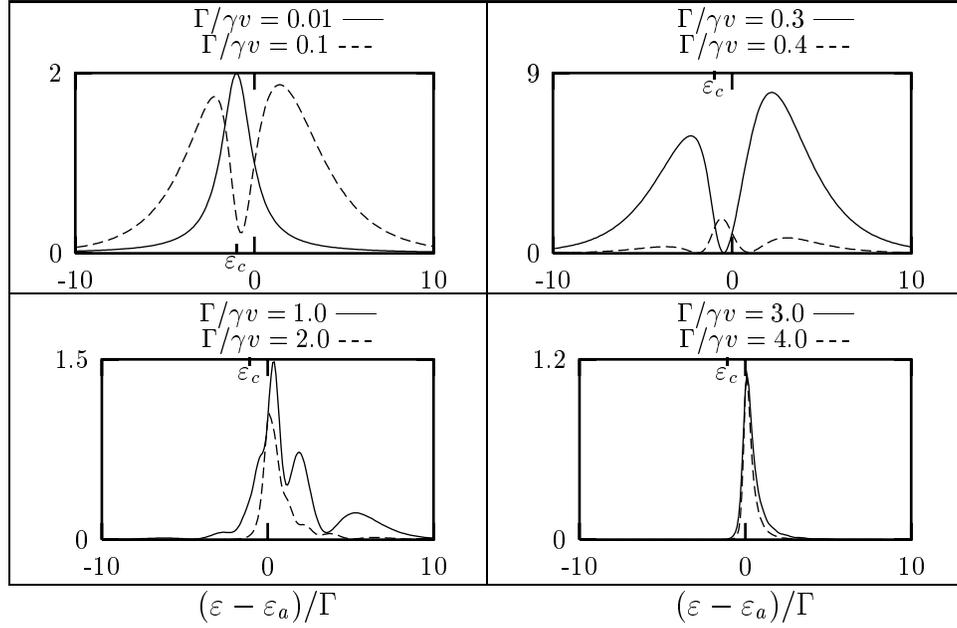


Figura 2.15.: Mudança na forma de  $F_\infty(\varepsilon)$  para o caso não ressonante. Como ilustração, escolhemos  $\delta\varepsilon = \Gamma$  e  $\Gamma = 0.1V$ .

ressonância com o estado atômico e a distribuição tenha largura da ordem  $\gamma v$ . Estas expectativas são confirmadas na Fig. (2.15), onde escolhemos como ilustração o caso em que  $\Gamma = 0.1V$  e  $\delta\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_c = \Gamma$ .

No caso em que  $F_\infty(\varepsilon)$  segue a *lorentziana* (altas velocidades), a máxima transferência de carga envolve estados próximos do centro da banda, ou seja, com energia em torno de  $\varepsilon_c$ . Aumentando  $\Gamma/\gamma v$ , notamos que novamente ocorre a supressão da transferência, neste caso não ressonante, com estados próximos ao centro da banda. Agora, porém, a distribuição se torna assimétrica, por conta da diferença de energia entre o nível localizado e o centro da banda. Aumentando ainda mais  $\Gamma/\gamma v$ , a transferência envolvendo estados com energia próxima de  $\varepsilon_a$  passa a ser dominante, ao mesmo tempo em que o comportamento oscilatório vai perdendo intensidade.

A Fig. (2.16) ilustra a situação de banda larga. Escolhemos, neste exemplo, o valor  $\Gamma = 2V$ . A transição do regime de altas velocidades, centrada em  $\varepsilon_c$ , para o regime de baixas velocidades, centrada em energias próximas de  $\varepsilon_a$ , é, nesse caso, monótona.

### 2.3.2. Ocupação Final no Átomo

Um efeito na ocupação final (em  $t \rightarrow \infty$ ) do estado atômico, devido às oscilações na função densidade espectral, fica imediatamente claro: como função da posição do nível de Fermi, a ocupação final pode apresentar vários “degraus”. Isto porque a ocupação é calculada através da integração da função espectral, que, tendo vários máximos e mínimos

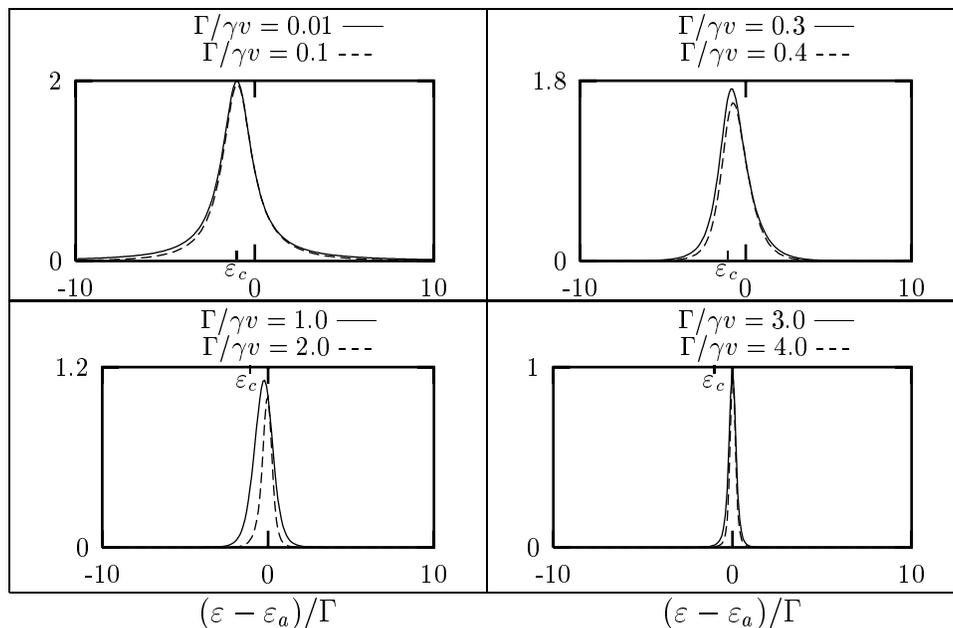


Figura 2.16.: Esta figura é similar à anterior, ilustrando agora o caso de banda larga ( $\Gamma = 2V$ ). A transição da distribuição centrada em  $\varepsilon_c$  para a centrada em  $\varepsilon_a$  é monótona.

locais, causará o aparecimento de platôs na ocupação final.

Na Fig. (2.17), observamos o aparecimento destes platôs. Trata-se de um gráfico da ocupação final em função da posição relativa do nível de Fermi, no caso ressonante ( $\delta\varepsilon = 0$ ) e para  $\Gamma = 0.1V$ . Escolhemos como largura total da banda o valor  $D = 10\Gamma$ . Para  $V/\gamma v = 10$ , a função espectral é oscilatória e os platôs podem ser observados; no caso  $V/\gamma v = 20$ , a função espectral tem um único máximo, resultando em uma variação na ocupação na forma de apenas um degrau.

Passemos agora à análise da probabilidade de manter o buraco no estado  $|a\rangle$ , dado que inicialmente o estado estava desocupado ( $n_a(-\infty) = 0$ ), como função do potencial efetivo,  $V/\gamma v$ , para diferentes valores  $\varepsilon_F$ .

Começando com a banda completamente cheia, esperamos, é claro, que a transferência de carga seja reduzida à medida que diminuamos o valor de  $\varepsilon_F$ . A expectativa é confirmada no gráfico da Fig. (2.18), onde fizemos  $\delta\varepsilon = 0$  e  $\Gamma = V$ .

É interessante notar que a frequência das oscilações também é reduzida à medida que diminuimos  $\varepsilon_F$ . O valor  $\varepsilon_F - \varepsilon_a = 5\Gamma$  corresponde, dada nossa escolha  $D = 10\Gamma$ , à situação de banda inicialmente cheia, e é o caso onde o comportamento oscilatório é mais intenso como função de  $V/\gamma v$ .

A explicação desta redução nas oscilações, à medida que reduzimos  $\varepsilon_F$ , está ligada à possibilidade de o átomo transferir de volta, para estados acima do nível de Fermi, o elétron que o tenha neutralizado no ramo de entrada da colisão. Em outras palavras, a excitação

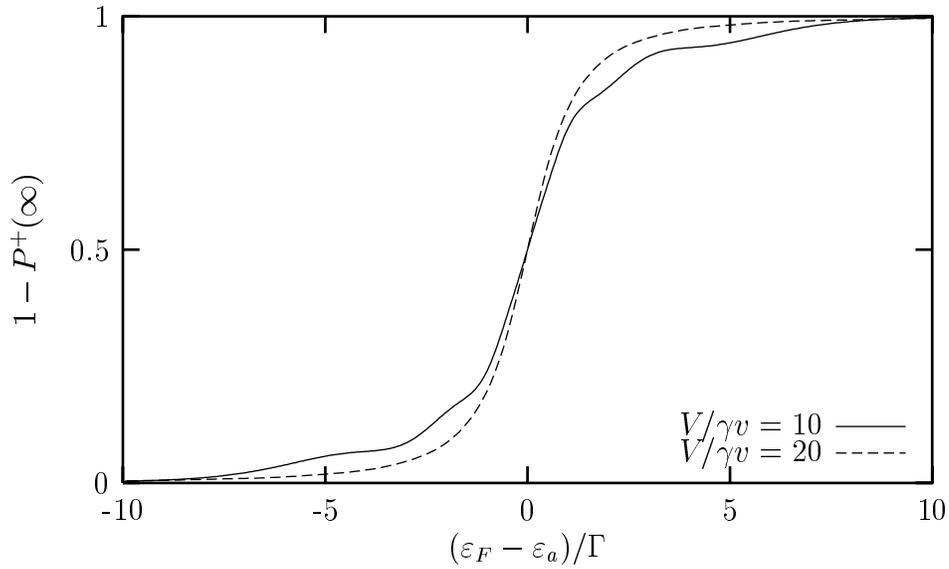


Figura 2.17.: Gráfico da ocupação em função da posição relativa do nível de Fermi, no caso ressonante ( $\delta\varepsilon = 0$ ) com  $\Gamma = 0.1V$  e  $D = 10\Gamma$ . No regime de velocidades onde ocorrem oscilações na função espectral, o gráfico da ocupação apresenta vários “platôs” (ilustrado pelo valor  $V/\gamma v = 10$ ).

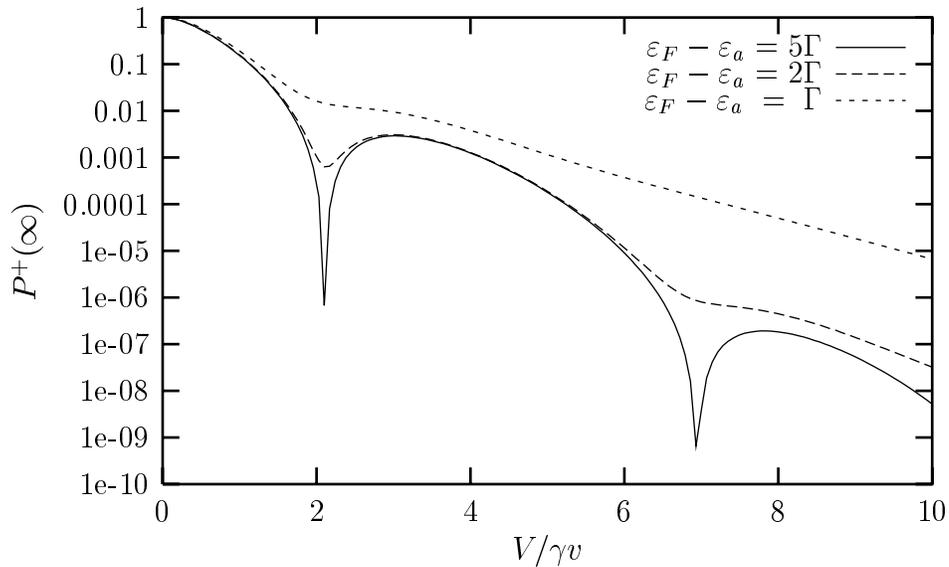


Figura 2.18.: Gráfico de  $P^+(\infty)$  como função de  $V/\gamma v$  para diferentes valores de  $\varepsilon_F$ . A situação ilustrada é ressonante ( $\delta\varepsilon = 0$ ), com  $\Gamma = V$  e  $D = 10\Gamma$ .

de pares elétron-buraco no continuum pode reduzir a frequência e intensidade das oscilações na ocupação do átomo.

A situação não ressonante está exemplificada na Fig. (2.19). Aumentando  $\delta\varepsilon$ , com  $\varepsilon_F - \varepsilon_c$  fixo, a interferência causadora das oscilações vai perdendo importância. Por este motivo, a função  $\log P^+$  aproxima-se de maneira cada vez melhor de uma linha reta. Este efeito, já abordado no caso de banda cheia, deve-se ao predomínio dos processos Auger sobre os *quasi*-ressonantes.

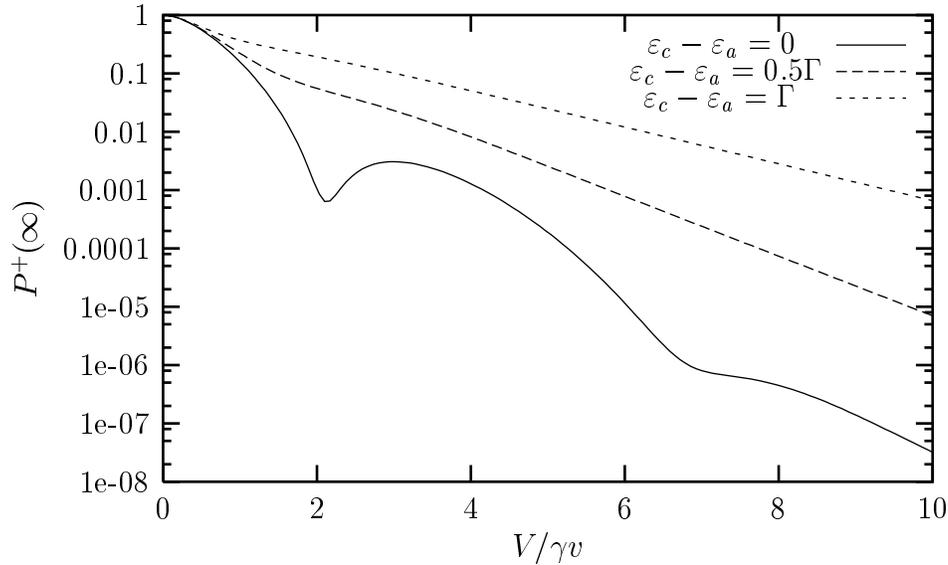


Figura 2.19.: Gráfico semelhante ao da Fig. (2.18), agora na situação não ressonante. Mantivemos  $\varepsilon_F - \varepsilon_c = 2\Gamma$ ,  $\Gamma = V$  e  $D = 10\Gamma$ . Aumentando  $\delta\varepsilon$ , diminuem as oscilações e a transferência de carga.

## 2.4. Ocupação no Átomo ao Longo do Tempo

Até agora estudamos a probabilidade de ocupação da lacuna no estado atômico após a colisão, ou seja, no limite  $t \rightarrow \infty$ . Vamos estudar, nesta seção, como varia ao longo do tempo esta mesma probabilidade.

Na figura seguinte, apresentamos gráficos, para vários valores de  $V/\gamma v$ , de  $P^+(t)$  em função do adimensional  $\gamma vt$ , no caso ressonante ( $\delta\varepsilon = 0$ ) e com a banda inicialmente cheia. Oscilações ao longo do tempo na ocupação são observadas nos casos em que o valor final tem comportamento oscilatório como função de  $1/\gamma v$ , ou seja, se  $\Gamma < 2V$ . No caso de banda larga ( $\Gamma \geq 2V$ ), a ocupação ao longo do tempo muda de maneira monótona, o que tem como reflexo a dependência monótona da ocupação final em função de  $\tau = 1/\gamma v$ , discutida anteriormente.

Oscilações semelhantes ao longo do tempo foram previstas em modelos que tratam o alvo como uma cadeia linear de átomos [33, 34, 35]. Porém, é a primeira vez, até onde sabemos, que se estabelece a transição entre os regimes oscilatório e monótono em função da largura da banda e do potencial de interação.

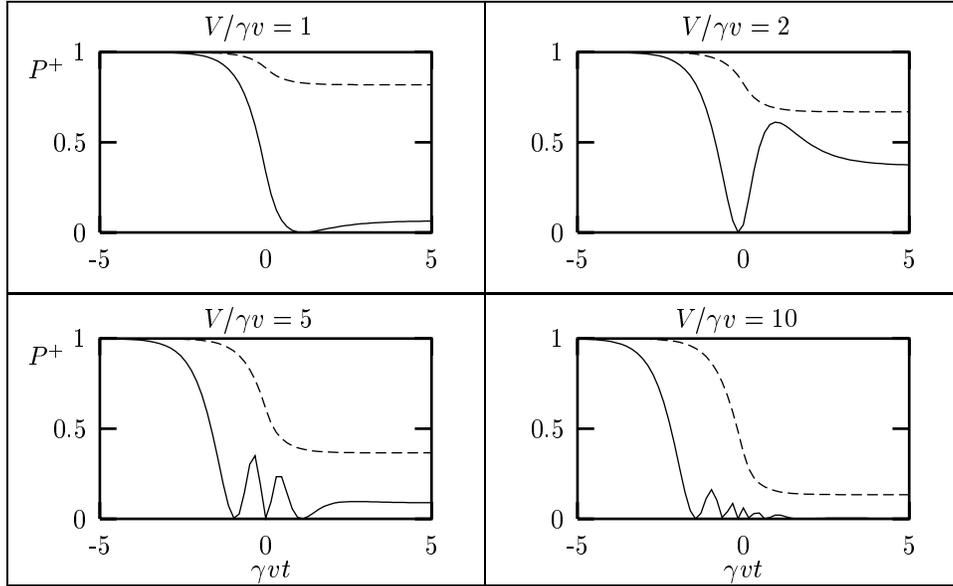


Figura 2.20.: Ocupação na lacuna em função do tempo, no caso ressonante ( $\delta\varepsilon = 0$ ) e com a banda inicialmente cheia. A linha contínua corresponde a  $\Gamma = 0.1V$ , enquanto a pontilhada corresponde a  $\Gamma = 10V$ . Para a banda estreita, o comportamento é oscilatório; no caso de banda larga, é monótono.

No caso de banda estreita ( $\Gamma < 2V$ ), a redução na velocidade do átomo (aumento de  $V/\gamma v$ ) provoca mais oscilações na ocupação ao longo da trajetória e, em especial, ao redor do ponto de retorno. Como já mencionado, isto explica porque, neste caso de banda estreita, os resultados dos potenciais da Fig. (2.7) são distintos: a região ao redor do ponto de retorno torna-se importante para a transferência de carga, e, nesta região, os potenciais de Rosen-Zener e Demkov são bem dessemelhantes.

Na Fig. (2.21), apresentamos a situação em que a banda não está inicialmente cheia. Quanto menor for a energia de Fermi, mais estados desocupados na *continuum* ocorrerão, o que aumenta a probabilidade de sobrevivência da lacuna do estado atômico. Além disso, há um instante bem determinado no qual a transferência de carga é máxima ( $P^+$  é mínimo); após este instante, pode ocorrer intensa re-ionização do átomo (aumento de  $P^+$ ), possivelmente com a formação de pares elétron-buraco na superfície.

Esta possibilidade de formação de pares elétron-buraco fica mais clara quando investigamos a função espectral ao longo do tempo (Fig. (2.22)). Enquanto o átomo está distante

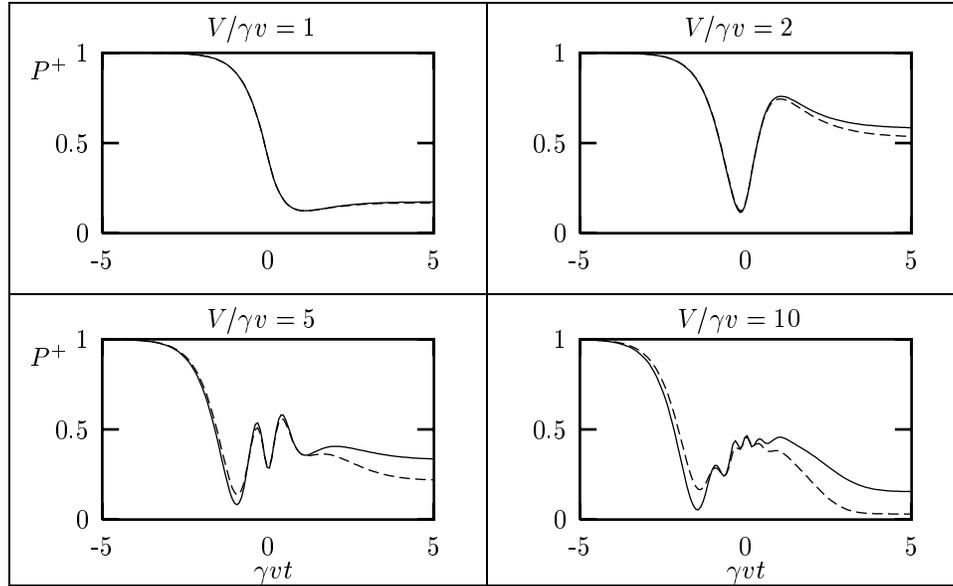


Figura 2.21.: Ocupação na lacuna em função do tempo, no caso em que  $\varepsilon_F - \varepsilon_c = 2\Gamma$  e  $\Gamma = 0.1V$ . A linha contínua corresponde a  $\delta\varepsilon = 0$ , enquanto a pontilhada corresponde a  $\delta\varepsilon = -\Gamma$ .

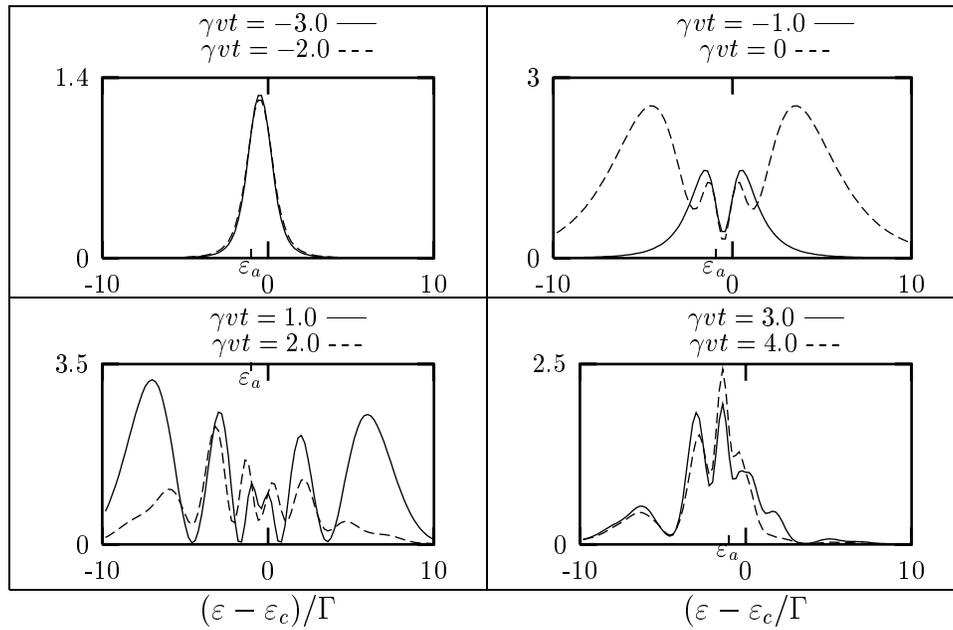


Figura 2.22.:  $F(t, \varepsilon)$  em vários instantes, no caso de banda estreita, com  $\Gamma = 0.1V$ ,  $\delta\varepsilon = -\Gamma$  e  $V/\gamma v = 10$ .

do alvo, a transferência de carga envolve estados com energia próxima de  $\varepsilon_a$ . À medida que o átomo se aproxima, estados afastados em energia, tanto em relação a  $\varepsilon_a$  quanto em relação a  $\varepsilon_c$ , passam a ter maior peso no espectro; em particular, estados desocupados (acima do nível de Fermi) poderão receber carga, participando no processo de re-ionização do átomo. Como resultado, podem ser criados pares elétron-buraco no *continuum*.

No caso de banda larga, a função espectral tem a forma concentrada em torno de  $\varepsilon_a$ , qualquer que seja o instante considerado. Por isto, só haverá possibilidade de excitação de pares elétron-buraco, neste caso, se o estado localizado tiver energia próxima de  $\varepsilon_F$ . Veremos no próximo capítulo que se o nível atômico tiver grande deslocamento e cruzar o nível de Fermi, estas excitações serão importantes e produzirão forte mudança no perfil de transferência de carga.

## 2.5. Discussão

Vamos brevemente resumir os resultados deste capítulo. Vimos que existem regimes bem distintos de transferência de carga entre o estado localizado e os estados do *continuum*, dependendo da forma da banda  $\{\mu\}$ . Para  $\Gamma/V < 2$ , por exemplo, podem ocorrer oscilações na ocupação atômica, enquanto que, para  $\Gamma/V \geq 2$ , a transferência de carga varia monotonamente em função de  $1/\gamma v$ . Pode-se considerar alcançado o limite de banda larga<sup>3</sup> sempre que  $\Gamma/V \geq 2$ .

A existência de estados desocupados na banda  $\{\mu\}$ , assim como a diferença de energia entre o estado localizado e o centro da banda, tendem a diminuir tanto as oscilações quanto o valor de carga transferida. A explicação desta redução à medida que aumentamos  $\delta\varepsilon$  está ligada ao fato de os processos Auger tornarem-se dominantes (efeito da “cauda” da *lorentziana*). O fato de  $\log P^+(\infty)$  aproximar-se de modo cada vez melhor de uma reta justifica a utilização da “cauda” da distribuição para a modelagem dos processos Auger. No caso em que diminuimos  $\varepsilon_F$ , podemos associar a redução nas oscilações e na probabilidade de neutralização do átomo à possibilidade de serem excitados pares elétron-buraco na banda.

