

# Transferencia de carga en colisiones de átomos con superficies metálicas

EVELINA A. GARCIA<sup>1</sup>, P. G. BOLCATTO<sup>1-2</sup> y E. C. GOLDBERG<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INTEC (CONICET-UNL), GÜEMES 3450, CC91, 3000 SANTA FE, ARGENTINA

<sup>2</sup>DPTO. DE FÍSICA- FAC. ING. QUÍMICA- UNL, SANTIAGO DEL ESTERO 2829, 3000 SANTA FE, ARGENTINA  
e-mail: egarcia@intec.unl.edu.ar

Analizamos el efecto de estados localizados del sólido, tanto en procesos de neutralización cuasi-resonante de He<sup>+</sup> como en los de re-ionización de He. Usamos un formalismo cuántico dependiente del tiempo basado en funciones de Green. Se asume un hamiltoniano tipo Anderson-Newns y se describe la interacción átomo-superficie como una superposición de interacciones de a pares entre el adsorbato y los átomos del sólido.

We analyze the role played by localized states in the solid in the neutralization (ionization) of He<sup>+</sup> (He) projectiles scattered from metallic surfaces, using a time-dependent quantum formalism and interaction hamiltonian parameters calculated from an ab-initio pair-atom interaction model.

Erickson y Smith<sup>1</sup> fueron los primeros en referirse al comportamiento oscilatorio de la intensidad de iones He<sup>+</sup> dispersados desde superficies metálicas como función de la energía incidente, para diversos elementos. Todos estos elementos tienen en común una banda-d localizada, y ellos atribuyen las oscilaciones encontradas al intercambio de carga cuasi-adiabático entre los estados localizados<sup>2</sup> 1s del He y el tipo d del sólido.

Más recientemente Souda et al.<sup>3</sup> encontraron que la re-ionización de He contribuye fuertemente al espectro de iones He<sup>+</sup>, para energías menores a 1keV. Esto se explica en términos de la promoción del nivel 1s-He que le da la posibilidad de ubicarse energéticamente resonante con los niveles de valencia del blanco, causada por la interacción antiligante del nivel 1s-He con los niveles internos del blanco.<sup>4</sup>

En este trabajo, calculamos la probabilidad de intercambio de carga en los casos específicos de colisión He, He<sup>+</sup> con superficies metálicas (Ga, Ca), dentro de un formalismo cuántico dependiente del tiempo, que nos permite incorporar bandas del sólido de naturaleza tanto extendida como localizada.<sup>5</sup> Se asume un hamiltoniano tipo Anderson-Newns, y se describe la interacción átomo-superficie como una superposición de interacciones de a pares entre el adsorbato y los átomos del sólido<sup>6</sup>. Con este modelo se obtienen los parámetros del hamiltoniano: el acoplamiento electrónico entre el estado del adsorbato y estados del sólido, y el nivel de energía del átomo perturbado por la presencia del sólido para cada posición del adsorbato. Así, se consigue una descripción realista del sistema átomo-superficie, sin parámetros de ajuste. El hamiltoniano tipo Anderson-Newns es el siguiente:

$$H(t) = \sum_{kn,\sigma} \epsilon_{kn} \hat{n}_{kn,\sigma} + \sum_{\sigma} E_a^{\sigma}(t) \hat{n}_{a\sigma} + \sum_{kn,\sigma} \left[ T_{kn,a}^{\sigma}(t) \hat{c}_{kn,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a\sigma} + T_{a,kn}^{\sigma}(t) \hat{c}_{a\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{kn,\sigma} \right] \quad (1)$$

donde hemos considerado (n) bandas para describir la estructura electrónica del sólido;  $\epsilon_{kn}$  es el autoestado-k dentro de la banda n;  $T_{kn,a}^{\sigma}$  es el acoplamiento electrónico entre el

estado atómico localizado (a) y el estado (kn) del sólido; y  $E_a^{\sigma}(t)$  es la energía del átomo.

El cálculo del dímero He-Metal dentro de una base atómica ortonormalizada provee las

integrales atómicas de uno y dos electrones involucradas en las expresiones de  $E_a^\sigma(t)$  y  $T_{kn,a}^\sigma(t)$  (Ver Apéndice).

Las probabilidades de los diferentes estados de carga del átomo dispersado se calculan usando un formalismo de funciones de Green dependientes del tiempo<sup>5</sup>.