Ainda no regime oscilatório, quanto menor a velocidade do átomo, maior a influência do ponto de retorno no processo de transferência de carga, exigindo um conhecimento preciso do potencial para a correta descrição deste processo. Apesar disto, os resultados não parecem ser qualitativamente sensíveis à forma em tempo do potencial de interação.

Vimos ainda que, para altas velocidades, as contribuições dos processos Auger e *quasi*-ressonantes são distintas, enquanto que, para baixas velocidades, os processos *quasi*-ressonantes dominam sempre que  $\varepsilon_a$  esteja dentro da banda  $\{\mu\}$ . No regime intermediário pode ocorrer forte interferência entre estes processos, causando oscilações na ocupação do buraco no átomo e, em alguns casos, supressão da participação, no processo de neutralização do buraco, do centro da banda  $\{\mu\}$ . Em qualquer caso, o espectro de estados do

---

<sup>3</sup>Como veremos no próximo capítulo, esta afirmação não é correta se o estado localizado se deslocar ao longo do tempo e este deslocamento for comparável a  $\Gamma$ .

*continuum* envolvidos na transferência de carga é finito, determinado pelo potencial de interação  $V$ .

Dois novos ingredientes serão acrescentados ao problema no capítulo seguinte. A possibilidade de  $\varepsilon_a$  variar ao longo do tempo e de os processos Auger serem intensos a ponto de participarem na transferência de carga mesmo para baixas velocidades atômicas.



### 3. Processos Quasi-Ressonantes e Auger: $\varepsilon_a(t)$ Variável

Supor, como fizemos no capítulo anterior, que a energia do estado localizado não varie ao longo do tempo<sup>1</sup> e que os processos Auger sejam pouco intensos não é, em geral, realista. Apresentamos, na Introdução, um modelo que inclui a possibilidade de deslocamento temporal do estado localizado e trata processos Auger em um limite equivalente ao de banda larga. Neste capítulo investigaremos as conseqüências deste modelo, ou seja, estudaremos os regimes e propriedades da Eq. (1.88).

Adotaremos, pelo fato de permitir solução analítica, a dependência temporal do estado localizado  $\varepsilon_a(t) = \varepsilon_a^\infty + (\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty) \exp(-2\gamma v|t|)$ . Definindo novamente a variável  $x = \exp(-2\gamma v|t|)$  e substituindo as equações (1.96) em (1.88), teremos:

$$\frac{d^2 \tilde{b}_a^\dagger}{dx^2} + \frac{(a_1^\mp + a_3^\mp x) d\tilde{b}_a^\dagger}{x dx} + \frac{(a_2)^2}{x} \tilde{b}_a^\dagger = \frac{1}{x^2} \frac{F_2(t)}{(2\gamma v)^2}, \quad (3.1)$$

onde  $a_1^\mp$ ,  $a_2$  e  $a_3^\mp$  são os adimensionais

$$a_1^\mp = \frac{1}{2} \pm \frac{\Gamma}{2\gamma v} \pm \frac{i(\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c)}{2\gamma v}, \quad (3.2)$$

$$a_2 = \frac{V}{2\gamma v}, \quad (3.3)$$

$$a_3^\mp = \mp \frac{\Lambda_0}{2\gamma v} \mp \frac{i(\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0)}{2\gamma v}. \quad (3.4)$$

Novamente os índices  $\mp$  se referem, respectivamente, aos ramos de entrada ( $t < 0$ ) e saída da trajetória ( $t > 0$ ). A diferença entre o problema acima e o do capítulo anterior é

---

<sup>1</sup>Esta variação ocorre porque o potencial de interação depende da posição do átomo, que, na aproximação de trajetória, é função do tempo.

o aparecimento do adimensional  $a_3^\mp$ , que incorpora a variação temporal do estado atômico, através do termo  $(\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0)/2\gamma v$ , bem como a possibilidade de captura Auger, através de  $\Lambda_0$ .

Deixamos a solução de (3.1) para o Apêndice D. Mais uma vez séries hipergeométricas aparecem no desenvolvimento, quais sejam:

$$\Phi_\nu^\mu(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu+n)} \frac{\Gamma(\mu+n)}{\Gamma(\mu)} \frac{x^n}{n!} \quad (3.5)$$

e

$$K(\beta; \alpha, \gamma; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\beta+n)}{\Gamma(\beta)} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma+n)} \frac{1}{\alpha+n+1} \frac{x^n}{n!}. \quad (3.6)$$

Para distinguirmos os efeitos devidos à inclusão do termo Auger ( $\Lambda_0$ ) e à variação no tempo do estado localizado  $(\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0)$  vamos analisar separadamente a contribuição de cada um desses termos. Assim, faremos  $\Lambda_0 = 0$  em todo o capítulo, exceto na seção intitulada “Processos Auger Intensos”.

### 3.1. Banda Cheia

Chamaremos de *simétrica* à situação em que  $\varepsilon_a^\infty + \varepsilon_a^0 = 2\varepsilon_c$ , ou seja, em que o centro da banda  $\{\mu\}$  se localiza no ponto médio entre o valor máximo e o valor mínimo do estado atômico; caso contrário, diremos que a situação é *não-simétrica* (Fig.(3.1)).

#### Caso Simétrico

Consideremos a banda inicialmente cheia e a situação simétrica<sup>2</sup>. Na Fig. (3.2), apresentamos  $P^+(t)$  em função de  $\gamma vt$ , no caso de banda estreita ( $\Gamma < 2V$ ), para diversos valores de  $V/\gamma v$  e dois valores distintos de  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ .

As curvas contínuas da Fig. (3.2) referem-se ao caso  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 0.05V$  e são idênticas às da Fig. (2.20), que correspondem à situação em que  $\varepsilon_a(t)$  é constante. Isto nos leva a concluir que o deslocamento do nível atômico não será importante nos casos em que  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  for pequeno comparado a  $V$ .

O aumento de  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  faz com que a transferência de carga se inicie “mais tarde”, e, portanto, mais próxima da superfície. Neste caso, a energia do nível atômico fica menos tempo em ressonância com o centro da banda, o que provoca diminuição no comportamento oscilatório e na quantidade de carga transferida.

---

<sup>2</sup>Exceto quando dissermos explicitamente o contrário, estaremos considerando o estado atômico inicialmente desocupado, isto é,  $n_a(-\infty) = 0$ .

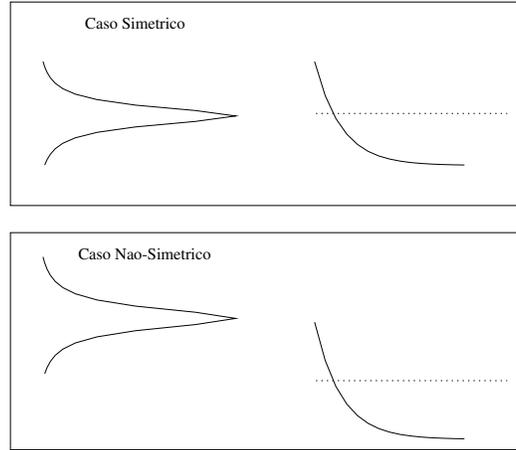


Figura 3.1.: Comparação entre as situações *simétrica* e *não-simétrica*. Na primeira, o valor médio de  $\varepsilon_a(t)$ , ou seja,  $(\varepsilon_\infty + \varepsilon_0)/2$  coincide com  $\varepsilon_c$ ; na segunda situação, não.

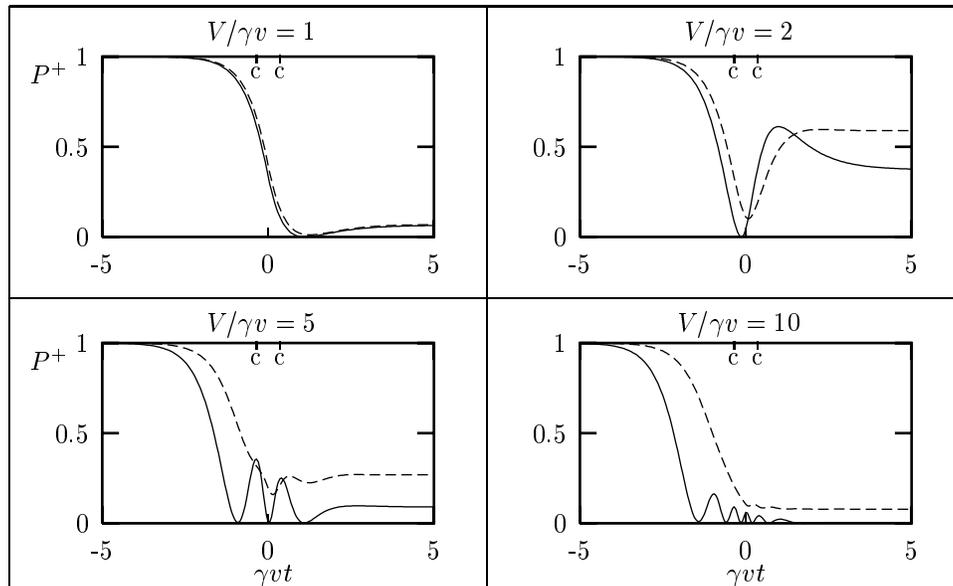


Figura 3.2.:  $P^+$  em função de  $\gamma vt$  para diferentes valores de  $V/\gamma v$  no caso simétrico, banda cheia e  $\Gamma = 0.1V$ . A linha contínua corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 0.05V$  e a tracejada corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = V$ . Os pontos marcados com “c” indicam os momentos em que o nível atômico cruza o centro da banda, o que ocorre tanto no ramo de entrada quanto no de saída da trajetória.

Se fizermos agora  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  maior que  $V$  (Fig. (3.3)), verificamos que, para velocidades intermediárias<sup>3</sup>, o átomo é praticamente neutralizado no ramo de entrada da trajetória, em um intervalo próximo ao cruzamento entre o nível atômico e o centro da banda; no ramo de saída, o átomo é parcialmente re-ionizado, em um processo oscilatório e lento, quando comparado à abrupta neutralização no ramo de entrada.

A abrupta neutralização, no ramo de entrada, deve envolver um elétron originado de estados próximos a  $|c\rangle$ . Parte da carga recebida, contudo, poderá ser devolvida para estes estados enquanto  $\varepsilon_a(t)$  estiver acima de  $\varepsilon_c$ . Ao mesmo tempo, o átomo pode receber carga através de processos de captura Auger “fracos”, já que  $\varepsilon_a(t)$  fica boa parte do tempo bem acima do centro da banda, isto é, na “cauda” da *lorentziana*<sup>4</sup>. É a competição entre os processos de transferir carga para estados próximos de  $|c\rangle$  e de receber carga através de captura Auger que causa a “re-ionização oscilatória” do átomo.

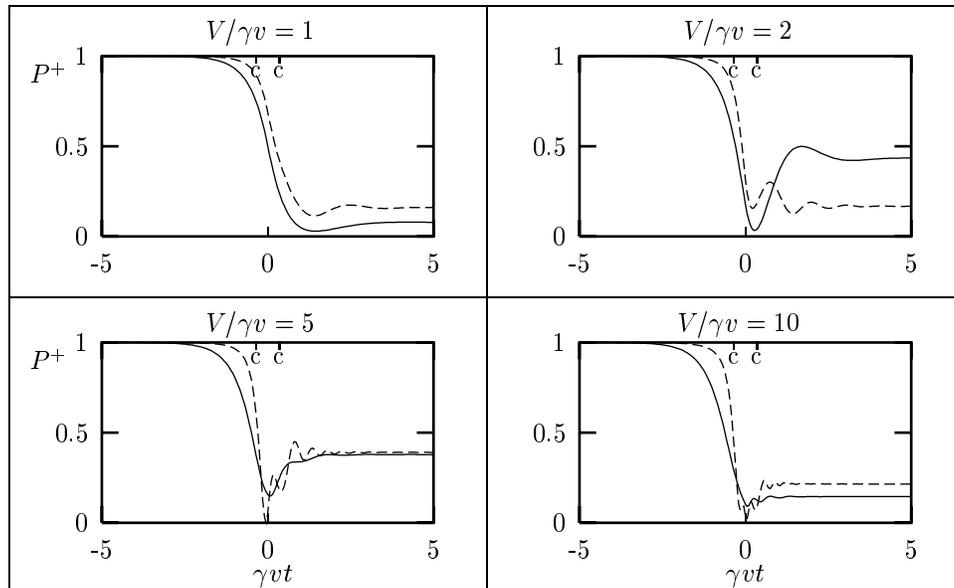


Figura 3.3.:  $P^+$  em função de  $\gamma vt$  ainda no caso simétrico, banda cheia e  $\Gamma = 0.1V$ . A linha contínua corresponde agora a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 2V$  e a tracejada corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6V$ . O íon é neutralizado em uma região bem próxima à superfície e re-ionizado ao longo de uma região mais distante.

A ocupação final do buraco no estado atômico, para diferentes valores de  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ , como função de  $V/\gamma v$  está ilustrada na Fig. (3.4). Novamente, se  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  for bem menor

<sup>3</sup> $\Gamma/\gamma v$  da ordem de 1/2.

<sup>4</sup>Supondo, é claro, válida a representação dos processos de captura Auger pela “cauda”; caso contrário, podemos falar em processos *quasi*-ressonantes envolvendo estados bem acima do centro da banda (ver a discussão do capítulo anterior, Seção 2.3).

que  $V$ , recuperamos o resultado do capítulo anterior, com suas intensas oscilações. Ao aumentarmos  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ , estas oscilações tendem a desaparecer, por conta da diminuição do tempo em que o nível atômico fica quase ressonante com o centro da banda. Fazendo agora  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  bem maior que  $V$ , surge um novo comportamento oscilatório, de frequência menor que a anterior, reflexo do processo de “re-ionização oscilatória” no ramo de saída da trajetória.

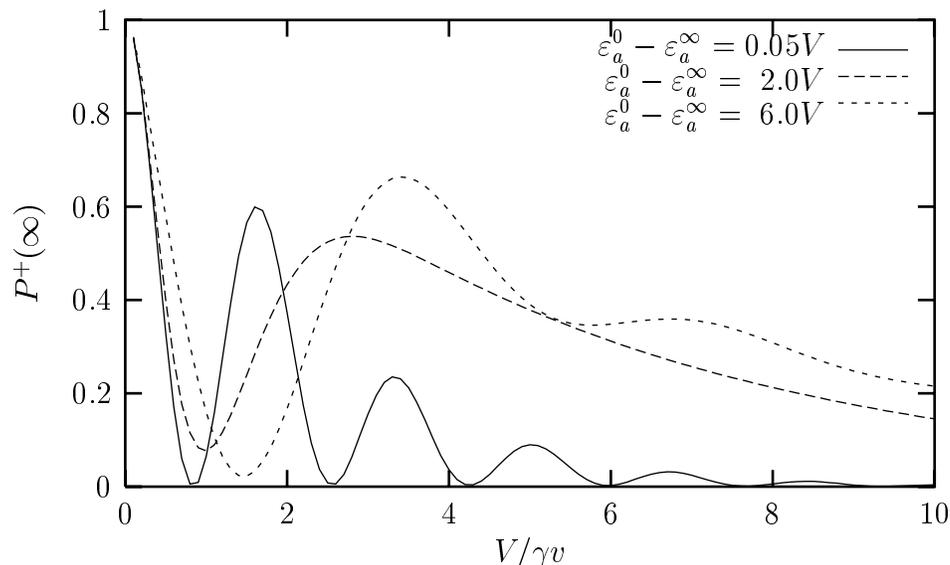


Figura 3.4.:  $P^+(\infty)$  em função de  $V/\gamma v$  no caso simétrico, banda cheia e  $\Gamma = 0.1V$ . O aumento de  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  provoca uma transição entre distintos comportamentos oscilatórios, como explicado no texto.

O gráfico da Fig. (3.5) ilustra a ocupação final de buraco no caso de banda larga<sup>5</sup>. Um pequeno aumento de  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  provoca uma redução na quantidade de carga transferida, sem, contudo, mudar a forma da curva. Aumentando ainda mais  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ , notamos que, apesar de ainda monótona, a curva passa a apresentar um ponto de inflexão.

Para tentarmos entender o aparecimento deste ponto de inflexão, apresentamos na Fig. (3.6) gráficos de  $P^+$  ao longo do tempo para vários valores de  $V/\gamma v$ . No caso em que  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 12V$ , o átomo é parcialmente neutralizado em uma região na qual  $\varepsilon_a(t) \approx \varepsilon_c$ . Após cruzar o centro da banda, no ramo de entrada,  $\varepsilon_a(t)$  rapidamente se distancia de  $\varepsilon_c$ , o que faz com que o processo de neutralização fique praticamente interrompido. Finalmente, no ramo de saída da trajetória, a energia do nível atômico volta a se aproximar do centro da banda e o processo de neutralização continua. A interrupção na transferência de carga entre o primeiro e o segundo cruzamento do centro da banda, quando  $\varepsilon_a(t)$  fica bem acima

<sup>5</sup>Chamamos, como anteriormente, de banda larga à situação em que  $\Gamma \geq 2V$ . Não se deve confundir com o limite de **banda infinitamente larga**, alcançado quando tomamos  $V, \Gamma \rightarrow \infty$  com  $V^2/\Gamma \rightarrow \Delta_0$ .

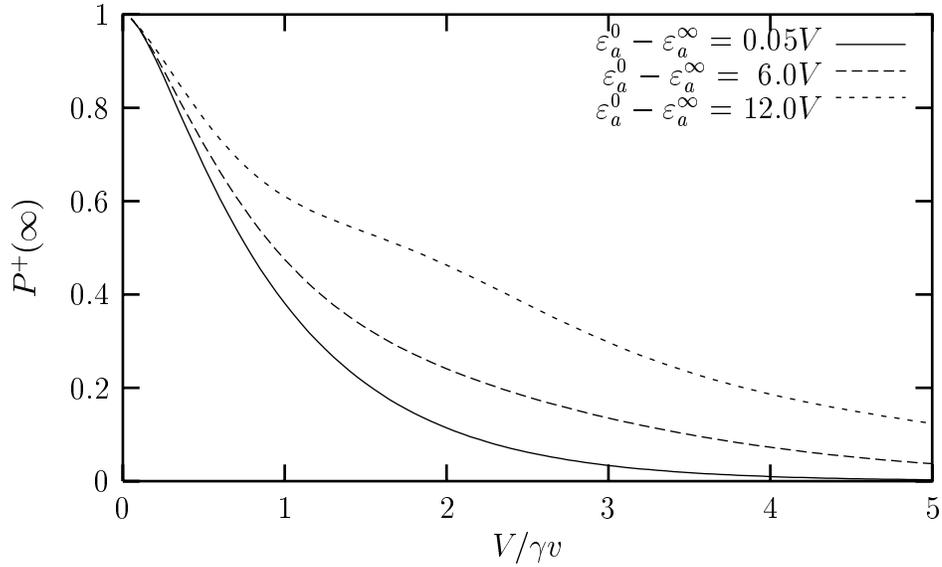


Figura 3.5.:  $P^+(\infty)$  em função de  $V/\gamma v$  no caso simétrico, banda cheia e  $\Gamma = 2V$ . É curioso o aparecimento de um ponto de inflexão para grandes valores de  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ .

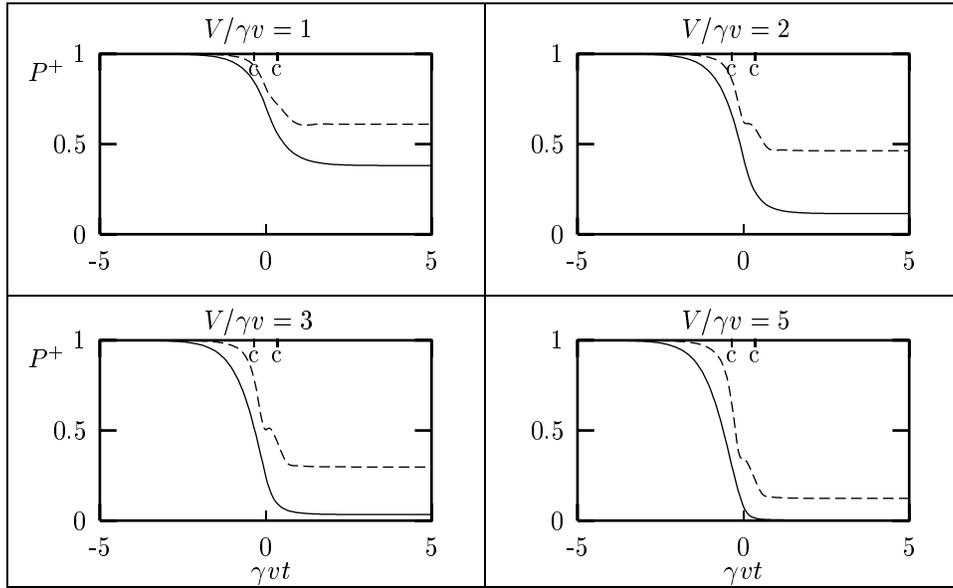


Figura 3.6.:  $P^+$  em função de  $\gamma vt$  no caso simétrico, banda cheia e  $\Gamma = 2V$ . A linha contínua corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 0.05V$  e a tracejada a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 12V$ . Novamente “c” indica o instante de cruzamento do centro da banda pelo nível atômico.

de  $\varepsilon_c$ , explica o surgimento do ponto de inflexão na probabilidade final de neutralização do átomo.

### Caso Assimétrico

Na Fig. (3.7), apresentamos gráficos de  $P^+(t)$ , na situação não simétrica. Escolhemos valores de  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  tais que o nível atômico nunca cruzasse o centro da banda, resultando em grande redução no valor do mínimo de  $P^+(t)$ . Fica claro, desse modo, que a contribuição mais importante para a neutralização do átomo, no ramo de entrada da trajetória, vem dos estados próximos ao centro da banda. No ramo de saída, observamos novamente o fenômeno de re-ionização oscilatória.

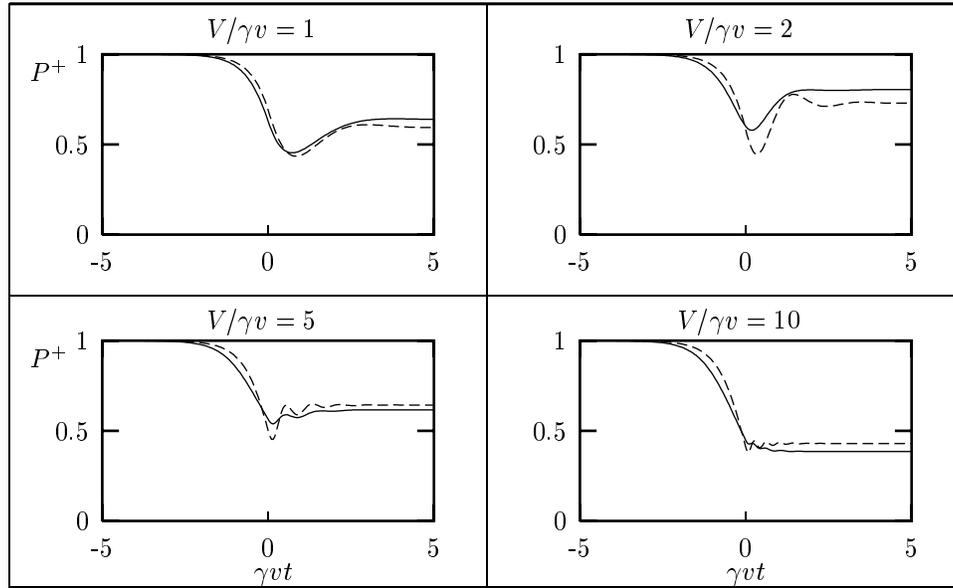


Figura 3.7.:  $P^+$  em função de  $\gamma vt$ , no caso de banda cheia e com  $\Gamma = 0.1V$ . Como ilustração, escolhemos  $(\varepsilon_a^0 + \varepsilon_a^\infty)/2 = \varepsilon_c - V$ . A linha contínua corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 0.05V$  e a tracejada corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = V$ . O nível atômico nunca cruza o centro da banda, resultando em pouca transferência da carga.

Se agora escolhermos, ainda no caso não simétrico,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  bem maior que  $V$  e tal que haja cruzamento entre o nível atômico e o centro da banda, observamos um comportamento para  $P^+(t)$  idêntico ao do caso simétrico, isto é, neutralização abrupta no ramo de entrada e re-ionização oscilatória no ramo de saída da trajetória (Fig.(3.8)).

O gráfico da Fig. (3.9) mostra como fica a ocupação final do buraco em função de  $V/\gamma v$ , no caso não simétrico. O efeito importante aqui é a menor intensidade na transferência de carga nos casos em que o nível atômico não cruza o centro da banda  $\{\mu\}$ , reflexo da fraca neutralização do átomo no ramo de entrada da trajetória.

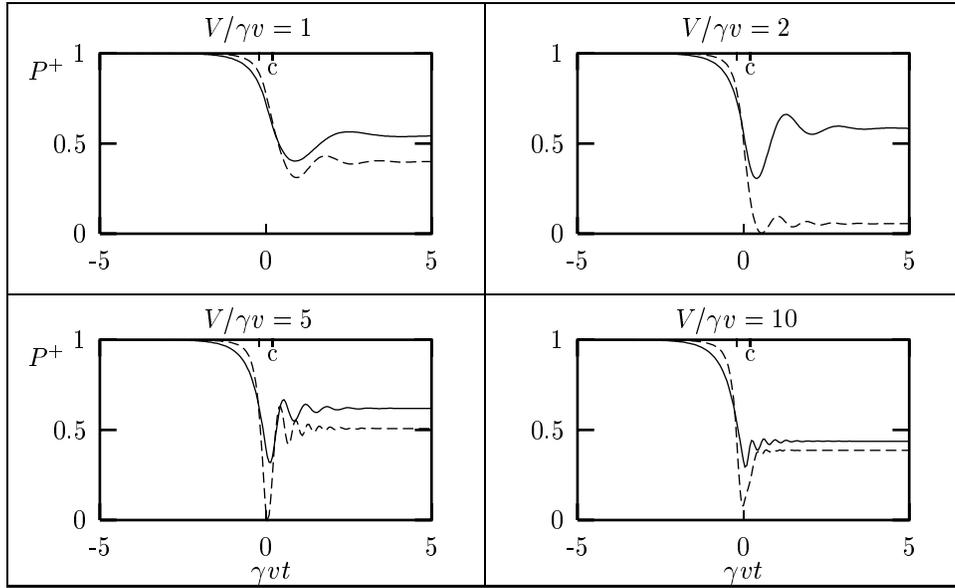


Figura 3.8.:  $P^+$  em função de  $\gamma vt$ , no caso de banda cheia e com  $\Gamma = 0.1V$ . Como ilustração, escolhemos  $(\varepsilon_a^0 + \varepsilon_a^\infty)/2 = \varepsilon_c - V$ . A linha contínua corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 2V$  e a tracejada corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6V$ .

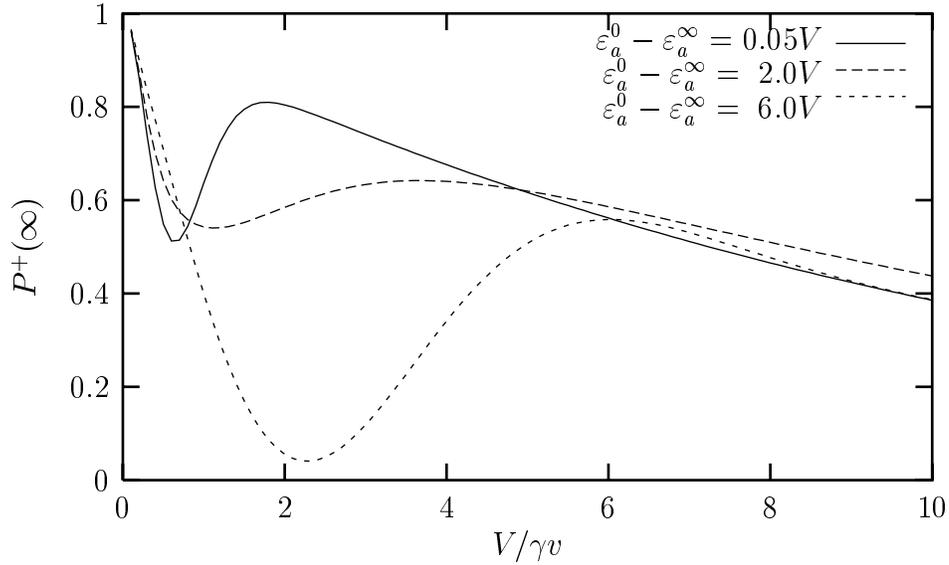


Figura 3.9.:  $P^+(\infty)$  em função de  $V/\gamma v$  no caso não simétrico, banda cheia e  $\Gamma = 0.1V$ . Escolhemos  $\varepsilon_c = (\varepsilon_a^0 + \varepsilon_a^\infty)/2 + V$ . O processo de transferência de carga é menos efetivo quando não há cruzamento entre o nível atômico e o centro da banda (dois primeiros casos).

Os resultados anteriores indicam que é mais importante distinguir os casos em que haja ou não cruzamento do centro da banda pelo nível atômico, do que separar o problema em simétrico e não-simétrico. Por isto, daqui em diante, não adotaremos mais a separação simétrico X não-simétrico.

## 3.2. Incluindo a Ocupação na Banda

Antes de analisarmos efeitos decorrentes da ocupação inicial na banda, lembramos que a associação da “cauda” da *lorentziana* a processos Auger não é válida quando o nível atômico cruza o nível de Fermi. Do mesmo modo, a utilização da dependência temporal exponencial para  $u_2(t)$ , no caso mais geral  $\Lambda(\varepsilon) = \Lambda_0$ , não é adequada para o problema com cruzamento dos níveis, já que permite captura Auger após este cruzamento, o que é fisicamente impossível.

Sendo assim, nesta seção, admitiremos que a largura total da banda,  $D$ , seja grande o suficiente para conter todo o espectro de estados da banda envolvidos na transferência de carga, e que não ocorram processos Auger. Poderemos, desse modo, tratar problemas que envolvam o cruzamento do nível de Fermi de uma banda finita com largura total  $D$ .

Vimos no capítulo anterior, que o espectro de estados da banda relevantes é determinado pelo potencial  $V$ . Veremos a seguir que se o deslocamento total do nível atômico,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ , for maior que  $V$ , o mencionado espectro deverá eventualmente ser ampliado, para conter todos os estados cruzados por  $\varepsilon_a(t)$ .

### 3.2.1. Contribuição dos Estados da Banda

De modo análogo ao que fizemos no capítulo anterior, vamos definir a função espectral normalizada:

$$F_\infty(\varepsilon) = \left| \frac{S_\infty(\varepsilon)}{S_\infty(0)} \right|^2, \quad (3.7)$$

onde escolhemos o zero de energia no centro da banda  $\{\mu\}$ , isto é,  $\varepsilon_c = 0$ ; a função densidade espectral,  $S_\infty(\varepsilon)$ , está definida na Eq. (D.38). A única diferença aqui, em comparação ao capítulo precedente, é que julgamos conveniente mudar o zero de energia para  $\varepsilon_c$ , haja vista que  $\varepsilon_a(t)$  é agora variável no tempo.

A Fig. (3.10) ilustra  $F_\infty(\varepsilon)$  em função de  $\varepsilon/\Gamma$  para diferentes velocidades atômicas, no caso de banda estreita. Para comparação, apresentamos o caso  $\varepsilon_a^0 = \varepsilon_a^\infty$ , investigando anteriormente. A forma do gráfico muda, neste caso, da distribuição lorentziana (altas velocidades) para a centrada em  $\varepsilon_a^\infty$  (baixas velocidades). A mudança não é monótona, apresentando oscilações que, para velocidades intermediárias, ficam concentradas em uma região cuja extensão depende de  $V$ .

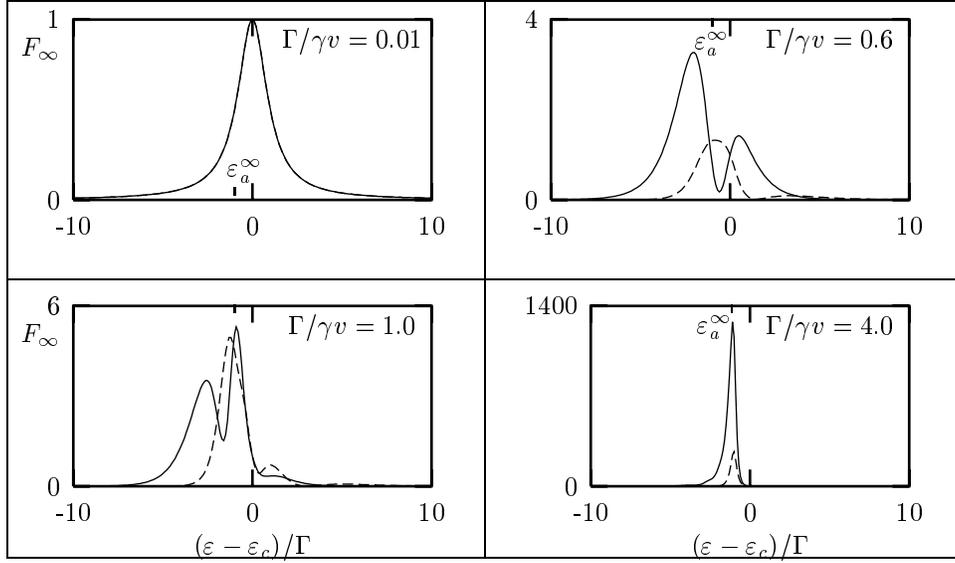


Figura 3.10.: Mudança na função espectral normalizada,  $F_\infty(\varepsilon)$ , com a velocidade do átomo. Escolhemos os valores  $\Gamma = 0.2V$  e  $\varepsilon_a(\infty) = -\Gamma$ . A linha contínua corresponde a  $\varepsilon_a^0 = \varepsilon_a^\infty$  e a tracejada corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 10\Gamma$ .

A variação total do nível atômico,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ , tem importante efeito sobre as oscilações: provoca seu deslocamento em direção aos estados cruzados por  $\varepsilon_a(t)$ . Assim, estados não cruzados cedem importância para estados que coincidem com  $\varepsilon_a(t)$  em algum instante. No exemplo da Fig. (3.10), com  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 10\Gamma$  e  $\varepsilon_a^\infty = -\Gamma$ , o espectro de estados cruzados se estende de  $\varepsilon = -\Gamma$  até  $\varepsilon = 9\Gamma$ ; é dentro deste espectro que as oscilações passam a se concentrar.

Para baixas velocidades ( $\Gamma/\gamma v \gg 1/2$ ), a função espectral concentra-se em uma região próxima de  $\varepsilon_a^\infty$ . Este fato é reflexo da conservação de energia no sistema eletrônico, que deve ocorrer no limite em que a velocidade tende a zero. Em outras palavras, a energia total dos elétrons em  $t \rightarrow \infty$  deve ser muito próxima da energia em  $t \rightarrow -\infty$ , se a velocidade do átomo for baixa. Por este motivo, estados da banda com energia bem próxima de  $\varepsilon_a^\infty$  são participantes mais ativos no processo de transferência de carga.

Na Fig. (3.11), exemplificamos o caso de banda larga. Sendo  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  pequeno (comparado com  $V$ ), a função espectral mudará, à medida que aumentamos  $\Gamma/\gamma v$ , da mesma forma discutida no capítulo anterior, isto é, de uma distribuição centrada em  $\varepsilon_c$  com largura  $\Gamma$  para uma distribuição centrada em  $\varepsilon_a^\infty$  com largura  $\gamma v$ .

Este comportamento é profundamente alterado ao aumentarmos  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ . Aparecem agora oscilações, mesmo em casos que identificávamos como baixas velocidades ( $\Gamma/\gamma v \gg 1$ ). Estas oscilações espalham-se por uma região que inclui praticamente todos os estados cruzados por  $\varepsilon_a(t)$ . Este efeito está mais claro na Fig. (3.12), que mostra o aparecimento das oscilações e os estados envolvidos.

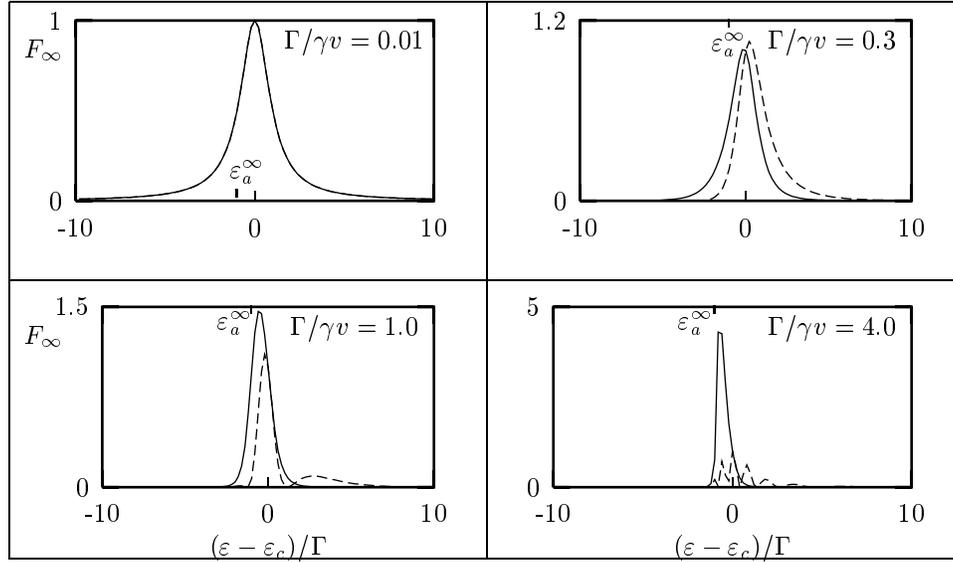


Figura 3.11.:  $F_\infty(\varepsilon)$  no caso de banda larga. Escolhemos  $\Gamma = 2V$  e  $\varepsilon_a(\infty) = -\Gamma$ . A linha contínua corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = \Gamma$  e a tracejada corresponde a  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 10\Gamma$ .

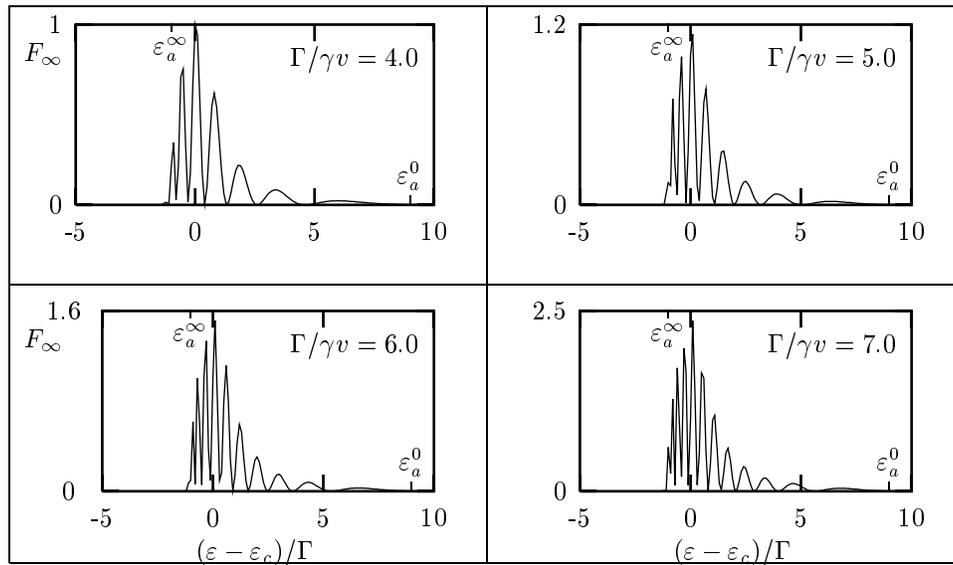


Figura 3.12.: Ainda o caso  $\Gamma = 2V$ , com  $\varepsilon_a(\infty) = -\Gamma$  e  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 10\Gamma$ . Aumentando  $\Gamma/\gamma v$ , as oscilações ficam mais frequentes, mas ainda concentradas na mesma região do espectro de energias.

Na Fig. (3.12), observamos que as oscilações tornam-se mais intensas à medida que aumentamos  $\Gamma/\gamma v$ . O espectro de estados envolvidos, entretanto, não aumenta, ficando concentrado na região cruzada por  $\varepsilon_a(t)$ . O centro da banda é a região de mais intensa contribuição, seguido pela região de energia igual a  $\varepsilon_a^\infty$ , que no caso vale  $-\Gamma$ . Com os valores escolhidos,  $\varepsilon_a(t)$  varia entre  $-\Gamma$  e  $9\Gamma$  e por isso a função espectral tem distribuição assimétrica.

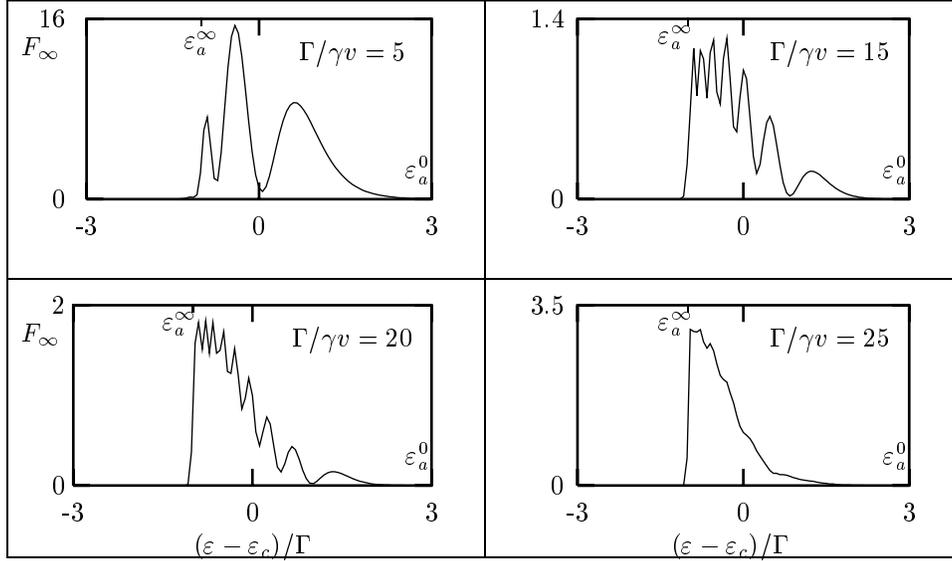


Figura 3.13.: Mais uma vez o caso  $\Gamma = 2V$ ,  $\varepsilon_a^\infty = -\Gamma$ , só que agora com  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 3\Gamma$ . As oscilações finalmente desaparecem para velocidades muito baixas (no exemplo,  $\Gamma/\gamma v = 25$ ).

Com os valores do exemplo anterior, não foi possível aumentarmos, ainda mais,  $\Gamma/\gamma v$ . Isto porque o cálculo numérico (baseado em séries de potências) deixa de ser válido para  $(\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty)/\gamma v > 70$ . Na Fig. (3.13), apresentamos resultados para um valor menor de  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ , que permite investigarmos valores maiores de  $\Gamma/\gamma v$ . Como no caso anterior, as oscilações tornam-se, em um primeiro momento, mais intensas com o aumento de  $\Gamma/\gamma v$ , mas tendem agora a desaparecer se aumentarmos ainda mais o valor deste parâmetro. Recuperamos, finalmente, o resultado já discutido: uma distribuição localizada em torno de  $\varepsilon_a^\infty$  para velocidades muito baixas. O que não sabemos responder, até o presente, é quão baixa deve ser a velocidade; em outras palavras, por que valores grandes como  $\Gamma/\gamma v = 15$  não correspondem a baixas velocidades, no sentido de distribuição localizada?

### 3.2.2. Ocupação no Átomo - Banda Larga

Uma consequência imediata das oscilações na função espectral, no caso de banda larga, é o aparecimento de pontos de inflexão na ocupação atômica como função da posição do

nível de Fermi. No capítulo anterior vimos o aparecimento de pontos de inflexão no caso de banda estreita. Acabamos de mostrar que, desde que o deslocamento do nível atômico ( $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ ) seja grande em comparação com a largura da banda, pontos de inflexão também podem ocorrer no caso de banda larga, isto é, mesmo que  $\Gamma \geq 2V$ . O efeito está ilustrado na Fig (3.14).

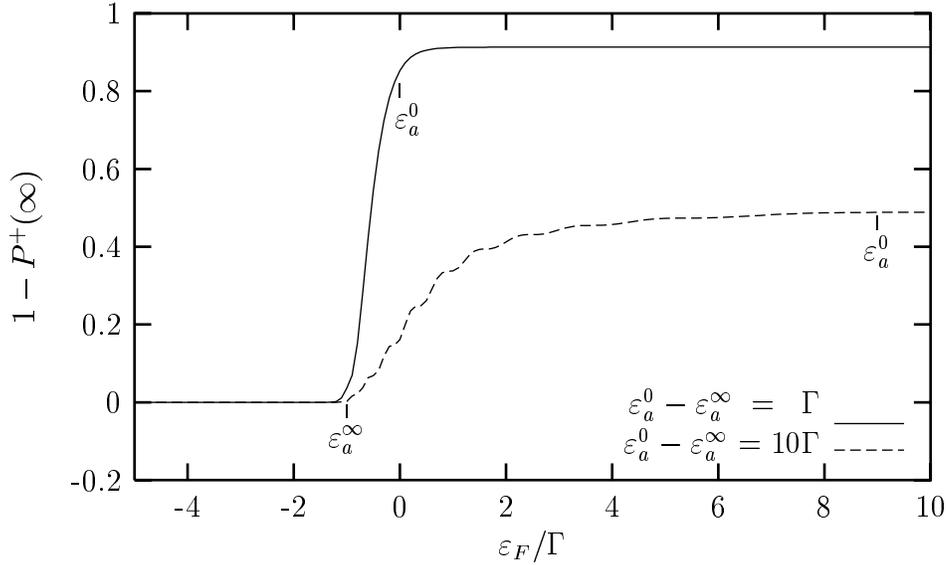


Figura 3.14.: Ocupação atômica em função da posição do nível de Fermi, no caso  $\Gamma = 2V$ ,  $V/\gamma v = 3$ ,  $\varepsilon_a^\infty = -\Gamma$ . Sendo grande o deslocamento do nível atômico em comparação com a largura da banda, surgem pontos de inflexão na ocupação em função da posição do nível de Fermi.

É interessante notar que a neutralização do átomo tem início tão logo  $\varepsilon_F$  seja maior que  $\varepsilon_a^\infty$  e “satura” à medida que  $\varepsilon_F$  se aproxima de  $\varepsilon_a^0$ . Em outras palavras, apenas estados inicialmente ocupados que sejam “cruzados” por  $\varepsilon_a(t)$  contribuem para a neutralização do átomo em baixas velocidades, o que é conseqüência da forma da função espectral, localizada na região cruzada pelo nível atômico.

Vejam agora como fica o gráfico de  $P^+(\infty)$  em função de  $V/\gamma v$  ao reduzirmos  $\varepsilon_F$ . Na Fig. (3.15), escolhemos  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -3\Gamma$ ,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_c = 3\Gamma$ ,  $\Gamma = 2V$  e  $D = 12\Gamma$ . A neutralização diminui à medida que reduzimos  $\varepsilon_F$ , o que era de se esperar, tendo em vista a redução no número de estados ocupados por elétrons na banda. Ao mesmo tempo, o gráfico de  $P^+$  deixa de ser monótono, passando a apresentar oscilações regulares.

Para tentarmos entender a origem dessas oscilações na ocupação da lacuna no átomo, vamos estudar a mudança na ocupação ao longo do tempo. Na Fig. (3.16) apresentamos gráficos da ocupação em função do tempo para vários valores de  $V/\gamma v$ . Vimos anteriormente o aparecimento de “platôs” na ocupação, no caso da banda cheia, próximos ao ponto

de retorno da trajetória. Verificamos agora que se houver estados desocupados na banda, isto é, se a banda não estiver inicialmente cheia, podem surgir oscilações.

Acontece que, parcialmente neutralizado no ramo de entrada, o átomo “devolve” parte da carga recebida ao se afastar, possivelmente excitando pares elétron-buraco. Enquanto o nível atômico se encontra acima do nível de Fermi, troca de carga ocorre com os estados antes desocupados, podendo provocar oscilações em  $P^+(t)$ . Finalmente, quando o nível atômico cruza, agora no ramo de saída, o nível de Fermi, praticamente cessam as oscilações e o átomo passa somente a receber carga da banda, até atingir o estado final de neutralização parcial.

A re-ionização oscilatória quando  $\varepsilon_a(t)$  está acima de  $\varepsilon_F$ , com a excitação de pares elétron-buraco, explica, portanto, as oscilações em  $P^+(\infty)$  como função de  $1/\gamma v$ . Refizemos o gráfico da ocupação final do buraco no átomo para valores de  $\varepsilon_a^0$  e  $\varepsilon_a^\infty$  tais que o nível de Fermi não fosse cruzado em nenhum instante, e comprovamos que o comportamento, neste caso, é simplesmente monótono.

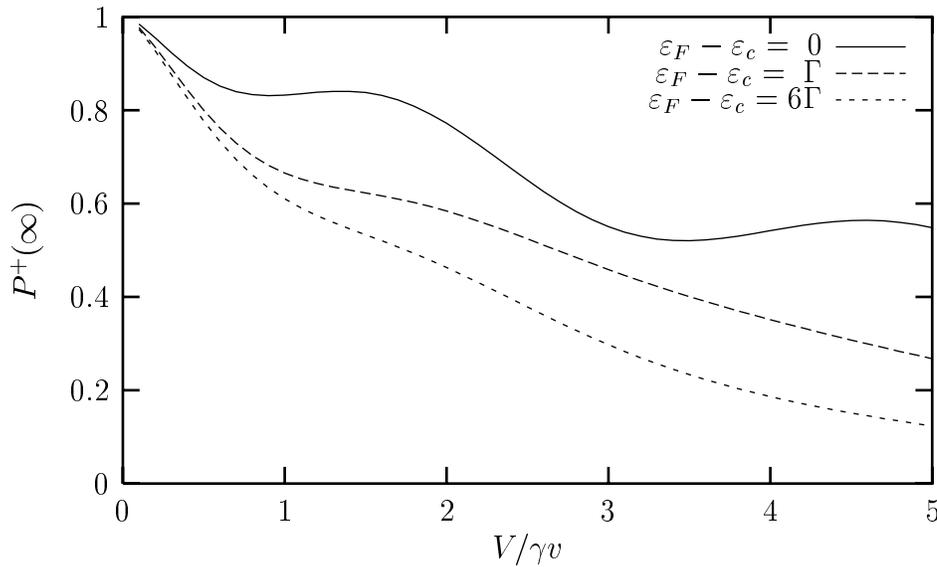


Figura 3.15.:  $P^+$  em função de  $V/\gamma v$ , com  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -3\Gamma$ ,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$ ,  $\Gamma = 2V$  e  $D = 12\Gamma$ . A redução de  $\varepsilon_F$ , além de diminuir a transferência de carga, provoca forte mudança na forma da curva, que passa a ter oscilações.

### 3.2.3. Ocupação no Átomo - Banda Estreita

Para investigarmos o caso  $\Gamma < 2V$ , devemos em primeiro lugar lembrar que o deslocamento do nível atômico não produz efeitos se for muito menor que  $V$ . Assim, se  $\Gamma$  for muito pequeno comparado a  $V$ , o deslocamento deve ser grande comparado a  $\Gamma$  para que

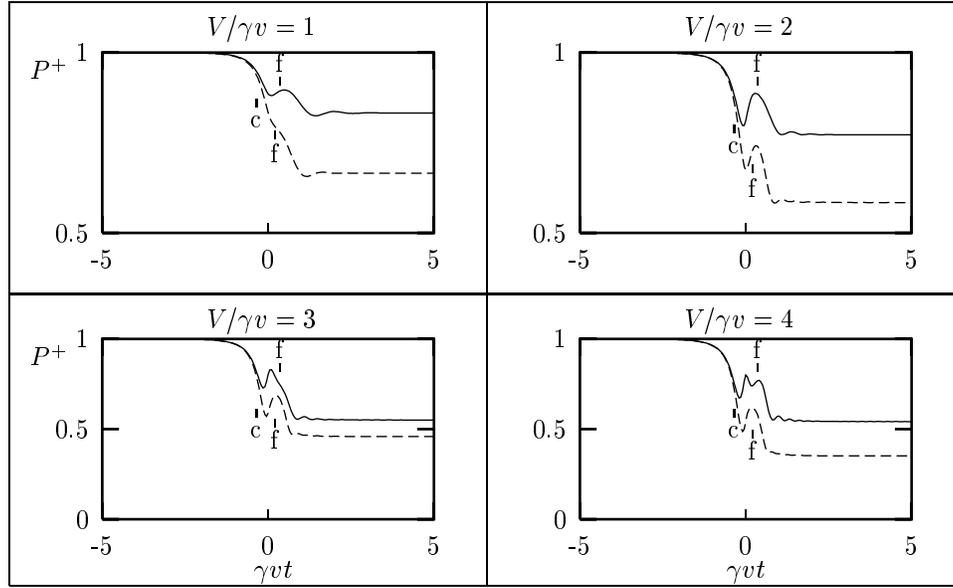


Figura 3.16.:  $P^+$  em função do tempo para  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -3\Gamma$ ,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$ ,  $\Gamma = 2V$  e  $D = 12\Gamma$ . A linha contínua corresponde a  $\varepsilon_F = \varepsilon_c$  e a tracejada a  $\varepsilon_F = \varepsilon_c + \Gamma$ . Os índices “c” e “f” indicam, respectivamente, o cruzamento pelo nível atômico do centro da banda, no ramo de entrada da trajetória, e do nível de Fermi, no ramo de saída.

sejam observados efeitos significativos. Porém, para que o modelo seja aplicável,  $\varepsilon_a(t)$  deve permanecer sempre “dentro” da banda, na região definida pela largura total  $D$ . Para evitarmos o problema de o nível atômico “sair” da banda e, ainda assim, observarmos efeitos decorrentes de seu deslocamento temporal, não poderemos escolher  $\Gamma$  muito menor que  $V$ .

Na Fig. (3.17), fizemos  $\Gamma = V$ . Trata-se de  $P^+(\infty)$  em função de  $V/\gamma v$  com  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -3\Gamma$ ,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$  e  $D = 12\Gamma$ , para três valores de  $\varepsilon_F$ . A escala logarítmica foi utilizada para facilitar a identificação de comportamentos oscilatórios.

No caso de banda cheia ( $\varepsilon_F - \varepsilon_c = 6\Gamma$ ), ocorrem oscilações, decorrentes da interferência entre o estado atômico e o centro da banda. A diminuição de  $\varepsilon_F$  tende a enfraquecer este comportamento oscilatório, o que está em acordo com a discussão do capítulo anterior, onde vimos que a excitação de pares elétron-buraco reduz aquelas oscilações (ver Fig. (2.18)). Diminuindo ainda mais  $\varepsilon_F$  (no exemplo,  $\varepsilon_F - \varepsilon_c = 0$ ), surge um novo comportamento oscilatório, semelhante ao discutido no caso de banda larga. Novamente, este efeito é causado pela re-ionização oscilatória, com excitação de pares elétron-buraco, que ocorre quando  $\varepsilon_a(t)$  está acima de  $\varepsilon_F$  (Fig. (3.18)).

Estes resultados indicam que a excitação de pares elétron-buraco na banda produz dois efeitos distintos:

- Reduz a interferência entre o centro da banda e o estado atômico, o que **desfavorece** as oscilações na ocupação final;

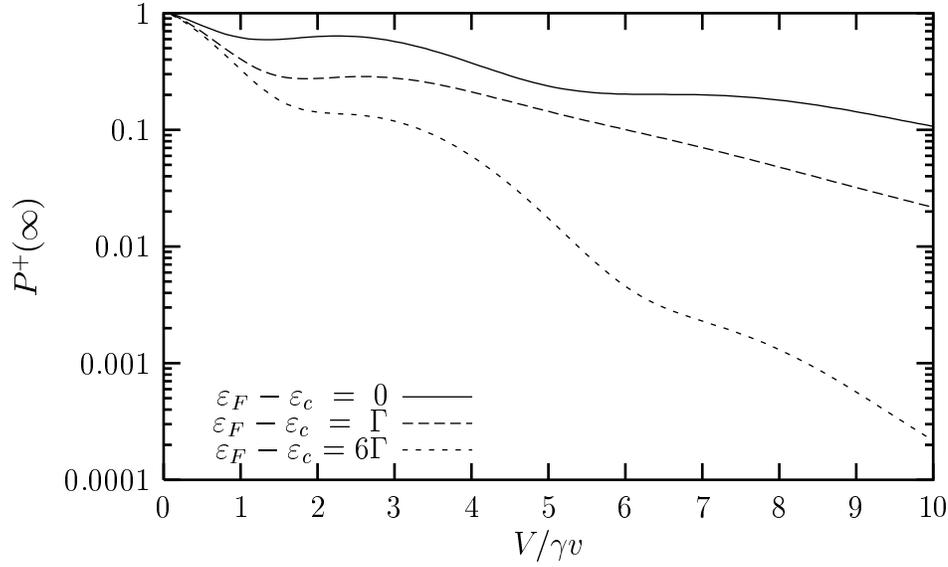


Figura 3.17.:  $P^+$  em função de  $V/\gamma v$ , para  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -3\Gamma$ ,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$ ,  $\Gamma = V$  e  $D = 12\Gamma$ . A excitação de pares elétron-buraco produz dois efeitos distintos, como explicado no texto.

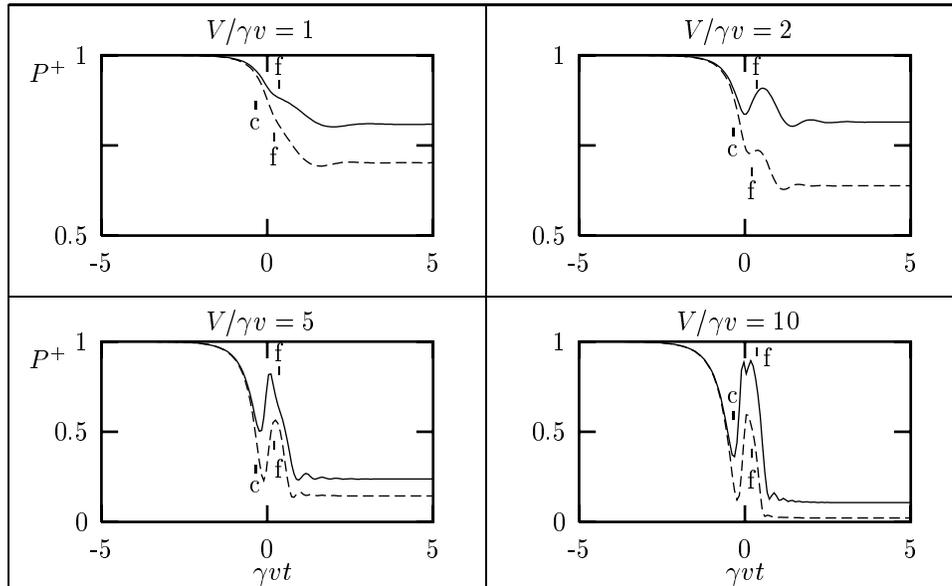


Figura 3.18.:  $P^+$  em função do tempo para  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -3\Gamma$ ,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$ ,  $\Gamma = V$  e  $D = 12\Gamma$ . A linha contínua corresponde a  $\varepsilon_F = \varepsilon_c$  e a tracejada a  $\varepsilon_F = \varepsilon_c + \Gamma$ . Os índices “c” e “f” têm o mesmo significado de antes.

- Participa na re-ionização oscilatória do átomo nos casos em que o estado atômico se desloca consideravelmente acima do nível de Fermi da banda, o que **favorece** oscilações na ocupação final.

### 3.2.4. Passagem pelo Nível de Fermi a Grandes Distâncias

Até agora discutimos situações em que o nível de Fermi era cruzado a pequenas distâncias (menores que  $1/\gamma$ ) do subsistema alvo. Vamos investigar agora como esta distância de cruzamento afeta a neutralização do átomo.

No gráfico da Fig. (3.19), apresentamos, para banda larga, a ocupação final do buraco no caso em que  $\varepsilon_F = \varepsilon_c - \Gamma$ ,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$ , e para três valores distintos de  $\varepsilon_a^\infty$ , a saber,  $\varepsilon_a^\infty = \varepsilon_c - 2\Gamma$ ,  $\varepsilon_a^\infty = \varepsilon_c - 3\Gamma$  e  $\varepsilon_a^\infty = \varepsilon_c - 4\Gamma$ ; com os valores escolhidos, teremos, respectivamente,  $|\gamma vt_f| = 0.89$ ,  $|\gamma vt_f| = 0.55$  e  $|\gamma vt_f| = 0.35$ .

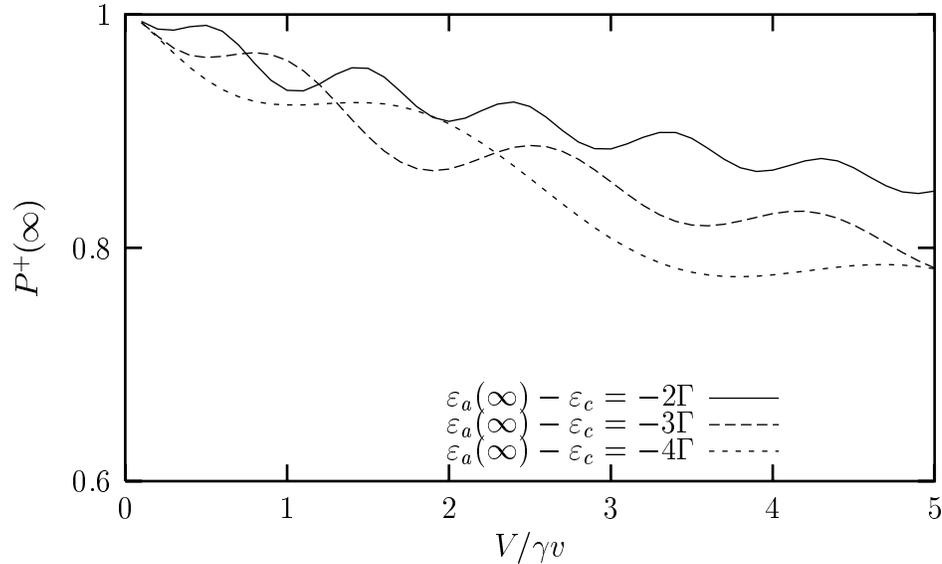


Figura 3.19.:  $P^+$  em função de  $V/\gamma v$  para  $\Gamma = 2V$ ,  $\varepsilon_F = \varepsilon_c - \Gamma$ ,  $D = 12\Gamma$  e  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$ . As oscilações são mais intensas quanto maior  $|\gamma vt_f|$ , isto é, quanto mais longe da superfície for o cruzamento entre o nível atômico e o nível de Fermi.

O comportamento oscilatório é mais intenso quanto mais distante da superfície for o cruzamento entre os níveis. A observação ao longo do tempo (Fig. (3.20)) mostra que ocorre progressiva neutralização no ramo de entrada até  $\varepsilon_a(t)$  se aproximar de  $\varepsilon_c$ . Em seguida, ocorre “re-ionização oscilatória” até  $\varepsilon_a(t)$  cruzar o nível de Fermi, no ramo de saída. Finalmente, após este cruzamento, ocorre intensa neutralização, até que se atinja o estado de carga final, longe da superfície. Quanto maior o valor de  $|\gamma vt_f|$ , mais extensa é a região onde ocorre a re-ionização oscilatória, resultando em oscilações mais intensas na ocupação final.

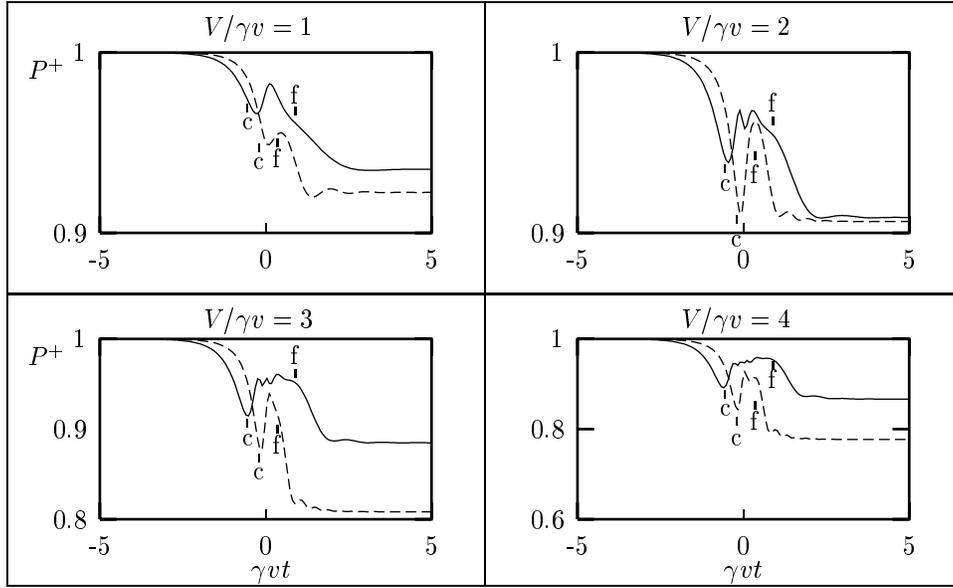


Figura 3.20.:  $P^+$  em função de  $\gamma vt$  para  $\Gamma = 2V$ ,  $\varepsilon_F = \varepsilon_c - \Gamma$ ,  $D = 12\Gamma$  e  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$ . As linhas contínua e tracejada correspondem, respectivamente, a  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -2\Gamma$  e  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -4\Gamma$ . Os índices  $c$  e  $f$  têm os significados descritos anteriormente.

No caso de banda estreita, o aumento da distância de cruzamento entre os níveis de Fermi e atômico produz o mesmo efeito, ou seja, intensificação das oscilações associadas ao processo de re-ionização oscilatória.

### 3.3. Processos Auger Intensos

Não sendo possível modelar os processos Auger pela “cauda” da *lorentziana*, devemos incluir o termo  $\Lambda_0$ . Nesta seção, investigaremos os efeitos, no processo de transferência de carga, da inclusão deste termo. Consideraremos a banda envolvida nos processos ressonantes completamente cheia, tendo em vista a impossibilidade de aplicação do modelo com  $\Lambda_0$  para situações de cruzamento do nível de Fermi; como já vimos, esta impossibilidade decorre da forma escolhida para  $u_2(t)$ , que permitiria captura Auger mesmo com  $\varepsilon_a(t)$  acima do nível de Fermi.

Na Fig. (3.21) mostramos o efeito de  $\Lambda_0$  no caso de banda larga. Para  $\Lambda_0 = 0$ , o deslocamento do estado atômico faz aparecer um ponto de inflexão. A inclusão de  $\Lambda_0$  provoca o desaparecimento desta inflexão e a aproximação para um decaimento exponencial, e corresponde, portanto, à introdução de um amortecimento — como esperado, o papel de  $\Lambda_0$  é similar àquele de  $\Gamma$ .

Vimos anteriormente que o mencionado ponto de inflexão estava ligado à estabilização na transferência de carga, que ocorria quando o estado atômico estava bem acima do centro

da banda. Este efeito desaparece ao incluirmos  $\Lambda_0$ , já que agora processos Auger intensos ocorrem qualquer que seja o valor de  $\varepsilon_a(t)$ . Na região onde antes ocorria estabilização, ocorre agora neutralização Auger (antes os processos Auger eram “fracos” demais). A Fig. (3.22) apresenta gráficos da ocupação do buraco ao longo do tempo, que comprovam esta explicação para o desaparecimento do ponto de inflexão.

No caso de banda estreita,  $\Lambda_0$  tem papel semelhante ao anterior, ou seja, equivale a um amortecimento. Na Fig. (3.23), apresentamos um gráfico de  $P^+(\infty)$  em função de  $V/\gamma v$  para  $\Gamma = 0.1V$ . Quanto maior  $\Lambda_0$ , menos intenso é o comportamento oscilatório; quanto menor a velocidade do átomo (maior  $V/\gamma v$ ), mais importante é o efeito da inclusão de  $\Lambda_0$ .

Para interpretarmos a redução no comportamento oscilatório com o aumento de  $\Lambda_0$ , vamos uma vez mais recorrer à visualização da transferência de carga ao longo do tempo (Fig. (3.24)). Escolhemos o deslocamento do estado atômico grande, de modo que as oscilações, para  $\Lambda_0 = 0$ , têm origem na “re-ionização oscilatória” no ramo de saída da trajetória, que é provocada pela competição entre processos de transferência de carga para estados próximos a  $|c\rangle$  e captura Auger “fracos” (ver Seção 3.1). O aumento de  $\Lambda_0$  intensifica os processos da captura Auger, o que tende a reduzir as oscilações ao longo do tempo e incrementar a neutralização do átomo. Em outras palavras, quanto mais importantes forem os processos de captura Auger, menor será a competição responsável pela “re-ionização oscilatória”, resultando em menos oscilações na ocupação final do átomo.

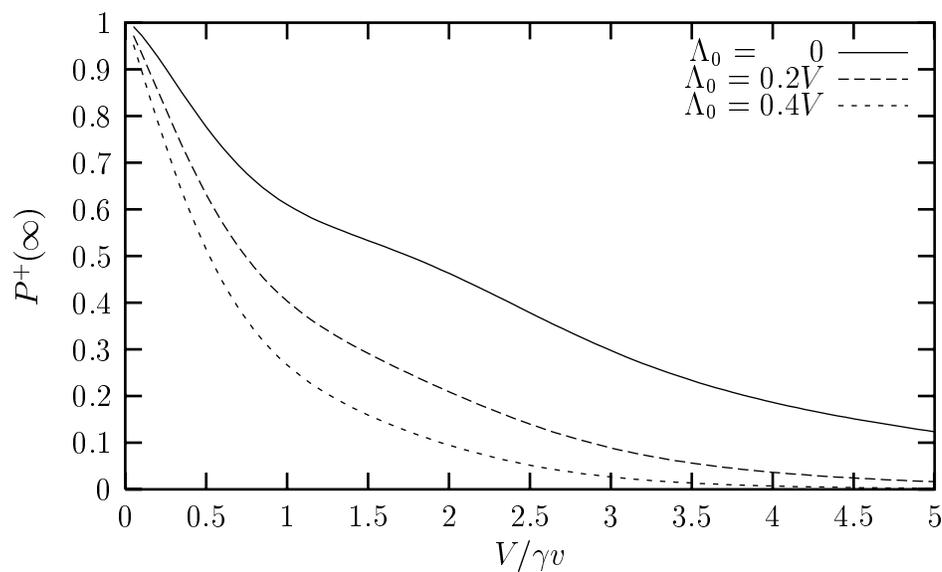


Figura 3.21.:  $P^+$  em função de  $V/\gamma v$  para  $\Gamma = 2V$ ,  $\varepsilon_F \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -3\Gamma$  e  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$ . O efeito de  $\Lambda_0$  equivale a um amortecimento, fazendo desaparecer o ponto de inflexão.

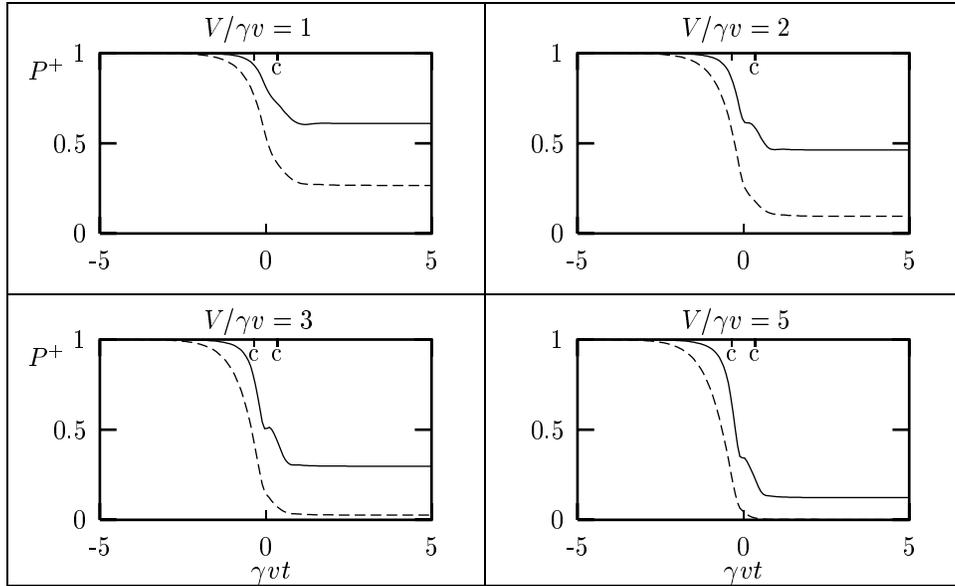


Figura 3.22.:  $P^+$  em função de  $\gamma vt$  para  $\Gamma = 2V$ ,  $\varepsilon_F \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -3\Gamma$  e  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 6\Gamma$ . A linha contínua corresponde a  $\Lambda_0 = 0$  e a tracejada a  $\Lambda_0 = 0.4V$ .

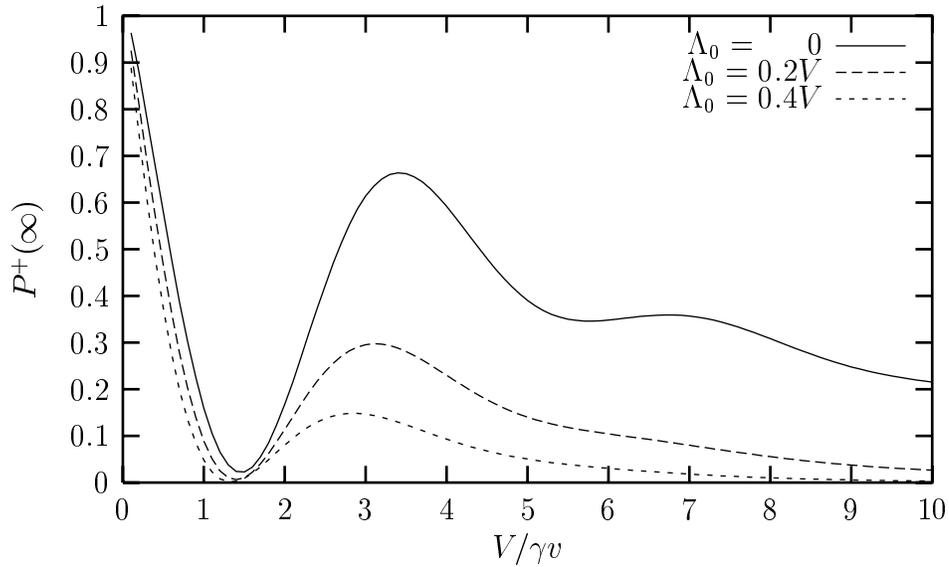


Figura 3.23.:  $P^+$  em função de  $V/\gamma v$  para  $\Gamma = 0.1V$ ,  $\varepsilon_F \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -30\Gamma$  e  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 60\Gamma$ . Novamente, o efeito de  $\Lambda_0$  equivale a um amortecimento, enfraquecendo as oscilações.

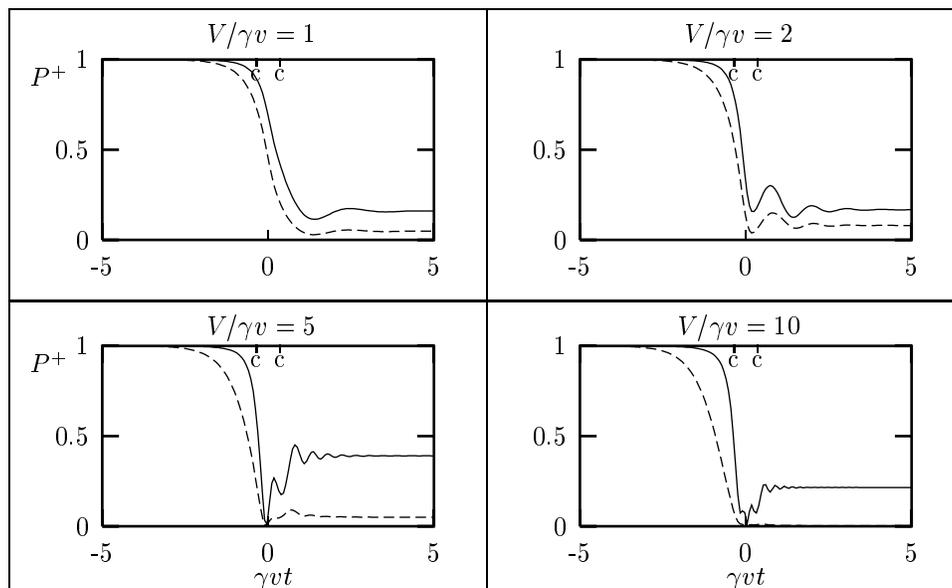


Figura 3.24.:  $P^+$  em função de  $\gamma vt$  para  $\Gamma = 0.1V$ ,  $\varepsilon_F \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -30\Gamma$ ,  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty = 60\Gamma$ . A linha contínua corresponde a  $\Lambda_0 = 0$ , a tracejada corresponde a  $\Lambda_0 = 0.4V$ .

### 3.4. Discussão

Neste capítulo, investigamos os efeitos da inclusão do deslocamento temporal do estado localizado, representado pelo termo  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$ , e da possibilidade de transferência de carga através de processos Auger intensos, representados por  $\Lambda_0$ .

O deslocamento do estado localizado não introduz efeitos consideráveis se for pequeno comparado ao potencial de interação  $V$ . Sendo comparável a  $V$ , reduz, no caso de banda estreita, a interferência com o centro da banda, o que enfraquece as oscilações na ocupação do buraco; no caso de banda larga, o efeito provocado é o bloqueio no processo de transferência de carga enquanto  $\varepsilon_a(t)$  estiver bem acima de  $\varepsilon_c$ . Em ambos os casos, os efeitos são consequência da redução do tempo em que o estado localizado permanece *quasi*-ressonante com o centro da banda. Aumentando ainda mais  $\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty$  surge, no caso de banda estreita, um novo efeito: “re-ionização oscilatória” do átomo no ramo de saída da trajetória, resultado da competição entre captura Auger e transferência de carga do átomo para estados próximos do centro da banda.

Os efeitos descritos no parágrafo anterior são enfraquecidos com o aumento de  $\Lambda_0$ , que atua como um “amortecimento” na ocupação da lacuna no átomo — papel semelhante ao da largura  $\Gamma$ . Por exemplo, a estabilização na ocupação, no caso de banda larga e quando  $\varepsilon_a(t)$  está distante do centro da banda, deixa de ocorrer, já que processos de captura Auger intensos não cessam, pois independem da posição do estado localizado (lembrando que o modelo com  $\Lambda_0$  é válido se  $\varepsilon_a(t)$  não cruzar o nível de Fermi).

Foi possível ainda investigarmos situações em que o estado localizado se deslocava acima

do nível de Fermi. Neste caso, devemos considerar apenas processos de transferência de carga *quasi*-ressonantes, o que é possível tendo em vista que o espectro de estados da banda relevantes é finito. O cruzamento do nível de Fermi possibilita que o íon inicialmente neutralizado seja re-ionizado; se o deslocamento do estado localizado for considerável, esta re-ionização será oscilatória ao longo do tempo, mesmo que a banda seja larga ( $\Gamma \geq 2V$ ). Este comportamento é tão mais intenso quanto mais distante for a passagem do estado localizado pelo nível de Fermi, e deve envolver a excitação de pares elétron-buraco na banda.

A excitação de pares elétron-buraco na banda provoca, portanto, dois efeitos distintos: a) reduz a interferência entre o centro da banda e o estado localizado (banda estreita), desfavorecendo oscilações em  $P^+(t)$ ; b) participa na re-ionização do átomo quando  $\varepsilon_a(t)$  cruza  $\varepsilon_F$ , favorecendo oscilações em  $P^+(t)$ .

Nosso objetivo no próximo capítulo é utilizar os modelos anteriormente investigados para a interpretação de resultados experimentais do problema de espalhamento de gases nobres por superfícies sólidas.

## 4. Neutralização de Gases Nobres Espalhados por Superfícies Sólidas

Uma técnica bem conhecida para a investigação de propriedades de superfícies sólidas consiste em bombardeá-las com íons de gases nobres e medir a intensidade de íons espalhados em uma dada direção. Nesta *espectroscopia de íons espalhados* ou ISS, é fundamental que se conheça, ou ao menos se estime, a probabilidade de neutralização dos íons como função da energia cinética [42].

Como discutimos na Introdução, a transferência de elétrons entre a superfície e o íon pouca afeta a trajetória deste, nos casos em que sua energia cinética seja bem maior que o valor de energia eletrônica trocada entre os sub-sistemas. Os íons normalmente utilizados nos experimentos têm energia cinética da ordem de milhares de elétron-volts, de modo que a condição de não influência dos elétrons na trajetória é satisfeita. Por este motivo, a intensidade de íons espalhados poderá ser escrita na forma:

$$Y(E_c, \theta) \propto \sigma(E_c, \theta)P^+(E_c, \theta), \quad (4.1)$$

onde  $E_c$  é a energia cinética dos íons espalhados,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento,  $\sigma(E_c, \theta)$  é a seção de choque diferencial de espalhamento e  $P^+(E_c, \theta)$  é a probabilidade de “sobrevivência” do íon após ser espalhado. Normalmente os experimentos são realizados com  $\theta = 90^\circ$  e ângulo de incidência de  $45^\circ$ . Estes ângulos valem para todas as situações discutidas neste capítulo.

A seção de choque, no caso de energia cinéticas da ordem de keV, é praticamente o resultado de uma colisão binária, envolvendo o íon e apenas um átomo da superfície, e pode ser modelada, por exemplo, por um potencial coulombiano repulsivo blindado [64]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-r/a}, \quad (4.2)$$

sendo  $Z_1$  e  $Z_2$  os números atômicos dos átomos envolvidos, enquanto

$$a = \frac{a_0}{\left[ Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right]^{1/2}}, \quad (4.3)$$

com  $a_0 = 0.53\text{\AA}$  (primeiro raio de Bohr). O cálculo da seção de choque através da aproximação de Born resulta em [54]:

$$\sigma(E_c, \theta) = \frac{(Z_1 Z_2 e^2 / 4\pi\epsilon_0)^2}{(4E_c \sin^2(\theta/2) + \hbar^2 / 2ma^2)^2}. \quad (4.4)$$

Para valores de  $E_c$  na faixa de keV e valores típicos de  $a$ , vale a relação  $E_c \gg \hbar^2 / 2ma^2$ , de modo que podemos escrever:

$$\sigma(E_c, \theta) \propto \frac{1}{E_c^2}. \quad (4.5)$$

## 4.1. Intensidade de Espalhamento

Como acabamos de ver, a seção de choque, em função da energia cinética do íon, é monotonamente decrescente. Nos casos em que processos Auger são dominantes, a probabilidade de sobrevivência do íon é função monotonamente crescente de sua energia cinética. Em conseqüência, a função  $Y$  terá um máximo alargado e será, em seguida, monotonamente decrescente. Este é justamente o resultado que se obtém, por exemplo, no espalhamento de  $\text{He}^+$  por Cu [42], Al, Si, Ag e Cd [65]. A figura seguinte contém resultados experimentais nos casos de  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Cu}$  e  $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Cu}$ , obtidos por Rusch e Erickson [66]. Nestes casos, a probabilidade de sobrevivência do íon obedece, como discutido anteriormente, a uma *master equation* [42].

Tendo em vista que a intensidade de íons espalhados é proporcional à sua probabilidade de sobrevivência e que, como vimos nos capítulos anteriores, esta probabilidade pode ter oscilações, é de se esperar a possibilidade de comportamento oscilatório para  $Y(E_c, \theta)$ .

Aparentemente as primeiras observações experimentais de oscilações na intensidade de íons espalhados por superfícies datam de 1975 [65]. Neste trabalho, Erickson e Smith mediram a intensidade de íons  $\text{He}^+$  espalhados elasticamente por superfícies de Ga, Ge, As, In, Pb, Bi e outras. As oscilações observadas foram interpretadas em termos de tunelamento eletrônico do estado  $|d\rangle$  de um átomo da superfície para o estado  $|1s\rangle$  do íon  $\text{He}^+$ , que seria, portanto, neutralizado. De fato, fortes oscilações foram observadas nos casos em que os estados  $|d\rangle$  do metal e  $|1s\rangle$  do He eram quase ressonantes, como, por exemplo, no caso de superfícies de Pb, Ga, Sn e Ge.

Para explicar os resultados experimentais, Tully utilizou uma generalização do Modelo de Demkov [27], introduzindo larguras de decaimento para o estado  $|d\rangle$  e para o buraco no estado  $|1s\rangle$  [22]. A largura associada ao estado  $|d\rangle$  corresponderia a sua largura de banda, enquanto a largura do buraco no  $|1s\rangle$  seria função do tempo e representaria, de modo fenomenológico, a possibilidade de decaimento Auger.

A abordagem de Tully equivale ao modelo tratado no Cap. 3, considerando a banda  $\{\mu\}$  completamente cheia (o termo não-homogêneo,  $F(t)$ , igual a zero). Ressaltamos,

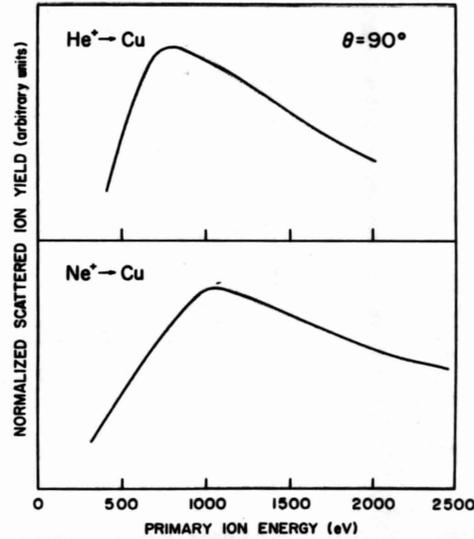


Figura 4.1.: Resultados experimentais obtidos por Rusch e Erickson [66] para os espalhamentos  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Cu}$  e  $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Cu}$ . A predominância do decaimento Auger faz com que a intensidade do espalhamento tenha um máximo alargado.

porém, que a largura da banda  $|d\rangle$  é introduzida *ad hoc* nesta abordagem: a banda não tem estrutura, ou seja, não tem densidade de estados nem nível de Fermi. As formas para  $u(t)$ ,  $u_2(t)$  e  $\varepsilon_a(t)$  utilizadas por Tully, além disso, não permitiram solução analítica para o problema, impossibilitando, por este motivo, a investigação dos possíveis regimes de transferência de carga. Em sua aplicação, Tully limitou-se aos casos de bandas muito estreitas e pequenos deslocamentos em energia do nível atômico.

É importante notar que podemos, tendo em vista a discussão da Introdução, justificar o modelo de Tully: os processos Auger são em geral quase conservativos e as bandas envolvidas muito largas, o que nos permite modelar tais processos introduzindo uma largura para o estado atômico.

Easa e Modinos mostraram que o modelo de Tully tem solução analítica no caso em que o potencial varie exponencialmente e que a energia do nível atômico seja constante [43]. Este caso é equivalente ao tratado no Cap. 2 com a banda  $\{\mu\}$  inicialmente cheia. A possibilidade de decaimento Auger foi considerada por eles, só que com uma dependência temporal  $u_2(t) = \theta(t)$ , o que leva em conta o decaimento Auger apenas no ramo de saída de trajetória atômica. Easa e Modinos calcularam então a ocupação no limite de baixas velocidades atômicas e, ao aplicarem o modelo, consideraram o resultado obtido válido para toda a faixa de velocidades experimentalmente utilizadas. Resumindo, este tratamento equivale à solução da Eq. (1.88) com  $F_2(t) = 0$ ,  $\varepsilon_a(t) = \varepsilon_a^\infty$ ,  $u(t) = \exp(-|t|/\tau)$ ,  $u_2(t) = \theta(t)$  e  $\tau \gg \Gamma$ .

Rusch e Erickson investigaram o espalhamento de  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  e  $\text{Ar}^+$  em diferentes materiais e classificaram os resultados obtidos [66], distinguindo entre quatro diferentes classes, de acordo com a forma da curva obtida. A figura seguinte, extraída da referência [66], exemplifica tais classes.

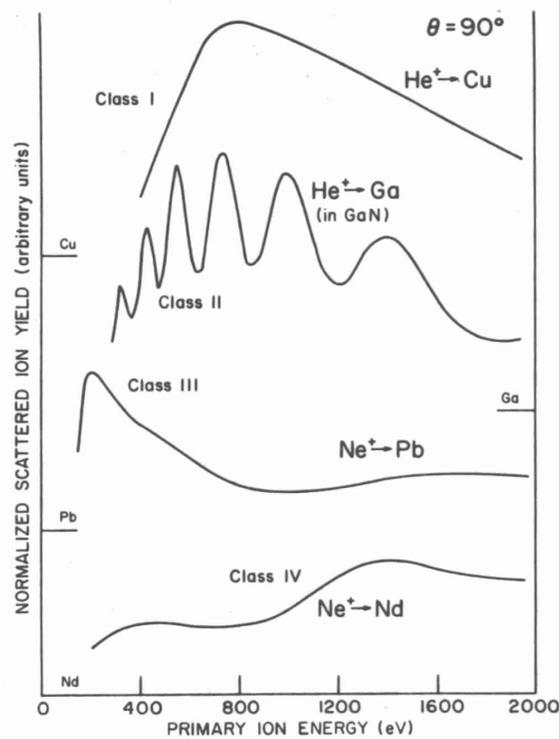


Figura 4.2.: Diferentes formas da intensidade de espalhamento, dependentes do átomo incidente e da superfície utilizada. Os resultados foram obtidos e classificados por Rusch e Erickson [66].

A classe I corresponde ao caso em que a contribuição dos processos Auger domina a probabilidade de sobrevivência do íon. Como já discutimos, a forma da curva é bem simples, com um máximo alargado seguido por uma curva monotonamente decrescente. As demais classes seriam explicadas pela competição entre processos Auger e *quasi*-ressonantes.

Dentro da situação que Rusch e Erickson identificaram como “classe II”, podem ocorrer *oscilações regulares* e *oscilações irregulares*. Nestas, as intensidades dos máximos e mínimos mudam de modo também oscilatório; naquelas, não. A Fig. (4.3) ilustra casos em que ocorrem oscilações irregulares.

Tentaremos a seguir aplicar a teoria desenvolvida anteriormente para a explicação destes experimentos.

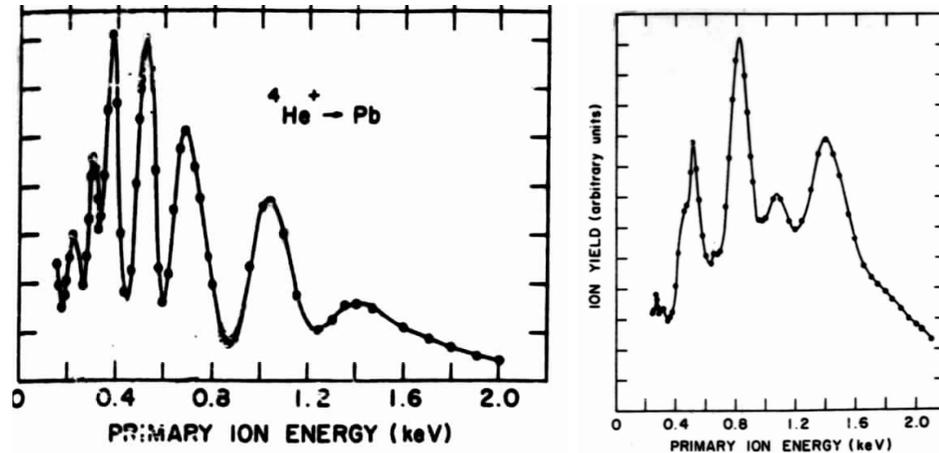


Figura 4.3.: Resultados experimentais obtidos por Erickson e Smith [65], para o espalhamento  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Bi}$  e  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Pb}$ . As oscilações são irregulares, com as intensidades dos máximos e mínimos também oscilantes.

## 4.2. $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ga}$

Na seção anterior mostramos resultados experimentais obtidos por Rusch e Erickson para o espalhamento  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ga}$ . As oscilações verificadas foram atribuídas à transferência de carga envolvendo o estado  $3d$  do Ga e o  $1s$  do He. Tully, em seu cálculo utilizando uma generalização do modelo de Demkov, obteve uma fraca concordância com o resultado experimental. Easa e Modinos, utilizando a modelagem descrita na seção anterior conseguiram melhor concordância, sem contudo reproduzir as posições dos máximos e mínimos e suas intensidades (Fig. (4.4)).

O estado  $3d$  do Ga tem energia de ligação de 18.7 eV em relação ao nível de Fermi, e deve ser corrigido pela função-trabalho da superfície, que vale 4.2 eV [67]. Como a energia do  $1s$  do He vale 24.6 eV, o defeito de ressonância será  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = -1.7$  eV. A largura da banda  $3d$  do Ga é estimada em 0.05 eV [22], enquanto  $1/\gamma$  deve ficar em torno de 0.4 Å [43].

Na Fig. (4.5), apresentamos o gráfico de  $Y$ , a intensidade de íons resultantes, em função de  $E_c$ , energia cinética do íon incidente. Os valores de  $V$ ,  $\Lambda_0$  e  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0$  foram escolhidos de modo a resultar em melhor concordância com o resultado experimental:  $V = 24.6$  eV,  $\Lambda_0 = 8$  eV e  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0 \approx 0$ . A concordância com o experimento é muito boa, inclusive em relação à posição e intensidade dos máximos. Ocorre, como no cálculo de Easa e Modinos, discrepância na intensidade dos mínimos para altas energias, o que pode melhorar com uma correta determinação da seção de choque clássica e uma escolha mais realista da dependência temporal do termo Auger.

Na Fig. (4.6), colocamos nosso resultado e os da Fig. (4.4) na mesma escala. Nosso modelo apresenta concordância com o experimento bem melhor que a obtida por Easa e

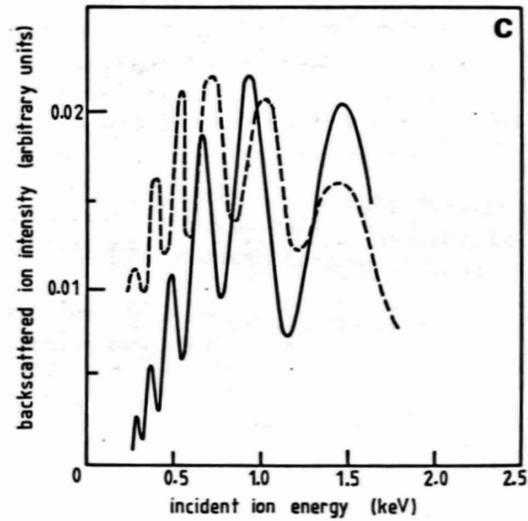


Figura 4.4.: Espalhamento  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ga}$ . Extraído da Ref. [43], a linha tracejada corresponde ao resultado experimental, a contínua ao cálculo de Easa e Modinos.

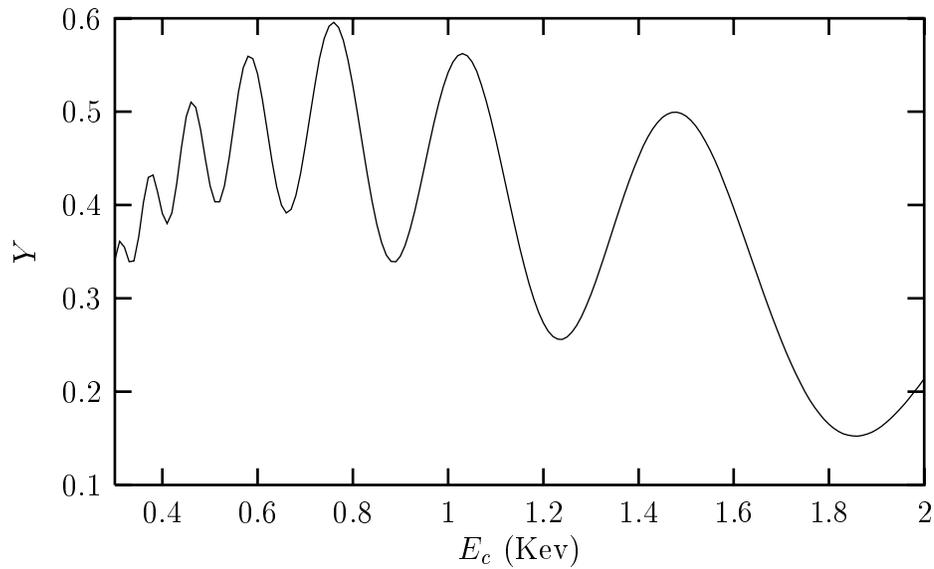


Figura 4.5.: Gráfico de  $Y$  para  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ga}$ , em unidades arbitrárias, em função de  $E_c$ , em KeV, utilizando o modelo estudado no capítulo anterior. Os valores dos parâmetros são os descritos no texto. A seção de choque clássica foi escolhida proporcional a  $1/E_c^2$ .

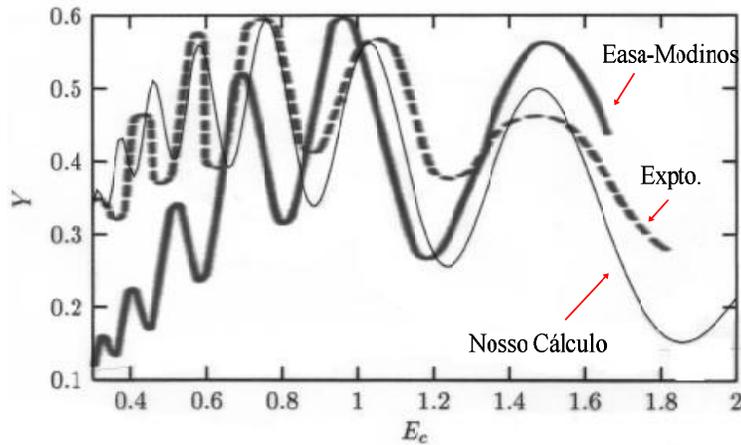


Figura 4.6.: Espalhamento  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ga}$ . Comparamos aqui nosso resultado com os apresentados na Fig. (4.4).  $Y$  está em unidades arbitrárias e  $E_c$  em Kev.

Modinos. Duas diferenças entre nosso modelo e o daqueles autores devem explicar nossa melhor concordância com o experimento: consideramos uma dependência temporal mais realista para processos Auger e não tomamos o limite de baixas velocidades no cálculo de  $P^+$ .

### 4.3. $\text{He}^+ \rightarrow \text{Pb}$

Os estados do chumbo quase ressonantes com o  $1s$  do He pertencem ao orbital  $5d$ , cuja degenerescência é quebrada pela interação spin-órbita. Como resultado desta interação, o orbital  $5d$  fica separado em dois conjuntos de estados degenerados, com energias 20.7 eV e 18.1 eV [67]. Levando em conta a função trabalho do chumbo, que vale 4.25 eV [67], teremos, respectivamente,  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_d^1 = 0.35$  eV e  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_d^2 = -2.25$  eV.

Não levaremos em conta, no que segue, o nível  $5d$  mais afastado do  $1s$  do He, de modo a possibilitar a aplicação do modelo abordado no capítulo anterior. Portanto, estamos escolhendo  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = 0.35$  eV. Além disso, para tentarmos reproduzir os resultados experimentais (ver Fig. (4.3)), escolhemos os seguintes valores para os parâmetros do nosso modelo:  $\gamma = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $V = 16.5$  eV,  $\Gamma = 0.2$  eV,  $\Lambda_0 = 4$  eV e  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0 \approx 0$ .

No gráfico da Fig. (4.7), apresentamos o resultado da aplicação do modelo e o resultado experimental, extraído da Fig. (4.3), na mesma escala. A concordância entre teoria e

experimento é muito boa, exceto para o pico em  $E_c = 1.4$  eV. O modelo reproduz portanto as posições dos máximos (exceto o de maior energia) e mínimos mas não suas intensidades. É possível que uma descrição mais realista para  $u(t)$  e  $u_2(t)$  possa melhorar as intensidades e eventualmente explicar parte das irregularidades nas oscilações.

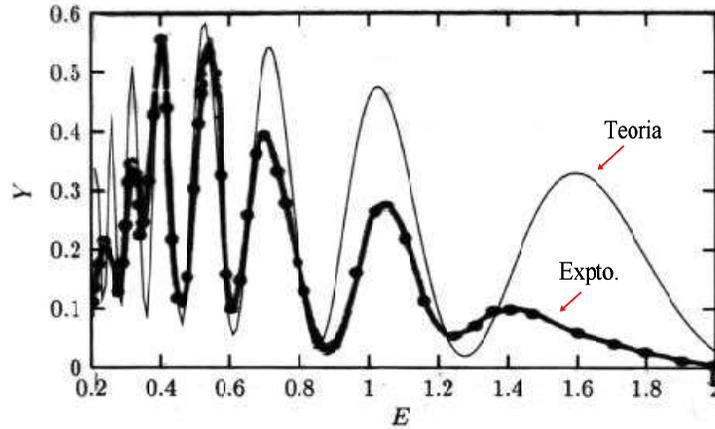


Figura 4.7.: Espalhamento  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Pb}$ . Comparação entre nosso modelo teórico e o resultado experimental. Novamente escolhemos a seção de choque clássica proporcional a  $1/E_c^2$ ,  $Y$  está em unidades arbitrárias e  $E_c$  em Kev.

Alguns autores acreditam que as irregularidades nas oscilações têm origem em efeitos de muitos corpos, especialmente na possibilidade de transferência de carga entre a banda de valência do sólido e estados excitados do He [46]. Tolk e colaboradores, por outro lado, atribuíram as irregularidades à possibilidade de transferência para os estados  $5d$  de maior energia mencionados acima [68]. Em outras palavras, a interferência entre os processos de transferência de carga envolvendo o  $1s$  do He e os estados  $5d$  do Pb, separados em energia pela interação spin-órbita, explicaria as irregularidades observadas.

O fato de as oscilações serem regulares nos casos de espalhamento por superfícies de Ge e Ga torna a segunda hipótese mais plausível. Isto porque, para estes materiais, a interação spin-órbita tem efeito desprezível, não ocorrendo a quebra da degenerescência do orbital  $5d$ . Se a primeira hipótese estivesse correta, seria necessário explicar porque para estes materiais não ocorre transferência significativa envolvendo suas bandas de valência e estados excitados do He.

Outro ponto que apoia a segunda hipótese é o resultado para o espalhamento  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Bi}$  (Fig. (4.3)). As oscilações são bem mais irregulares neste caso do que para o chumbo.

As diferenças de energia entre os estados  $d$  do Bi e  $1s$  do He são  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_d^1 = 3.42$  eV e  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_d^2 = 6.52$  eV, valores estes bem maiores que no caso do chumbo. Por isto surgem menos oscilações no caso do bismuto. As irregularidades devem ser mais intensas neste caso porque não há um processo de transferência de carga claramente dominante, como ocorria no caso do chumbo.

#### 4.4. Colisões envolvendo $\text{Ne}^+$

No caso de colisões envolvendo  $\text{Ne}^+$ , deve-se levar em conta que este íon tem massa cinco vezes maior que a do  $\text{He}^+$ , de modo que para uma mesma energia cinética de colisão, a velocidade será menor no caso do  $\text{Ne}^+$ .

Na Fig. (4.2) mostramos resultados experimentais obtidos por Rusch e Erickson nos casos  $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Pb}$  e  $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Nd}$ , identificados como classe III e classe IV. Mostraremos a seguir que estas classes podem ser reproduzidas com nosso modelo de dois níveis dependente do tempo, só que agora  $V$  é bem menor que no caso das colisões envolvendo  $\text{He}^+$ .

Para a colisão com o chumbo escolhemos:  $\gamma = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $V = 2.15$  eV,  $\Gamma = 0.2$  eV,  $\Lambda_0 = 0.93$  eV e  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0 \approx 0$ . O nível do Ne envolvido é o  $2p$ , cuja energia vale 21.6 eV e, por isso, teremos  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = 0.75$  eV.

No caso do neodímio, o nível relevante é o  $5p$ , com energia 21.1 eV, que após corrigido pela função trabalho, 3.2 eV, implica em  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_c = 2.7$  eV. Os demais parâmetros foram escolhidos para o melhor ajuste com o experimento:  $\gamma = 4.9 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $V = 4.8$  eV,  $\Gamma < 0.1$  eV (o valor exato é pouco importante),  $\Lambda_0 = 4.7$  eV e  $\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0 \approx 0$ . O gráfico seguinte mostra o resultado do cálculo com a utilização dos parâmetros acima, além dos resultados experimentais em escala apropriada. A concordância com experimento é boa para energias cinéticas inferiores a 1 Kev. Para valores maiores que 1 Kev, as intensidades e posições dos máximos do modelo teórico e do experimento não concordam. No geral, podemos dizer que a concordância entre modelo teórico e experimento é razoável.

A conclusão é que todas as classes experimentalmente identificadas por Rusch e Erickson podem ser reproduzidas com o modelo de dois níveis dependente do tempo, com a introdução de alargamentos dos níveis para a modelagem de bandas e decaimentos Auger. O modelo não explica, entretanto, as irregularidades nas oscilações, observadas nos casos  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Pb}$  e  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Bi}$ .

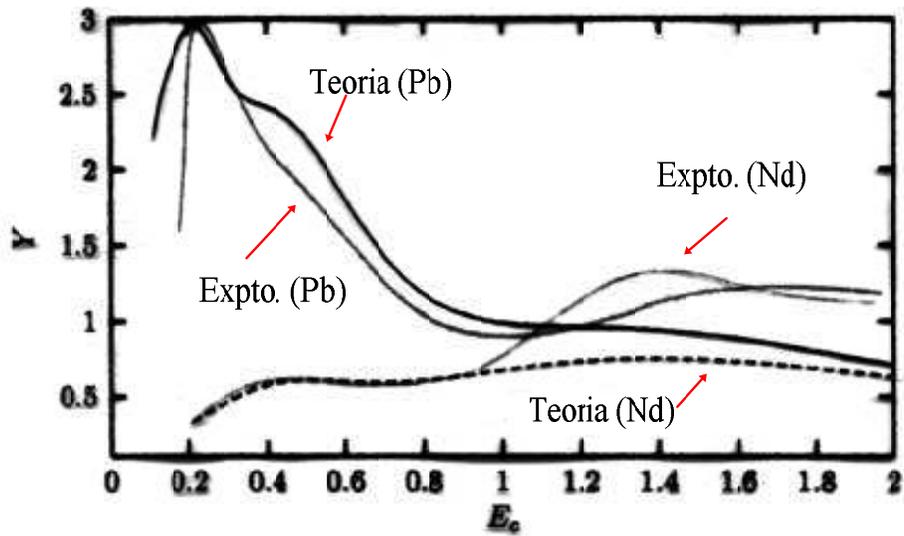


Figura 4.8.: Espalhamento  $Ne^+ \rightarrow Pb$  e  $Ne^+ \rightarrow Nd$ , novamente com  $Y$  em unidades arbitrárias e  $E_c$  em Kev. A comparação do modelo teórico com os resultados experimentais é boa apenas para energias cinéticas inferiores a 1 Kev.

## 5. Conclusão

Nesta Tese, investigamos modelos exatamente solúveis para processos de transferência de carga entre um estado localizado e um *continuum* de estados, aplicáveis ao estudo de colisões íon-íon e íon-superfície. Estes modelos incluem processos de transferência *quasi*-ressonantes, que envolvem (em primeira ordem) apenas um elétron, e processos Auger, que envolvem dois elétrons.

Em princípio, a ocupação no estado localizado ao longo do tempo,  $n_a(t)$ , pode ser calculada a partir das equações de evolução dos operadores de criação/destruição. Estas equações não são, em geral, analiticamente solúveis, mas podem ser simplificadas através de aproximações fisicamente plausíveis.

Vimos que a aproximação *quasi*-conservativa, em que as transições Auger são muito rápidas comparadas ao tempo médio de duração do acoplamento Auger entre os subsistemas, simplifica as equações de evolução e permite definirmos uma função “intensidade de captura Auger”,  $\Lambda(\varepsilon)$ , que contém informação sobre o potencial de interação e as estruturas da bandas envolvidas nos processos Auger. Como em geral estas bandas são largas,  $\Lambda(\varepsilon)$  tem uma forma estendida, que podemos admitir constante ( $\Lambda_0$ ). Neste caso, o problema tem solução analítica, e, desconsiderando processos *quasi*-ressonantes, a ocupação no estado localizado obedece simplesmente a uma “master equation”.

De modo semelhante, definimos a “intensidade de acoplamento ressonante”,  $\Delta(\varepsilon)$ , proporcional ao potencial de interação e a densidade de estados na banda envolvida em processos *quasi*-ressonantes. Encontramos soluções analíticas supondo que  $\Delta(\varepsilon)$  tem a forma de uma *lorentziana*, que incorpora os limites de banda larga ( $\Delta(\varepsilon)$  constante) e dois níveis ( $\Delta(\varepsilon)$  proporcional a uma delta de dirac). Efeitos devidos à “cauda” da *lorentziana*, que se estende por todo o espaço, podem ser associados a processos Auger “fracos”. Processos Auger mais intensos podem ser modelados com a inclusão do termo  $\Lambda_0$ .

Esta associação da “cauda” a processos Auger “fracos” (ou dos processos intensos a  $\Lambda_0$ ) falha, entretanto, nos casos em que o estado localizado cruza o nível de Fermi, quando processos de captura Auger são energeticamente impossíveis. Como o espectro de estados da banda envolvidos na transferência de carga é finito, o modelo de banda *lorentziana* permanece aplicável desde que a largura total de banda,  $D$ , contenha o mencionado espectro.

Constatamos que parâmetros adimensionais determinam a ocupação eletrônica no estado localizado. São eles:  $\Gamma/\gamma v$ ,  $V/\gamma v$ ,  $(\varepsilon_c - \varepsilon_a(\infty))/\gamma v$ ,  $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)/\gamma v$ ,  $(\varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty))/\gamma v$  e  $\Lambda_0/\gamma v$ , onde  $\Gamma$  é a meia largura da banda envolvida em processos *quasi*-ressonantes,  $\varepsilon_c$  é a energia do centro desta banda,  $\varepsilon_F$  é a energia do nível de Fermi,  $V$  é o potencial de

interação ressonante,  $\varepsilon_a(t)$  é a energia do estado localizado,  $\Lambda_0$  é a intensidade do acoplamento Auger,  $v$  é a velocidade do átomo e  $1/\gamma$  estabelece a distância em que o acoplamento entre os subsistemas é considerável. A investigação da ocupação ao longo do tempo permite elucidar o papel de cada um destes parâmetros e os processos físicos envolvidos.

Em uma primeira análise, desconsideramos o deslocamento do estado localizado ( $(\varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty))/\gamma v$ ) e o termo Auger ( $\Lambda_0/\gamma v$ ). Vimos que se  $\Gamma$  for menor que  $2V$ , podem ocorrer oscilações na ocupação ao longo do tempo e, como conseqüência, na ocupação final em função do inverso da velocidade do íon. Estas oscilações são reminiscentes do problema de dois níveis dependente do tempo (Oscilações de Stueckelberg), e são mais intensas quanto mais próximo da ressonância ( $\varepsilon_a = \varepsilon_c$ ). A meia largura  $\Gamma$  produz, portanto, um efeito de amortecimento, permitindo a “difusão” de elétrons capturados pela banda. Chamamos, então, de *banda estreita* o caso em que  $\Gamma < 2V$  e de *banda larga* o caso contrário.

Pela primeira vez, até onde sabemos, investigamos a contribuição dos estados da banda para a transferência de carga. Neste estudo distingüimos três regimes: baixas velocidades ( $\Gamma/\gamma v \gg 1/2$ ), altas velocidades ( $\Gamma/\gamma v \ll 1/2$ ) e velocidades intermediárias ( $\Gamma/\gamma v \sim 1/2$ ). No primeiro caso, o espectro de estados fica concentrado em torno de  $\varepsilon = \varepsilon_a(\infty)$ ; no segundo, reproduz a forma da *lorentziana*, como se o íon incidente “sentisse” toda a banda. No regime de velocidade intermediárias, podem ocorrer oscilações no espectro se a banda for estreita e, eventualmente, supressão da participação do centro da banda; se a banda for larga, a distribuição varia monotonamente com a mudança na velocidade do íon.

Mostramos também que o deslocamento no tempo do estado localizado reduz as oscilações oriundas da interferência com o centro da banda, no caso de banda estreita. Se a banda for larga, pode ser bloqueada a transferência enquanto o estado localizado estiver bem acima do centro da banda, sinalizada por um ponto de inflexão na ocupação final em função do inverso da velocidade do íon. Estes efeitos tendem a desaparecer com o aumento da  $\Lambda_0$ , que tem papel semelhante a  $\Gamma$ , correspondendo a um decaimento exponencial da lacuna no estado localizado.

A passagem do estado localizado pelo nível de Fermi permite que um íon parcialmente neutralizado (enquanto  $\varepsilon_a(t)$  estava abaixo de  $\varepsilon_F$ ) seja re-ionizado. Um importante resultado que obtivemos foi que este processo de re-ionização pode ser oscilatório, dependendo de quanto tempo o estado localizado permanece acima do nível de Fermi. Quanto maior este tempo, ou, de modo equivalente, quanto mais longe da superfície for a passagem pelo nível de Fermi, mais oscilatório é o processo de re-ionização do íon.

O estado localizado pode servir de intermediário para a excitação de pares elétron-buraco na banda. De fato, um elétron localizado abaixo do nível de Fermi pode ser transferido para o íon, que pode devolvê-lo para estados desocupados, resultando em um par elétron-buraco na superfície. Esta excitação de pares causa uma redução na oscilações, no caso de banda estreita, decorrentes da interferência entre o estado localizado e o centro da banda. Curiosamente, esta excitação de pares elétron-buraco favorece as oscilações resultantes de re-ionização do íon quando o nível de Fermi é cruzado pelo estado localizado.

A teoria é aplicável com sucesso na interpretação de experimentos de neutralização de gases nobres em superfícies, exceto nos casos de espalhamento  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Pb}$  e  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Bi}$ , em

que mais de um estado do íon incidente pode trocar carga com a superfície.

Muitas questões não abordadas nesta Tese merecem futura investigação. Podemos nos perguntar, por exemplo, o que acontece se a velocidade final do íon for diferente da inicial, ou seja, se a colisão não for elástica? Os modelos que investigamos podem ser generalizados para esta situação, se definirmos uma velocidade para o ramo de entrada da trajetória,  $v_i$ , e outra para o ramo de saída,  $v_f$ . Um possível mecanismo de inelasticidade são as excitações eletrônicas no *continuum*, que podem ser calculadas de modo perturbativo. Qual é a importância deste mecanismo comparado com a perda de energia através da excitação de fônons ou plásmons?

Uma importante técnica de investigação em Física de Superfícies é a espectroscopia de elétrons Auger. Podemos, em princípio, calcular a ocupação  $n_k(t)$  em um estado da banda receptora e determinar, desse modo, a corrente de elétrons Auger. A questão agora é: a dinâmica da colisão afeta esta corrente ou ela reflete simplesmente as densidades de estados na superfície?

Finalmente, é preciso desenvolver uma teoria que inclua mais bandas na superfície, de maneira a representar, por exemplo, o *splitting* do nível 5d do chumbo. Só então o entendimento de colisões do tipo  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Pb}$  e  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Bi}$  deverá ser alcançado.



# A. Equação de Evolução de $c_a(t)$ na Aproximação Quasi-Conservativa

Calculemos a evolução temporal do operador  $\hat{\Sigma}_A(t, \tau)$ , definido na eq. (1.35). Sendo possível a fatoração:

$$W_{k\ell\ell'}(t) = W_{k\ell\ell'} u_2(t), \quad (\text{A.1})$$

podemos escrever:

$$i \frac{d\hat{\Sigma}_A(t, \tau)}{d\tau} = i \left[ \frac{d \ln u_2(\tau)}{d\tau} + i(\delta + \varepsilon_a) \right] \hat{\Sigma}_A(t, \tau) + [\hat{\Sigma}_A(t, \tau), H_e(\tau)]. \quad (\text{A.2})$$

Com a aproximação (1.38), podemos reescrever a eq. (1.35) da seguinte maneira:

$$\hat{\Sigma}_A(t, \tau) = e^{i(\varepsilon_a + \delta)(\tau - t)} \frac{u_2(t)}{u_2(\tau)} \{ \hat{A}(\tau), \hat{A}^\dagger(\tau) \}. \quad (\text{A.3})$$

Para resolvermos a eq. (A.2), teremos que calcular, portanto, o comutador:

$$\hat{C} = [\{ \hat{A}(\tau), \hat{A}^\dagger(\tau) \}, H_e(\tau)]. \quad (\text{A.4})$$

Primeiramente escrevamos  $\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2$ , onde  $\hat{C}_1 = [\{ \hat{A}(\tau), \hat{A}^\dagger(\tau) \}, V_A(\tau)]$ , enquanto  $\hat{C}_2 = [\{ \hat{A}(\tau), \hat{A}^\dagger(\tau) \}, H_0(\tau) + V_R(\tau)]$ . Para calcularmos  $\hat{C}_1$ , devemos notar que  $V_A(\tau) = \hat{A}(\tau) c_a^\dagger + h.c.$ , de modo que precisaremos determinar  $[\{ \hat{A}(\tau), \hat{A}^\dagger(\tau) \}, \hat{A}(\tau)]$ . É fácil verificar que:

$$[\{ \hat{A}(\tau), \hat{A}^\dagger(\tau) \}, \hat{A}(\tau)] = [\hat{A}^\dagger(\tau), \hat{A}^2(\tau)], \quad (\text{A.5})$$

e, tendo em vista que  $\{|k\rangle\} \cap \{|\ell\rangle\} = \emptyset$ , chegamos a  $\hat{A}^2(\tau) = -\hat{A}^\dagger{}^2(\tau) = 0$ . Logo,  $\hat{C}_1 = 0$ . Resta agora determinar  $\hat{C}_2$ . Para tanto, notemos inicialmente que<sup>1</sup>:

---

<sup>1</sup>Definimos  $H(\tau) = H_0(\tau) + V_R(\tau)$ .

---


$$\hat{C}_2 = \left[ \{ \hat{A}(\tau), \hat{A}^\dagger(\tau) \}, H(\tau) \right] = \left\{ \hat{A}(\tau), [\hat{A}^\dagger(\tau), H(\tau)] \right\} + \left\{ \hat{A}^\dagger(\tau), [\hat{A}(\tau), H(\tau)] \right\}, \quad (\text{A.6})$$

enquanto

$$[\hat{A}(\tau), H(\tau)] = \sum_{k, \ell, \ell'} W_{k\ell\ell'}(\tau) (\varepsilon_\ell + \varepsilon'_\ell - \varepsilon_k) c_k^\dagger c_\ell c_{\ell'}. \quad (\text{A.7})$$

Substituindo a eq. (1.38) na equação acima, obteremos:

$$[\hat{A}(\tau), H(\tau)] = (\varepsilon_a + \delta) \hat{A}(\tau), \quad (\text{A.8})$$

e em consequência

$$\left[ \{ \hat{A}(\tau), \hat{A}^\dagger(\tau) \}, H(\tau) \right] = -(\varepsilon_a + \delta) \left\{ \hat{A}(\tau), \hat{A}^\dagger(\tau) \right\} + (\varepsilon_a + \delta) \left\{ \hat{A}^\dagger(\tau), \hat{A}(\tau) \right\} = 0. \quad (\text{A.9})$$

Acabamos de mostrar, portanto, dentro da aproximação *quasi*-conservativa, que  $\hat{C} = 0$ . Desse modo, a eq. (A.2) ficará simplesmente:

$$i \frac{d\hat{\Sigma}_A(t, \tau)}{d\tau} = i \left[ \frac{d \ln u_2(\tau)}{d\tau} + i(\delta + \varepsilon_a) \right] \hat{\Sigma}_A(t, \tau). \quad (\text{A.10})$$

Resolvendo a equação acima, teremos:

$$\hat{\Sigma}_A(t, \tau) = \hat{\Sigma}_A(t, t_0) \frac{u_2(\tau)}{u_2(t_0)} e^{i(\delta + \varepsilon_a)(\tau - t)}. \quad (\text{A.11})$$

Finalmente, utilizando a eq. (1.35), chegaremos a:

$$\hat{\Sigma}_A(t, \tau) = \sum_{\substack{k, \ell, \ell' \\ q, m, m'}} W_{k\ell\ell'}(t) W_{qmm'}^*(\tau) e^{i\varepsilon_{\ell\ell'k}(\tau - t)} \{ \hat{A}_{k\ell\ell'}(t_0), \hat{A}_{qmm'}^\dagger(t_0) \}. \quad (\text{A.12})$$

Note, além disso, que utilizando as equações (1.38) e (A.9) é fácil mostrar que  $[\hat{\Sigma}_A(t, \tau), H(t_0)] = 0$ . Por este motivo, se o estado inicial do sistema,  $|\Phi_0\rangle$ , for o estado fundamental de  $H(t_0)$ , poderemos escrever:

$$\hat{\Sigma}_A(t, \tau) |\Phi_0\rangle = (\Sigma_C(t, \tau) + \Sigma_L(t, \tau) - \Sigma_E(t, \tau)) |\Phi_0\rangle, \quad (\text{A.13})$$

onde  $\Sigma_C(t, \tau)$ ,  $\Sigma_L(t, \tau)$  e  $\Sigma_E(t, \tau)$  são dados pelas equações (1.42), (1.43) e (1.44), respectivamente.

Com este resultado, obtemos, a partir de (1.33):

$$\begin{aligned}
 i \frac{d\tilde{c}_a(t)|\Phi_0\rangle}{dt} &= \sum_{\mu} V_{\mu}^*(t) c_{\mu}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\mu}) dt'} |\Phi_0\rangle \\
 &\quad - \sum_{k, \ell, \ell'} W_{k\ell\ell'}(t) \hat{A}_{k\ell\ell'}(t_0) e^{i \int_{t_0}^t (\varepsilon_a(t') - \varepsilon_{\ell\ell'k}) dt'} |\Phi_0\rangle \\
 &\quad - i \int_{t_0}^t d\tau e^{i \int_{\tau}^t \varepsilon_a(t') dt'} \tilde{c}_a(\tau) (\Sigma_R(t, \tau) + \Sigma_C(t, \tau) + \Sigma_L(t, \tau) - \Sigma_E(t, \tau)) |\Phi_0\rangle.
 \end{aligned} \tag{A.14}$$

A equação anterior não depende do operador  $\hat{\Sigma}_A(t, \tau)$ , apenas dos escalares  $\Sigma_C(t, \tau)$  e  $\Sigma_L(t, \tau)$ . A aproximação *quasi*-conservativa resulta, portanto, em grande simplificação do problema original. No texto, omitimos o estado  $|\Phi_0\rangle$  nas equações de evolução para  $c_a(t)$ , tendo em vista que, ao final, calcularemos  $n_a(t) = \langle \Phi_0 | c_a^{\dagger}(t) c_a(t) | \Phi_0 \rangle$ .



## B. Processos Auger e Formalismo de Keldysh

Em 1964, L. V. Keldysh desenvolveu um formalismo adequado ao tratamento de Hamiltonianos dependentes do tempo [51, 69]. Trata-se de uma extensão das técnicas diagramáticas usuais utilizadas no cálculo de funções de Green para problemas independentes do tempo [70]. Apresentamos, a seguir, um resumo do formalismo.

Inicialmente devemos definir a função de Green:

$$G(x, x') = -i\langle 0 | \mathbf{T}[\Psi(x)\Psi^\dagger(x')] | 0 \rangle, \quad (\text{B.1})$$

onde  $\mathbf{T}$  é o operador ordenamento temporal de Wick,  $|0\rangle$  é o estado fundamental do sistema não interagente e  $\Psi(x)$  é o operador de destruição, na descrição de Heisenberg, do elétron na posição  $\vec{r}$ , no instante  $t$ .

Mudando para a descrição de interação, a equação acima ficará:

$$G(x, x') = -i\langle 0 | \mathbf{T}[S^\dagger(t, -\infty)\Psi_I(x)S(t, t')\Psi_I^\dagger(x')S(t', -\infty)] | 0 \rangle, \quad (\text{B.2})$$

onde

$$S(t, t_0) = \mathbf{T} \left[ \exp \left( -i \int_{t_0}^t V_I(\tau) d\tau \right) \right]. \quad (\text{B.3})$$

Utilizando as relações  $S(t, t_0) = S^\dagger(t_0, t)$  e  $S(t, t_0) = S(t, \tau)S(\tau, t_0)$ , descobriremos que

$$G(x, x') = -i\langle 0 | S^\dagger(\infty, -\infty)\mathbf{T}[\Psi_I(x)\Psi_I^\dagger(x')S(\infty, -\infty)] | 0 \rangle. \quad (\text{B.4})$$

A equação acima é o ponto de partida das técnicas diagramáticas, tanto do problema independente do tempo, quanto do problema dependente. No caso de interações independentes do tempo, o teorema adiabático assegura que:

$$\langle 0 | S^\dagger(\infty, -\infty) = e^{i\alpha} \langle 0 |, \quad (\text{B.5})$$

de modo que a função de Green ficará simplesmente

$$G(x, x') = -i \frac{\langle 0 | \mathbf{T}[\Psi_I(x) \Psi_I^\dagger(x') S(\infty, -\infty)] | 0 \rangle}{\langle 0 | S(\infty, -\infty) | 0 \rangle}, \quad (\text{B.6})$$

e poderemos recuperar os bem conhecidos diagramas, através da aplicação dos teoremas de Wick e do “linked-cluster” [70]. No caso de problemas dependentes do tempo, o teorema adiabático não é aplicável. Já o teorema de Wick mantém-se válido, podendo ser utilizado para a obtenção da expansão perturbativa da eq. (B.4), que agora, além da função  $G(x, x')$ , envolverá também as funções<sup>1</sup>:

$$G^{+-}(x, x') = -i \langle 0 | \Psi(x) \Psi^\dagger(x') | 0 \rangle, \quad (\text{B.7})$$

$$G^{-+}(x, x') = -i \langle 0 | \Psi^\dagger(x') \Psi(x) | 0 \rangle, \quad (\text{B.8})$$

e

$$G^{++}(x, x') = -i \langle 0 | \tilde{\mathbf{T}}[\Psi(x) \Psi^\dagger(x')] | 0 \rangle. \quad (\text{B.9})$$

Não abordaremos em maiores detalhes as expansões diagramáticas, que podem ser encontradas de modo bastante didático na ref. [69]. Apenas ressaltamos que é possível, de modo completamente análogo à situação estática, a introdução de uma função de auto-energia e a obtenção de uma equação de Dyson. Utilizando este formalismo, García e Monreal derivaram as seguintes equações para o sistema descrito pelo Hamiltoniano (1.22), com  $V_\mu(t) = 0$  [50]:

$$\frac{dG_a^A(t, t')}{dt} = -i \delta(t - t') - i E_a(t) G_a^A(t, t') - i \int_t^{t'} dt_1 \Sigma^A(t, t_1) G_a^A(t_1, t'), \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{dF_a(t, t')}{dt} = -i E_a(t) F_a(t, t') - i \int_{t_0}^t dt_1 \Sigma^F(t, t_1) F_a(t_1, t') - i \int_{t_0}^{t'} dt_1 \Omega(t, t_1) G_a^A(t_1, t'), \quad (\text{B.11})$$

onde

---

<sup>1</sup>O operador  $\tilde{\mathbf{T}}$  é o operador de anti-ordenamento temporal, colocando os operadores de campo em ordem *crescente* de tempos.

$$G_a^A(t, t') = i\langle 0 | c_a^\dagger(t') c_a(t) + c_a(t) c_a^\dagger(t') | 0 \rangle \theta(t' - t) \quad (\text{B.12})$$

e

$$F_a(t, t') = i\langle 0 | c_a^\dagger(t') c_a(t) - c_a(t) c_a^\dagger(t') | 0 \rangle . \quad (\text{B.13})$$

Expandindo até segunda ordem, esses autores mostraram que:

$$\Sigma^A(t, t_1) = i\theta(t_1 - t) [\Sigma_C(t, t_1) + \Sigma_L(t, t_1)] , \quad (\text{B.14})$$

$$\Sigma^F(t, t_1) = -i [\Sigma_C^*(t_1, t) + \Sigma_L^*(t_1, t)] , \quad (\text{B.15})$$

$$\Omega(t, t_1) = i [\Sigma_C(t, t_1) - \Sigma_L(t, t_1)] . \quad (\text{B.16})$$

com  $\Sigma_C(t, t_1)$  e  $\Sigma_L(t, t_1)$  dados pelas equações (1.42) e (1.43). Não é difícil verificar, neste caso, que as equações (1.40) e (B.10) são completamente equivalentes<sup>2</sup>. Portanto, os resultados obtidos utilizando-se o formalismo de Keldysh até segunda ordem coincidem com aqueles da aproximação *quasi*-conservativa.

---

<sup>2</sup>Desconsiderando processos *quasi*-ressonantes, isto é,  $\Sigma_R(t, \tau) \approx 0$ .



# C. Solução da Equação de Evolução: Auger Fracos

## C.1. Potencial de Demkov

Queremos resolver a eq. (2.4):

$$\frac{d^2 \tilde{c}_a^\dagger}{dx^2} + \frac{a_1^\mp}{x} \frac{d \tilde{c}_a^\dagger}{dx} + \frac{(a_2)^2}{x} \tilde{c}_a^\dagger = \frac{1}{x^2} \frac{F(t)}{(2\gamma v)^2}. \quad (\text{C.1})$$

Devemos primeiramente encontrar as soluções do problema homogêneo, o que pode ser conseguido através do método de Frobenius [56]. Propondo, deste modo, soluções na forma:

$$c(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n x^{n+\alpha}, \quad (\text{C.2})$$

não é difícil verificar, por substituição direta na equação homogênea (com  $F(t) = 0$ ), que o índice  $\alpha$  deve necessariamente satisfazer a<sup>1</sup>:

$$\alpha = 0 \quad \text{ou} \quad \alpha = 1 - a_1, \quad (\text{C.3})$$

enquanto os coeficientes da expansão devem obedecer à relação de recursão:

$$b_n = -\frac{(a_2)^2}{(n+\alpha)(n+\alpha-1+a_1)} b_{n-1}. \quad (\text{C.4})$$

Teremos então duas soluções linearmente independentes do problema, correspondentes aos dois valores possíveis de  $\alpha$ . Para  $\alpha = 0$ , a solução será

---

<sup>1</sup>Omitiremos, por simplicidade, o índice  $\pm$ .

$$c_1(x) = {}_0F_1(a_1; -(a_2)^2 x), \quad (\text{C.5})$$

enquanto que, para  $\alpha = 1 - a_1$ , teremos

$$c_2(x) = x^{1-a_1} {}_0F_1(2 - a_1; -(a_2)^2 x), \quad (\text{C.6})$$

onde  ${}_0F_1(\nu; x)$  é a *série hipergeométrica* [63]:

$${}_0F_1(\nu; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu + n)} \frac{x^n}{n!}, \quad (\text{C.7})$$

e  $\Gamma(\nu)$  é a função gama (integral de Euler do segundo tipo).

Precisamos agora calcular uma solução particular do problema. O método da variação dos parâmetros nos fornece uma possível solução [56]:

$$c_p(x) = \int_{x_0}^x dx' \frac{c_1(x')c_2(x) - c_2(x')c_1(x)}{W(x')} \frac{1}{(x')^2} \frac{F(x')}{(2\gamma v)^2}, \quad (\text{C.8})$$

onde  $W(x)$  é o “wronskiano” entre as duas soluções,  $c_1(x)$  e  $c_2(x)$ . Um cálculo direto mostra que:

$$W(x) = c_1(x)c_2'(x) - c_2(x)c_1'(x) = \frac{(1 - a_1)}{x^{a_1}}. \quad (\text{C.9})$$

Combinando os resultados acima, poderemos escrever a solução geral da eq. (C.1) na seguinte forma:

Ramo de Entrada  $t < 0$ :

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{a-}^\dagger(x) = & {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x) \left( A_- - \int_1^x dx' \frac{{}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x')}{1 - a_1^-} \frac{1}{x'} \frac{F^-(x')}{(2\gamma v)^2} \right) \\ & + x^{1-a_1^-} {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x) \left( B_- + \int_1^x dx' \frac{(x')^{a_1^-} {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x')}{1 - a_1^-} \frac{F^-(x')}{x'^2 (2\gamma v)^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.10a})$$

Ramo de Saída  $t > 0$ :

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{a_+}^\dagger(x) = {}_0F_1(a_1^+; -a_2^2 x) & \left( A_+ - \int_1^x dx' \frac{{}_0F_1(2 - a_1^+; -a_2^2 x')}{1 - a_1^+} \frac{1}{x'} \frac{F^+(x')}{(2\gamma v)^2} \right) \\ & + x^{1-a_1^+} {}_0F_1(2 - a_1^+; -a_2^2 x) \left( B_+ + \int_1^x dx' \frac{(x')^{a_1^+} {}_0F_1(a_1^+; -a_2^2 x')}{1 - a_1^+} \frac{F^+(x')}{x'^2 (2\gamma v)^2} \right), \end{aligned} \quad (\text{C.10b})$$

onde

$$F^\mp(x) = x^{1/2} \sum_{\mu} V_{\mu}(\varepsilon_c + i\Gamma - \varepsilon_{\mu}) x^{\mp i \frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_{\mu})}{2\gamma v}} c_{\mu}^{\dagger}(t_0), \quad (\text{C.11})$$

enquanto  $A_{\mp}$  e  $B_{\mp}$  são operadores a serem determinados através das condições iniciais, em  $t \rightarrow -\infty$ , e das condições de continuidade em  $t = 0$ :

$$\tilde{c}_a^\dagger(t \rightarrow -\infty) = \tilde{c}_{a_-}^\dagger(x = 0), \quad (\text{C.12})$$

$$\tilde{c}_a^\dagger(t = 0^-) = \tilde{c}_a^\dagger(t = 0^+) \quad \text{ou} \quad \tilde{c}_{a_-}^\dagger(x = 1) = \tilde{c}_{a_+}^\dagger(x = 1), \quad (\text{C.13a})$$

$$\left. \frac{d\tilde{c}_a^\dagger}{dt} \right|_{t=0^-} = \left. \frac{d\tilde{c}_a^\dagger}{dt} \right|_{t=0^+} \quad \text{ou} \quad \left. \frac{d\tilde{c}_{a_-}^\dagger}{dx} \right|_{x=1} = - \left. \frac{d\tilde{c}_{a_+}^\dagger}{dx} \right|_{x=1}. \quad (\text{C.13b})$$

A eq. (C.12) deve ser satisfeita qualquer que seja o valor de  $a_1^-$ . Há, entretanto, valores de  $a_1^-$  para os quais o termo  $x^{1-a_1^-} {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x)$  diverge no limite  $x \rightarrow 0$ . Desse modo, para que as eqs. (C.12) e (C.10a) sejam compatíveis, devemos fazer:

$$B_- + \int_1^0 dx' \frac{(x')^{a_1^-} {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x')}{1 - a_1^-} \frac{F^-(x')}{x'^2 (2\gamma v)^2} = 0 \quad (\text{C.14})$$

e, como consequência,

$$A_- - \int_1^0 dx' \frac{{}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x')}{1 - a_1^-} \frac{1}{x'} \frac{F^-(x')}{(2\gamma v)^2} = \tilde{c}_{a_-}^\dagger(x = 0). \quad (\text{C.15})$$

As equações acima determinam, portanto,  $A_-$  e  $B_-$ . Resta-nos calcular  $A_+$  e  $B_+$ , através das condições de continuidade. Substituindo as eqs. (C.10) nas eqs. (C.13), obteremos:

$${}_0F_1(a_1^-; -a_2^2)A_- + {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2)B_- = {}_0F_1(a_1^+; -a_2^2)A_+ + {}_0F_1(2 - a_1^+; -a_2^2)B_+ \quad (\text{C.16a})$$

e

$$\begin{aligned} {}_0F_1'(a_1^-; -a_2^2 x)A_- + \left[ x^{1-a_1^-} {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x) \right]' B_- = -{}_0F_1'(a_1^+; -a_2^2 x)A_+ \\ - \left[ x^{1-a_1^+} {}_0F_1(2 - a_1^+; -a_2^2 x) \right]' B_+ \end{aligned} \quad (\text{C.16b})$$

onde

$${}_0F_1'(a_1^-; -a_2^2 x) = \left. \frac{d {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x)}{dx} \right|_{x=1} \quad (\text{C.17})$$

e

$$\left[ x^{1-a_1^-} {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x) \right]' = \left. \frac{d}{dx} \left[ x^{1-a_1^-} {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x) \right] \right|_{x=1}. \quad (\text{C.18})$$

Utilizando a expansão em série de  ${}_0F_1(\nu; x)$  e a relação de recorrência da função gama,  $\Gamma(\nu + 1) = \nu \Gamma(\nu)$ , segue que:

$${}_0F_1'(a_1^\mp; -a_2^2 x) = -\frac{a_2^2}{a_1^\mp} {}_0F_1(1 + a_1^\mp; -a_2^2) \quad (\text{C.19})$$

e

$$\left[ x^{1-a_1^\mp} {}_0F_1(2 - a_1^\mp; -a_2^2 x) \right]' = (1 - a_1^\mp) {}_0F_1(1 - a_1^\mp; -a_2^2). \quad (\text{C.20})$$

Substituindo as equações acima no sistema de equações (C.16), utilizando a eq. (C.9) e a relação  $1 - a_1^+ = a_1^-$ , conseguiremos:

$$A_+ = f_1(a_1^-, a_2)A_- + f_2(a_1^-, a_2)B_-, \quad (\text{C.21})$$

$$B_+ = f_3(a_1^-, a_2)A_- + f_4(a_1^-, a_2)B_-, \quad (\text{C.22})$$

onde:

$$f_1(a_1^-, a_2) = {}_0F_1^2(a_1^-; -a_2^2) - \left(\frac{a_2}{a_1^-}\right)^2 {}_0F_1^2(1 + a_1^-; -a_2^2), \quad (\text{C.23})$$

$$f_2(a_1^-, a_2) = {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2) {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2) + \frac{1 - a_1^-}{a_1^-} {}_0F_1(1 - a_1^-; -a_2^2) {}_0F_1(1 + a_1^-; -a_2^2), \quad (\text{C.24})$$

$$f_3(a_1^-, a_2) = \frac{a_2^2}{a_1^-(1 - a_1^-)} f_2(a_1^-, a_2), \quad (\text{C.25})$$

$$f_4(a_1^-, a_2) = \frac{a_2^2}{a_1^-(1 - a_1^-)} {}_0F_1^2(2 - a_1^-; -a_2^2) - \frac{1 - a_1^-}{a_1^-} {}_0F_1^2(1 - a_1^-; -a_2^2). \quad (\text{C.26})$$

Podemos agora substituir os resultados obtidos para  $A_{\mp}$  e  $B_{\mp}$ , eqs. (C.14), (C.15), (C.21) e (C.22), em (C.10), obtendo:

**Ramo de Entrada  $t < 0$ :**

$$\tilde{c}_{a-}^{\dagger}(x) = {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x) \tilde{c}_{a0}^{\dagger} + \sum_{\mu} \frac{V_{\mu}}{(2\gamma v)^2} (\varepsilon_c + i\Gamma - \varepsilon_{\mu}) c_{\mu 0}^{\dagger} \xi_{\mu-}(x), \quad (\text{C.27a})$$

onde

$$\begin{aligned} \xi_{\mu-}(x) = & \frac{{}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x)}{1 - a_1^-} \int_x^0 dx' {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x') (x')^{-\frac{1}{2} - i\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_{\mu}}{2\gamma v}} \\ & + \frac{x^{1-a_1^-} {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x)}{1 - a_1^-} \int_0^x dx' {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x') (x')^{a_1^- - \frac{3}{2} - i\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_{\mu}}{2\gamma v}}. \end{aligned} \quad (\text{C.27b})$$

**Ramo de Saída  $t > 0$ :**

$$\tilde{c}_{a+}^{\dagger}(x) = S_{a+}(x) \tilde{c}_{a0}^{\dagger} + \sum_{\mu} \frac{V_{\mu}}{(2\gamma v)^2} (\varepsilon_c + i\Gamma - \varepsilon_{\mu}) c_{\mu 0}^{\dagger} \xi_{\mu+}(x) \quad (\text{C.28a})$$

onde

$$S_{a_+}(x) = {}_0F_1(1 - a_1^-; -a_2^2 x) f_1(a_1^-, a_2) + x^{a_1^-} {}_0F_1(1 + a_1^-; -a_2^2 x) f_3(a_1^-, a_2), \quad (\text{C.28b})$$

$$S_{c_+}(x) = {}_0F_1(1 - a_1^-; -a_2^2 x) f_2(a_1^-, a_2) + x^{a_1^-} {}_0F_1(1 + a_1^-; -a_2^2 x) f_4(a_1^-, a_2), \quad (\text{C.28c})$$

$$\begin{aligned} \xi_{\mu_+}(x) &= \frac{S_{a_+}(x)}{1 - a_1^-} \int_1^0 dx' {}_0F_1(2 - a_1^-; -a_2^2 x') (x')^{-\frac{1}{2} - i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_\mu}{2\gamma v}} \\ &+ \frac{S_{c_+}(x)}{1 - a_1^-} \int_0^1 dx' {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x') (x')^{a_1^- - \frac{3}{2} - i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_\mu}{2\gamma v}} \\ &+ \frac{{}_0F_1(1 - a_1^-; -a_2^2 x)}{a_1^-} \int_x^1 dx' {}_0F_1(1 + a_1^-; -a_2^2 x') (x')^{-\frac{1}{2} + i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_\mu}{2\gamma v}} \\ &+ \frac{x^{a_1^-} {}_0F_1(1 + a_1^-; -a_2^2 x)}{a_1^-} \int_1^x dx' {}_0F_1(1 - a_1^-; -a_2^2 x') (x')^{-a_1^- - \frac{1}{2} + i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_\mu}{2\gamma v}}. \end{aligned} \quad (\text{C.28d})$$

Utilizando a definição da série hipergeométrica  ${}_0F_1$  podemos deduzir que:

$$\int_a^b dx' (x')^\alpha {}_0F_1(\nu; cx') = b^{\alpha+1} I(\alpha, \nu; cb) - a^{\alpha+1} I(\alpha, \nu; ca), \quad (\text{C.29})$$

com a função  $I(\alpha, \nu; x)$  definida a seguir:

$$\begin{aligned} I(\alpha, \nu; x) &= \frac{1}{\alpha + 1} {}_1F_2(\alpha + 1; \alpha + 2, \nu; x) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu + n)} \frac{1}{\alpha + n + 1} \frac{x^n}{n!}. \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

Com os resultados acima, e lembrando que a banda  $\{\mu\}$  se estende pela região  $\varepsilon_c - D/2 < \varepsilon < \varepsilon_c + D/2$ , podemos finalmente determinar a ocupação no buraco ao longo do tempo<sup>2</sup>:

$$P^+(t) = 1 - n_a(t) = 1 - \langle \tilde{c}_a^\dagger(t) \tilde{c}_a(t) \rangle = (1 - n_a(-\infty)) |S_a(x)|^2 + \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_c + D/2} d\varepsilon |S(\varepsilon, t)|^2, \quad (\text{C.31})$$

sendo

---

<sup>2</sup>Lembrando que, por definição,  $x = e^{-2\gamma v|t|}$ .

$$S_a(x) = \begin{cases} {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x) & \text{se } t < 0 \\ S_{a+}(x) & \text{se } t > 0 \end{cases}, \quad (\text{C.32})$$

$$S(\varepsilon, t) = \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \frac{a_2}{2\gamma v} \xi(\varepsilon, x). \quad (\text{C.33})$$

A função  $\xi(\varepsilon, x)$  também mudará conforme o ramo em consideração, tendo a seguinte forma:

**Ramo de Entrada  $t < 0$ :**

$$\begin{aligned} \xi(\varepsilon, x) = & -\frac{x^{\frac{1}{2}-i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}} {}_0F_1(a_1^-; -a_2^2 x)}{1-a_1^-} I\left(-\frac{1}{2}-i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}, 2-a_1^-; -a_2^2 x\right) \\ & +\frac{x^{\frac{1}{2}-i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}} {}_0F_1(2-a_1^-; -a_2^2 x)}{1-a_1^-} I\left(a_1^- - \frac{3}{2}-i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}, a_1^-; -a_2^2 x\right), \end{aligned} \quad (\text{C.34a})$$

**Ramo de Saída  $t > 0$ :**

$$\begin{aligned} \xi(\varepsilon, x) = & -\frac{S_{a+}(x)}{1-a_1^-} I\left(-\frac{1}{2}-i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}, 2-a_1^-; -a_2^2\right) + \frac{S_{c+}(x)}{1-a_1^-} I\left(a_1^- - \frac{3}{2}-i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}, a_1^-; -a_2^2\right) \\ & +\frac{{}_0F_1(1-a_1^-; -a_2^2 x)}{a_1^-} I\left(-\frac{1}{2}+i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}, 1+a_1^-; -a_2^2\right) \\ & -\frac{{}_0F_1(1-a_1^-; -a_2^2 x)}{a_1^-} x^{\frac{1}{2}+i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}} I\left(-\frac{1}{2}+i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}, 1+a_1^-; -a_2^2 x\right) \\ & +\frac{x^{\frac{1}{2}+i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}} {}_0F_1(1+a_1^-; -a_2^2 x)}{a_1^-} I\left(-a_1^- - \frac{1}{2}+i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}, 1-a_1^-; -a_2^2 x\right) \\ & -\frac{x^{a_1^-} {}_0F_1(1+a_1^-; -a_2^2 x)}{a_1^-} I\left(-a_1^- - \frac{1}{2}+i\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{2\gamma v}, 1-a_1^-; -a_2^2\right). \end{aligned} \quad (\text{C.34b})$$

**Limite  $t \rightarrow \infty$**

A ocupação final do buraco no estado atômico pode ser calculada se tomarmos o limite  $t \rightarrow \infty$ , ou de modo equivalente, o ramo de saída da trajetória no limite  $x \rightarrow 0$ . Nesse caso as expressões derivadas acima ficarão bem mais simples:

$$P^+(\infty) = 1 - n_a(\infty) = (1 - n_a(-\infty)) |f_1(a_1^-, a_2)|^2 + \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_c + D/2} d\varepsilon |S_\infty(\varepsilon)|^2, \quad (\text{C.35})$$

$$S_\infty(\varepsilon) = \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \frac{a_2}{2\gamma v} \xi_\infty(\varepsilon), \quad (\text{C.36})$$

$$\begin{aligned} \xi_\infty(\varepsilon) = & -\frac{f_1(a_1^-, a_2)}{1 - a_1^-} I\left(-\frac{1}{2} - i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{2\gamma v}, 2 - a_1^-; -a_2^2\right) \\ & + \frac{f_2(a_1^-, a_2)}{1 - a_1^-} I\left(a_1^- - \frac{3}{2} - i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{2\gamma v}, a_1^-; -a_2^2\right) + \frac{1}{a_1^-} I\left(-\frac{1}{2} + i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{2\gamma v}, 1 + a_1^-; -a_2^2\right). \end{aligned} \quad (\text{C.37})$$

## C.2. Potencial de Rosen-Zener

Para resolvermos a eq. (1.81),

$$\frac{d^2 \tilde{c}_a^\dagger(t)}{dt^2} + \beta(t) \frac{d\tilde{c}_a^\dagger(t)}{dt} + V^2 |u(t)|^2 \tilde{c}_a^\dagger(t) = F(t), \quad (\text{C.38})$$

no caso em que o potencial tenha a forma de Rosen-Zener,  $u(t) = \text{sech}(\gamma vt)$ , e que a energia do nível atômico seja constante,  $\varepsilon_a(t) = \varepsilon_a^0$ , vamos definir a nova variável:

$$z = \frac{1}{2} + \frac{\tanh(\gamma vt)}{2}, \quad (\text{C.39})$$

de modo que a equação de evolução ficará simplesmente:

$$z(1-z) \frac{d^2 \tilde{c}_a^\dagger}{dz^2} + \left[ \frac{1}{2} + i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_c - i\Gamma}{2\gamma v} - z \right] \frac{d\tilde{c}_a^\dagger}{dz} + \left( \frac{V}{\gamma v} \right)^2 = G(z), \quad (\text{C.40})$$

onde

$$G(z) = \frac{F(t(z))}{4z(1-z)(\gamma v)^2}. \quad (\text{C.41})$$

O método de resolução, neste caso, é idêntico ao da seção anterior. A solução geral do problema envolve as funções  ${}_2F_1(\alpha, \beta; \nu; z)$  e  $z^{1-\nu} {}_2F_1(\alpha + 1 - \nu, \beta + 1 - \nu; 2 - \nu; z)$ , onde:

$${}_2F_1(\alpha, \beta; \nu; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\alpha + n)}{\Gamma(\alpha)} \frac{\Gamma(\beta + n)}{\Gamma(\beta)} \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu + n)} \frac{z^n}{n!}, \quad (\text{C.42})$$

é a função hipergeométrica de Gauss [63],

$$\alpha = \frac{V}{\gamma v}, \quad (\text{C.43})$$

$$\beta = -\frac{V}{\gamma v}, \quad (\text{C.44})$$

$$\nu = \frac{1}{2} + i \frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_c - i\Gamma)}{2\gamma v}. \quad (\text{C.45})$$

Repetindo, *mutatis mutandis*, o procedimento da seção anterior, chegaremos ao seguinte resultado:

$$P^+(\infty) = 1 - n_a(\infty) = (1 - n_a(-\infty)) |f_1|^2 + \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_c + D/2} d\varepsilon |S_\infty(\varepsilon)|^2, \quad (\text{C.46})$$

onde

$$f_1 = {}_2F_1(\alpha, \beta; \nu; 1), \quad (\text{C.47})$$

$$S_\infty(\varepsilon) = \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \frac{V}{(1 - \nu)(2\gamma v)^2} \xi_\infty(\varepsilon), \quad (\text{C.48})$$

$$\begin{aligned} \xi_\infty(\varepsilon) = & {}_2F_1(\alpha + 1 - \nu, \beta + 1 - \nu; 2 - \nu; 1) \int_0^1 dz' \left( \frac{1 - z'}{z'} \right)^{i \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\mu + i\Gamma}{2\gamma v}} {}_2F_1(\alpha, \beta; \nu; z') \\ & - {}_2F_1(\alpha, \beta; \nu; 1) \int_0^1 dz' \left( \frac{1 - z'}{z'} \right)^{i \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\mu + i\Gamma}{2\gamma v}} (z')^{1-\nu} {}_2F_1(\alpha + 1 - \nu, \beta + 1 - \nu; 2 - \nu; z'). \end{aligned} \quad (\text{C.49})$$



## D. Solução da Equação de Evolução: Auger Intensos

Neste apêndice resolveremos a eq. (3.1):

$$\frac{d^2 \tilde{b}_a^\dagger}{dx^2} + \frac{(a_1^\mp + a_3^\mp x)}{x} \frac{d\tilde{b}_a^\dagger}{dx} + \frac{(a_2)^2}{x} \tilde{b}_a^\dagger = \frac{1}{x^2} \frac{F_2(t)}{(2\gamma v)^2}. \quad (\text{D.1})$$

O desenvolvimento, apesar de idêntico ao do apêndice anterior, será efetuado a seguir, para fins didáticos. Como antes, podemos encontrar as soluções do problema homogêneo propondo que tenham a forma:

$$b(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^{n+\alpha}, \quad (\text{D.2})$$

de onde se conclui, substituindo na eq. (3.1), que

$$\alpha = 0 \quad \text{ou} \quad \alpha = 1 - a_1 \quad (\text{D.3})$$

e

$$c_n = -\frac{(a_2)^2 + a_3(n + \alpha - 1)}{(n + \alpha)(n + \alpha - 1 + a_1)} c_{n-1}. \quad (\text{D.4})$$

Para  $\alpha = 0$ , a solução será

$$b_1(x) = {}_1F_1(a_2^2/a_3; a_1; -a_3 x), \quad (\text{D.5})$$

enquanto que, para  $\alpha = 1 - a_1$ , teremos

$$b_2(x) = x^{1-a_1} {}_1F_1(a_2^2/a_3 + 1 - a_1; 2 - a_1; -a_3 x), \quad (\text{D.6})$$

onde  ${}_1F_1(\nu; x)$  é a função hipergeométrica confluyente [63]:

$${}_1F_1(\mu; \nu; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu+n)} \frac{\Gamma(\mu+n)}{\Gamma(\mu)} \frac{x^n}{n!}. \quad (\text{D.7})$$

Apenas por simplicidade, utilizaremos a notação mais compacta  $\Phi_{\nu}^{\mu}(x) = {}_1F_1(\mu; \nu; x)$ . Através da equação diferencial original, podemos encontrar a equação obedecida pelo “wronskiano” entre as soluções acima, e mostrar facilmente que:

$$W(x) = b_1(x)b_2'(x) - b_2(x)b_1'(x) = \frac{(1-a_1)}{x^{a_1}} e^{-a_3 x}. \quad (\text{D.8})$$

Definindo  $k = a_2^2/a_3$ , a solução particular do problema não-homogêneo, obtida através do método da variação dos parâmetros, será:

$$c_p(x) = x^{1-a_1} \Phi_{2-a_1}^{k+1-a_1}(-a_3 x) \int_{x_0}^x dx' e^{a_3 x'} \frac{(x')^{a_1} \Phi_{a_1}^k(-a_3 x') F_2(t'(x'))}{1-a_1} \frac{1}{x'^2(2\gamma v)^2} - \Phi_{a_1}^k(-a_3 x) \int_{x_0}^x dx' e^{a_3 x'} \frac{\Phi_{2-a_1}^{k+1-a_1}(-a_3 x') F_2(t'(x'))}{1-a_1} \frac{1}{x'(2\gamma v)^2}, \quad (\text{D.9})$$

e a solução geral do problema ficará então:

**Ramo de Entrada  $t < 0$ :**

$$\begin{aligned} \tilde{b}_{a-}^{\dagger}(x) = & \Phi_{a_1}^{k-}(-a_3^- x) \left( A_- - \int_1^x dx' e^{a_3^- x'} \frac{\Phi_{2-a_1}^{k-+1-a_1^-}(-a_3^- x') F_2^-(x')}{1-a_1^-} \frac{1}{x'(2\gamma v)^2} \right) \\ & + x^{1-a_1^-} \Phi_{2-a_1}^{k-+1-a_1^-}(-a_3^- x) \left( B_- + \int_1^x dx' e^{a_3^- x'} \frac{(x')^{a_1^-} \Phi_{a_1}^{k-}(-a_3^- x') F_2^-(x')}{1-a_1^-} \frac{1}{x'^2(2\gamma v)^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{D.10a})$$

**Ramo de Saída  $t > 0$ :**

$$\begin{aligned} \tilde{b}_{a+}^{\dagger}(x) = & \Phi_{a_1}^{k+}(-a_3^+ x) \left( A_+ - \int_1^x dx' e^{a_3^+ x'} \frac{\Phi_{2-a_1}^{k+1-a_1^+}(-a_3^+ x') F_2^+(x')}{1-a_1^+} \frac{1}{x'(2\gamma v)^2} \right) \\ & + x^{1-a_1^+} \Phi_{2-a_1}^{k+1-a_1^+}(-a_3^+ x) \left( B_+ + \int_1^x dx' e^{a_3^+ x'} \frac{(x')^{a_1^+} \Phi_{a_1}^{k+}(-a_3^+ x') F_2^+(x')}{1-a_1^+} \frac{1}{x'^2(2\gamma v)^2} \right), \end{aligned} \quad (\text{D.10b})$$

onde

$$F_2^\mp(x) = e^{-a_3^\mp(x-1)} x^{1/2} \sum_{\mu} V_{\mu}(\varepsilon_c + i\Gamma - \varepsilon_{\mu}) x^{\mp i \frac{(\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_{\mu})}{2\gamma v}} c_{\mu}^{\dagger}(t_0), \quad (\text{D.11})$$

e novamente  $A_{\mp}$  e  $B_{\mp}$  são operadores a ser determinados através das condições iniciais, em  $t \rightarrow -\infty$ , e das condições de continuidade em  $t = 0$ ,

$$\tilde{c}_a^{\dagger}(t \rightarrow -\infty) = \tilde{c}_{a-}^{\dagger}(x = 0), \quad (\text{D.12})$$

$$\tilde{c}_a^{\dagger}(t = 0^-) = \tilde{c}_a^{\dagger}(t = 0^+) \quad \text{ou} \quad \tilde{c}_{a-}^{\dagger}(x = 1) = \tilde{c}_{a+}^{\dagger}(x = 1), \quad (\text{D.13a})$$

$$\left. \frac{d\tilde{c}_a^{\dagger}}{dt} \right|_{t=0^-} = \left. \frac{d\tilde{c}_a^{\dagger}}{dt} \right|_{t=0^+} \quad \text{ou} \quad \left. \frac{d\tilde{c}_{a-}^{\dagger}}{dx} \right|_{x=1} = - \left. \frac{d\tilde{c}_{a+}^{\dagger}}{dx} \right|_{x=1}. \quad (\text{D.13b})$$

Utilizando as definições de  $\tilde{b}_a^{\dagger}(t)$ , Eq. (1.87), e de  $a_3^\mp$ , Eq. (3.4), é fácil mostrar que

$$\tilde{c}_{a\mp}^{\dagger}(x) = \tilde{b}_{a\mp}^{\dagger}(x) \exp \left( (a_3^\mp \pm i \frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0}{2\gamma v})(x - 1) \right), \quad (\text{D.14})$$

de modo que as condições acima ficarão:

$$\tilde{b}_{a-}^{\dagger}(x = 0) = \tilde{c}_{a-}^{\dagger}(x = 0) \exp \left( a_3^- + i \frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0}{2\gamma v} \right), \quad (\text{D.15})$$

$$\tilde{b}_{a-}^{\dagger}(x = 1) = \tilde{b}_{a+}^{\dagger}(x = 1), \quad (\text{D.16a})$$

$$\left. \frac{d\tilde{b}_{a-}^{\dagger}}{dx} \right|_{x=1} = - \left. \frac{d\tilde{b}_{a+}^{\dagger}}{dx} \right|_{x=1}. \quad (\text{D.16b})$$

A compatibilidade entre as equações (D.15) e (D.10a) exige que:

$$B_- + \int_1^0 dx' e^{a_3^- x'} \frac{(x')^{a_1^-} \Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^- x')}{1 - a_1^-} \frac{F_2^-(x')}{x'^2 (2\gamma v)^2} = 0, \quad (\text{D.17})$$

e, conseqüentemente:

---


$$A_- - \int_1^0 dx' e^{a_3^- x'} \frac{\Phi_{2-a_1^-}^{k^-+1-a_1^-}(-a_3^- x')}{1-a_1^-} \frac{F_2^-(x')}{x'(2\gamma v)^2} = \tilde{c}_{a_-}^+(x=0) \exp\left(a_3^- + i \frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_a^0}{2\gamma v}\right). \quad (\text{D.18})$$

Por sua vez, as equações (D.16) implicam que:

$$\Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^-)A_- + \Phi_{2-a_1^-}^{k^-+1-a_1^-}(-a_3^-)B_- = \Phi_{a_1^+}^{k^+}(-a_3^+)A_+ + \Phi_{2-a_1^+}^{k^++1-a_1^+}(-a_3^+)B_+ \quad (\text{D.19})$$

$$\begin{aligned} \left[\Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^- x)\right]'_{x=1} A_- + \left[x^{1-a_1^-} \Phi_{2-a_1^-}^{k^-+1-a_1^-}(-a_3^- x)\right]'_{x=1} B_- = & - \left[\Phi_{a_1^+}^{k^+}(-a_3^+ x)\right]'_{x=1} A_+ \\ & - \left[x^{1-a_1^+} \Phi_{2-a_1^+}^{k^++1-a_1^+}(-a_3^+ x)\right]'_{x=1} B_+ \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

Resolvendo o sistema acima, utilizando a Eq. (D.8), as relações  $1-a_1^+ = a_1^-$ ,  $a_3^+ = -a_3^-$ , e as propriedades (facilmente verificáveis através da Eq. (D.7)):

$$\frac{d\Phi_a^k(bx)}{dx} = \frac{kb}{a} \Phi_{1+a}^{1+k}(bx), \quad (\text{D.21})$$

$$\frac{d}{dx} \left[ x^a \Phi_{1+a}^k(bx) \right] \Big|_{x=1} = a \Phi_a^k(b), \quad (\text{D.22})$$

teremos

$$A_+ = [f_1(a_1^-, a_3^-, k^-)A_- + f_2(a_1^-, a_3^-, k^-)B_-] e^{-a_3^-}, \quad (\text{D.23})$$

$$B_+ = [f_3(a_1^-, a_3^-, k^-)A_- + f_4(a_1^-, a_3^-, k^-)B_-] e^{-a_3^-}, \quad (\text{D.24})$$

onde:

$$f_1(a_1^-, a_3^-, k^-) = \Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^-) \Phi_{a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^-) - \left(\frac{k^- a_3^-}{(a_1^-)^2}\right) \Phi_{1+a_1^-}^{1+k^-}(-a_3^-) \Phi_{1+a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^-), \quad (\text{D.25})$$

$$f_2(a_1^-, a_3^-, k^-) = \Phi_{2-a_1^-}^{k^-+1-a_1^-}(-a_3^-) \Phi_{a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^-) + \frac{1-a_1^-}{a_1^-} \Phi_{1-a_1^-}^{k^-+1-a_1^-}(-a_3^-) \Phi_{1+a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^-), \quad (\text{D.26})$$

$$f_3(a_1^-, a_3^-, k^-) = \frac{k^- a_3^-}{(a_1^-)^2} \Phi_{1+a_1^-}^{1+k^-}(-a_3^-) \Phi_{1-a_1^-}^{-k^-}(a_3^-) + \frac{k^- a_3^-}{a_1^-(1-a_1^-)} \Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^-) \Phi_{2-a_1^-}^{1-k^-}(a_3^-), \quad (\text{D.27})$$

$$f_4(a_1^-, a_3^-, k^-) = \frac{k^- a_3^-}{a_1^-(1-a_1^-)} \Phi_{2-a_1^-}^{1+k^- - a_1^-}(-a_3^-) \Phi_{2-a_1^-}^{1-k^-}(a_3^-) - \frac{1-a_1^-}{a_1^-} \Phi_{1-a_1^-}^{1+k^- - a_1^-}(-a_3^-) \Phi_{1-a_1^-}^{-k^-}(a_3^-). \quad (\text{D.28})$$

Com os resultados obtidos acima, podemos reescrever (D.10):

**Ramo de Entrada**  $t < 0$ :

$$\tilde{b}_{a^-}^\dagger(x) = \Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^- x) \tilde{b}_{a^-}^\dagger(0) + \sum_{\mu} \frac{V_{\mu}}{(2\gamma v)^2} (\varepsilon_c + i\Gamma - \varepsilon_{\mu}) c_{\mu 0}^\dagger \xi_{\mu^-}(x), \quad (\text{D.29a})$$

onde

$$\begin{aligned} \xi_{\mu^-}(x) &= \frac{\Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^- x)}{1-a_1^-} e^{a_3^-} \int_x^0 dx' \Phi_{2-a_1^-}^{k^-+1-a_1^-}(-a_3^- x') (x')^{-\frac{1}{2}-i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_{\mu}}{2\gamma v}} \\ &+ \frac{x^{1-a_1^-} \Phi_{2-a_1^-}^{1+k^- - a_1^-}(-a_3^- x)}{1-a_1^-} e^{a_3^-} \int_0^x dx' \Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^- x') (x')^{a_1^- - \frac{3}{2} - i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon_{\mu}}{2\gamma v}} \end{aligned} \quad (\text{D.29b})$$

**Ramo de Saída**  $t > 0$ :

$$\tilde{b}_{a^+}^\dagger(x) = e^{-a_3^-} S_{a^+}(x) \tilde{b}_a^\dagger(0) + \sum_{\mu} \frac{V_{\mu}}{(2\gamma v)^2} (\varepsilon_c + i\Gamma - \varepsilon_{\mu}) c_{\mu 0}^\dagger \xi_{\mu^+}(x) \quad (\text{D.30a})$$

onde

$$S_{a^+}(x) = \Phi_{1-a_1^-}^{-k^-}(a_3^- x) f_1(a_1^-, a_3^-, k^-) + x^{a_1^-} \Phi_{1+a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^- x) f_3(a_1^-, a_3^-, k^-), \quad (\text{D.30b})$$

---


$$S_{c+}(x) = \Phi_{1-a_1^-}^{-k^-}(a_3^- x) f_2(a_1^-, a_3^-, k^-) + x^{a_1^-} \Phi_{1+a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^- x) f_4(a_1^-, a_3^-, k^-), \quad (\text{D.30c})$$

$$\begin{aligned} \xi_{\mu+}(x) &= \frac{S_{a+}(x)}{1-a_1^-} \int_1^0 dx' \Phi_{2-a_1^-}^{k^-+1-a_1^-}(-a_3^- x') (x')^{-\frac{1}{2}-i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon\mu}{2\gamma v}} \\ &+ \frac{S_{c+}(x)}{1-a_1^-} \int_0^1 dx' \Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^- x') (x')^{a_1^- - \frac{3}{2} - i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon\mu}{2\gamma v}} \\ &+ \frac{\Phi_{1-a_1^-}^{-k^-}(a_3^- x)}{a_1^-} e^{-a_3^-} \int_x^1 dx' \Phi_{1+a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^- x') (x')^{-\frac{1}{2}+i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon\mu}{2\gamma v}} \\ &+ \frac{x^{a_1^-} \Phi_{1+a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^- x)}{a_1^-} e^{-a_3^-} \int_1^x dx' \Phi_{1-a_1^-}^{-k^-}(a_3^- x') (x')^{-a_1^- - \frac{1}{2} + i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon\mu}{2\gamma v}}. \end{aligned} \quad (\text{D.30d})$$

Novamente é fácil mostrar, através da definição da função hipergeométrica confluyente, que

$$\int_a^b dx' (x')^\alpha \Phi_\gamma^\beta(cx') = b^{\alpha+1} K(\beta; \alpha, \gamma; cb) - a^{\alpha+1} K(\beta; \alpha, \gamma; ca), \quad (\text{D.31})$$

com a função  $K(\alpha, \nu; x)$  definida a seguir:

$$\begin{aligned} K(\beta; \alpha, \gamma; x) &= \frac{1}{\alpha+1} {}_2F_2(\beta, \alpha+1; \alpha+2, \gamma; x) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\beta+n)}{\Gamma(\beta)} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma+n)} \frac{1}{\alpha+n+1} \frac{x^n}{n!}. \end{aligned} \quad (\text{D.32})$$

Finalmente, lembrando que a banda  $\{\mu\}$  se estende pela região  $\varepsilon_c - D/2 < \varepsilon < \varepsilon_c + D/2$ , podemos determinar a ocupação no buraco ao longo do tempo<sup>1</sup>:

$$P^+(t) = 1 - n_a(t) = 1 - \langle \tilde{c}_a^\dagger(t) \tilde{c}_a(t) \rangle = (1 - n_a(-\infty)) |S_a(x)|^2 + \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_c + D/2} d\varepsilon |S(\varepsilon, t)|^2, \quad (\text{D.33})$$

sendo

$$S_a(x) = \begin{cases} e^{a_3^- x} \Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^- x) & \text{se } t < 0 \\ e^{-a_3^- (x-1)} S_{a+}(x) & \text{se } t > 0 \end{cases}, \quad (\text{D.34})$$

---

<sup>1</sup>Lembrando que, por definição,  $x = e^{-2\gamma v|t|}$ .

$$S(\varepsilon, t) = \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \frac{a_2}{2\gamma v} \tilde{\xi}(\varepsilon, x). \quad (\text{D.35})$$

A função  $\tilde{\xi}(\varepsilon, x)$  também mudará conforme o ramo em consideração, tendo a seguinte forma:

**Ramo de Entrada**  $t < 0$ :

$$\begin{aligned} \tilde{\xi}(\varepsilon, x) = & -e^{a_3^- x} \frac{x^{\frac{1}{2}-i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}} \Phi_{a_1^-}^{k^-}(-a_3^- x)}{1 - a_1^-} K(1 + k^- - a_1^-; -\frac{1}{2} - i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, 2 - a_1^-; -a_3^- x) \\ & + e^{a_3^- x} \frac{x^{\frac{1}{2}-i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}} \Phi_{2-a_1^-}^{1+k^- - a_1^-}(-a_3^- x)}{1 - a_1^-} K(k^-; a_1^- - \frac{3}{2} - i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, a_1^-; -a_3^- x), \end{aligned} \quad (\text{D.36a})$$

**Ramo de Saída**  $t > 0$ :

$$\begin{aligned} \tilde{\xi}(\varepsilon, x) = & e^{-a_3^- x} \left[ -e^{a_3^-} \frac{S_{a^+}(x)}{1 - a_1^-} K(1 + k^- - a_1^-; -\frac{1}{2} - i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, 2 - a_1^-; -a_3^-) \right. \\ & + e^{a_3^-} \frac{S_{c^+}(x)}{1 - a_1^-} K(k^-; a_1^- - \frac{3}{2} - i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, a_1^-; -a_3^-) \\ & + \frac{\Phi_{1-a_1^-}^{-k^-}(a_3^- x)}{a_1^-} K(a_1^- - k^-; -\frac{1}{2} + i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, 1 + a_1^-; a_3^-) \\ & - \frac{\Phi_{1-a_1^-}^{-k^-}(a_3^- x)}{a_1^-} x^{\frac{1}{2}+i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}} K(a_1^- - k^-; -\frac{1}{2} + i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, 1 + a_1^-; a_3^- x) \\ & + \frac{\Phi_{1+a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^- x)}{a_1^-} x^{\frac{1}{2}+i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}} K(-k^-; -a_1^- - \frac{1}{2} + i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, 1 - a_1^-; a_3^- x) \\ & \left. - \frac{\Phi_{1+a_1^-}^{a_1^- - k^-}(a_3^- x)}{a_1^-} x^{a_1^-} K(-k^-; -a_1^- - \frac{1}{2} + i\frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, 1 - a_1^-; a_3^-) \right]. \end{aligned} \quad (\text{D.36b})$$

**Limite**  $t \rightarrow \infty$

Tomando o limite  $t \rightarrow \infty$ , teremos:

---


$$P^+(\infty) = 1 - n_a(\infty) = (1 - n_a(-\infty)) |e^{a_3^-} f_1(a_1^-, a_3^-, k^-)|^2 + \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_c + D/2} d\varepsilon |S_\infty(\varepsilon)|^2, \quad (\text{D.37})$$

$$S_\infty(\varepsilon) = \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \frac{a_2}{2\gamma v} \xi_\infty(\varepsilon), \quad (\text{D.38})$$

$$\begin{aligned} \tilde{\xi}_\infty(\varepsilon) = & -e^{a_3^-} \frac{f_1(a_1^-, a_3^-, k^-)}{1 - a_1^-} K\left(1 + k^- - a_1^-; -\frac{1}{2} - i \frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, 2 - a_1^-; -a_3^-\right) \\ & + e^{a_3^-} \frac{f_2(a_1^-, a_3^-, k^-)}{1 - a_1^-} K\left(k^-; a_1^- - \frac{3}{2} - i \frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, a_1^-; -a_3^-\right) \\ & + \frac{1}{a_1^-} K\left(a_1^- - k^-; -\frac{1}{2} + i \frac{\varepsilon_a^\infty - \varepsilon}{2\gamma v}, 1 + a_1^-; a_3^-\right). \end{aligned} \quad (\text{D.39})$$

**Limite**  $a_3^- \rightarrow 0$

No limite  $a_3^- \rightarrow 0$ , é fácil verificar, através da definição das hipergeométricas, e lembrando que  $k^- = a_2^2/a_3^-$ , que:

$$\Phi_b^{k^- + c}(-a_3^-) \xrightarrow{a_3^- \rightarrow 0} {}_0F_1(b; -a_2^2), \quad (\text{D.40})$$

$$K(k^- + c; b, c; -a_3^- x) \xrightarrow{a_3^- \rightarrow 0} I(b, c; -a_2^2 x). \quad (\text{D.41})$$

Neste caso, as equações (D.33), (D.35), (D.37), (D.38) serão reduzidas, respectivamente, às equações (C.31), (C.33), (C.35) e (C.36), como era de se esperar.

# Bibliografia

- [1] E. E. Nikitin and S. Y. Umanskii, *Theory of Slow Atomic Collisions* (Springer, Berlin, 1984).
- [2] J. B. Delos, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 287 (1981).
- [3] R. Brako and D. Newns, *Rep. Prog. Phys.* **52**, 655 (1989).
- [4] D. S. F. Crothers, *Adv. At. Mol. Phys.* **17**, 55 (1981).
- [5] G. Blaise and A. Nourtier, *Surf. Sci.* **90**, 495 (1979).
- [6] A. Blandin, A. Nourtier, and D. W. Hone, *J. Physique* **37**, 369 (1976).
- [7] R. Brako and D. Newns, *Solid State Commun.* **55**, 633 (1985).
- [8] E. A. Garcia and E. C. Goldberg, *Phys. Rev. B* **57**, 6672 (1998).
- [9] N. Lang and J. Nørskov, *Physica Scripta* **T6**, 15 (1983).
- [10] D. Newns, *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969).
- [11] D. Newns, K. Makoshi, R. Brako, and J. van Wunnik, *Physica Scripta* **T6**, 5 (1983).
- [12] A. Nourtier, *J. Physique* **46**, 55 (1985).
- [13] A. Nourtier, *Surf. Sci.* **191**, L794 (1987).
- [14] R. T. Pepino, *Transferência de Carga na Interação Átomo-Superfície* (Dissertação de Mestrado, Unicamp, 1995).
- [15] A. Nourtier, J. Jardin, and J. Quazza, *Phys. Rev. B* **37**, 10628 (1988).
- [16] J. Los and J. Geerlings, *Phys. Rep.* **190**, 133 (1990).
- [17] J. B. Marston *et al.*, *Phys. Rev. B* **48**, 7809 (1993).
- [18] M. S. Child, *Molecular Collision Theory* (Academic Press, Londres, 1974), Chap. 6.
- [19] T. F. O'Malley, *Adv. At. Mol. Phys.* **7**, 223 (1971).

- [20] J. B. Delos, W. R. Thorson, and S. K. Knudson, *Phys. Rev. A* **6**, 709 (1972).
- [21] J. B. Delos and W. R. Thorson, *Phys. Rev. A* **6**, 720 (1972).
- [22] J. C. Tully, *Phys. Rev. B* **16**, 4324 (1977).
- [23] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [24] L. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46 (1932).
- [25] C. Zener, *Proc. Roy. Soc. A* **137**, 696 (1932).
- [26] N. Rosen and C. Zener, *Phys. Rev.* **40**, 502 (1932).
- [27] Y. N. Demkov, *Sov. Phys.-JETP* **18**, 138 (1964).
- [28] C. E. Carroll and F. T. Hioe, *J. Phys. A : Math. Gen.* **19**, 3579 (1986).
- [29] A. M. Ishkhanyan, *J. Phys. A : Math. Gen.* **33**, 5539 (2000).
- [30] E. Garcia, E. Goldberg, and M. Passeggi, *Surf. Sci.* **325**, 311 (1995).
- [31] E. Goldberg, E. Gagliano, and M. Passeggi, *Phys. Rev. B* **32**, 4375 (1985).
- [32] E. Goldberg and F. Flores, *Phys. Rev. B* **45**, 8657 (1992).
- [33] H. McDowell, *J. Chem. Phys.* **77**, 3263 (1982).
- [34] Y. Muda and T. Hanawa, *Surf. Sci.* **97**, 283 (1980).
- [35] Y. Muda and D. Newns, *Phys. Rev. B* **37**, 7048 (1988).
- [36] M. Passeggi, E. Goldberg, and J. Ferrn, *Phys. Rev. B* **35**, 8330 (1987).
- [37] K. Sebastian, V. J. Bhasu, and T. Grimley, *Surf. Sci.* **110**, L571 (1981).
- [38] Z. Šroubek, K. Žďánský, and J. Zavadil, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 580 (1980).
- [39] A. Dorsey, K. Jacobsen, Z. Levine, and J. Wilkins, *Phys. Rev. B* **40**, 3417 (1989).
- [40] A. Cobas and W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **65**, 327 (1944).
- [41] H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.* **96**, 336 (1954).
- [42] D. P. Smith, *Surf. Sci.* **25**, 171 (1971).
- [43] S. I. Easa and A. Modinos, *Surf. Sci.* **161**, 129 (1985).
- [44] M. A. V. Alvarez, V. H. Ponce, and E. C. Goldberg, *Phys. Rev. B* **57**, 14919 (1998).

- [45] H. Shao, D. C. Langreth, and P. Nordlander, *Phys. Rev. B* **49**, 13929 (1994).
- [46] H. Shao, D. C. Langreth, and P. Nordlander, *Phys. Rev. B* **49**, 13948 (1994).
- [47] K. W. Sulston, A. T. Amos, and S. G. Davison, *Phys. Rev. B* **37**, 9121 (1988).
- [48] P. Coleman, *Phys. Rev. B* **29**, 3035 (1984).
- [49] D. Langreth and P. Nordlander, *Phys. Rev. B* **43**, 2541 (1991).
- [50] E. A. Garcia and R. Monreal, *Phys. Rev. B* **61**, 13565 (2000).
- [51] L. Keldysh, *Sov. Phys.-JETP* **20**, 1018 (1965).
- [52] R. Brako and D. Newns, *Vacuum* **32**, 39 (1982).
- [53] E. E. Nikitin, *Adv. Quantum Chem.* **5**, 135 (1970).
- [54] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1997), Chap. 14.
- [55] K. Makoshi and H. Kaji, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **106**, 327 (1991).
- [56] P. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, 2nd ed. (McGraw-Hill, New York, 1953), Chap. V.
- [57] L. P. Presnyakov, D. B. Uskov, and R. K. Janev, *Sov. Phys.-JETP* **56**, 524 (1982).
- [58] T. S. Wang and J. B. Delos, *Phys. Rev. A* **33**, 3832 (1986).
- [59] P. S. Krstić and R. K. Janev, *Phys. Rev. A* **37**, 4625 (1988).
- [60] E. Stueckelberg, *Helv. Phys. Acta.* **5**, 369 (1932).
- [61] D. Crothers and S. O'Rourke, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, L547 (1993).
- [62] N. Vitanov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 1975 (1995).
- [63] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products*, fifth ed. (Academic Press, New York, 1994), Chap. 9.
- [64] E. Everhart, G. Stone, and R. Carbone, *Phys. Rev.* **99**, 1287 (1955).
- [65] R. L. Erickson and D. P. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 297 (1975).
- [66] T. Rusch and R. L. Erickson, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 374 (1976).
- [67] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73 ed. (CRC Press, Boca Raton, 1991).

- [68] N. H. Tolk *et al.*, Phys. Rev. Lett. **36**, 747 (1976).
- [69] E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, *Physical Kinetics (course of theoretical physics; vol. 10)* (Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1995), Chap. X.
- [70] N. H. March, W. H. Young., and S. Sampanthar, *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, UK, 1967).