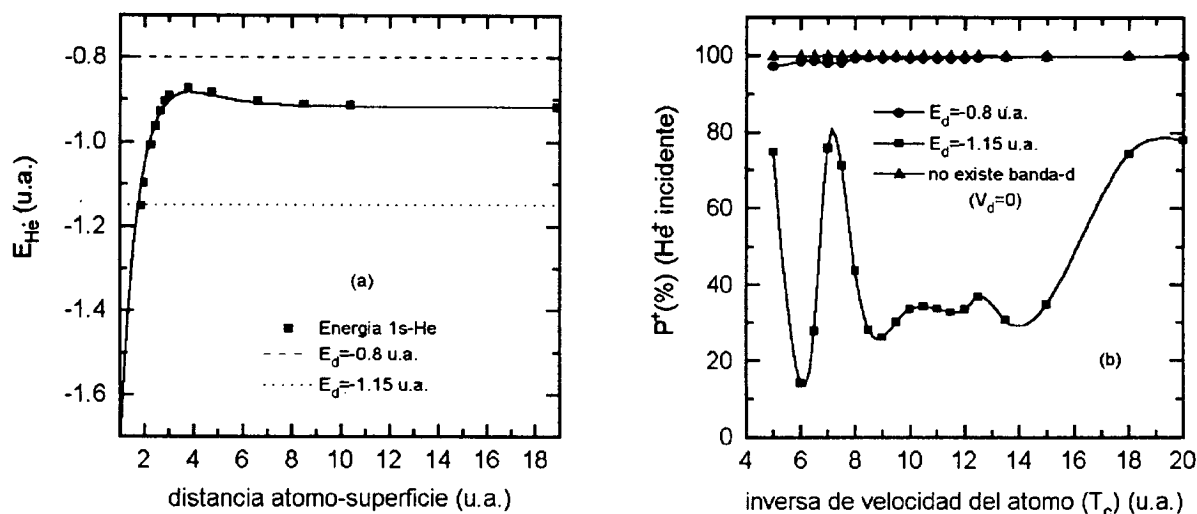


Figura 1: (a) Variación del nivel atómico a lo largo de la trayectoria (caso Ga-He). (b) Probabilidad de neutralización (iones  $He^+$  incidentes) en función de la inversa de velocidad del átomo (caso Ga-He.)

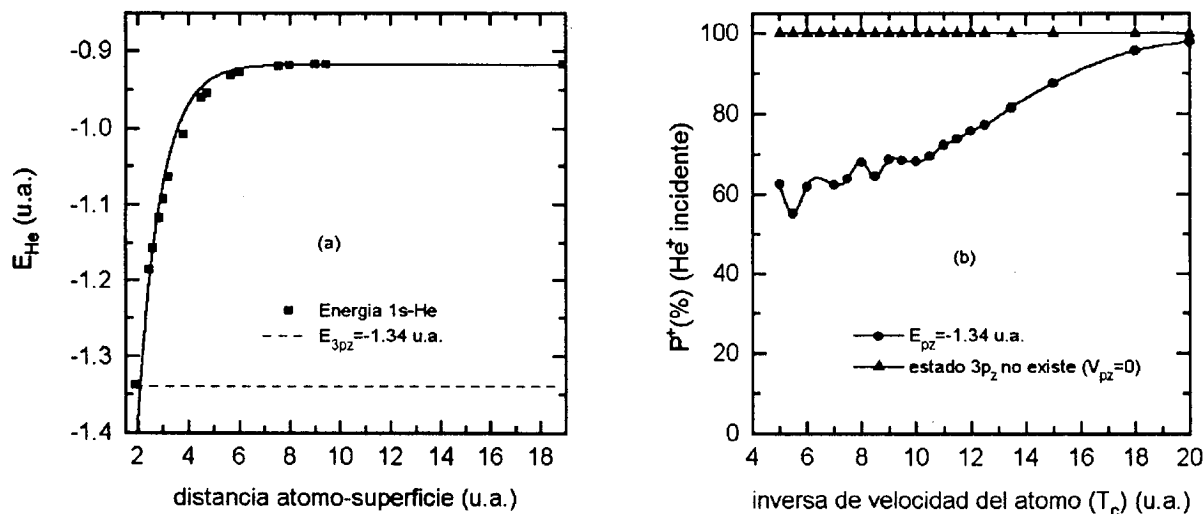


Figura 2: (a) Variación del nivel atómico a lo largo de la trayectoria (caso Ca-He). (b) Probabilidad de neutralización (iones  $He^+$  incidentes) en función de la inversa de velocidad del átomo (caso Ca-He.)

Las Figuras 1-a y 2-a muestran la variación del nivel atómico  $E_a^\sigma(t)$  a lo largo de la trayectoria debida a la interacción con los átomos de la superficie (Ga, Ca respectivamente). En el caso de Ga, la energía del estado localizado-d ( $E_d$ ) está localizada en -0.8 u.a. (respecto del nivel de vacío); consideramos también un nivel d en -1.15 u.a.

(Figura 1-a). La Figura 1-b muestra una transferencia de carga despreciable para el caso de  $E_d = -0.8$  u.a., mientras que para  $E_d = -1.15$  u.a. se observa una apreciable neutralización de iones  $He^+$ . Se puede ver también que prácticamente no existe transferencia de carga cuando el estado localizado d se elimina del cálculo. Esto puede explicarse a través de la

hibridización entre el estado  $1s$ -He y el estado  $d$ , la cual da lugar a un estado antiligante con una posición energética respecto de los estados de banda del sustrato, más favorable para el proceso de transferencia de carga. El carácter He en este estado antiligante depende de la posición energética del nivel  $d$  respecto del estado  $1s$ -He. Así, en el caso  $E_d = -0.8$  u.a. el peso del He es pequeño y decrece con la distancia a la superficie, mientras que para  $E_d = -1.15$  u.a. ocurre lo contrario. Esto explica las diferencias encontradas en los resultados de ambos casos. La Figura 2-b muestra lo mismo para el sistema Ca-He. Aquí, el estado interno  $3p_z$  desempeña el mismo papel que el estado  $d$  en el Ga y los resultados muestran la misma tendencia.

Concluimos, que la presencia de estados localizados en sólidos metálicos, que hibridicen apreciablemente con el estado  $1s$ -He, y tengan energías de ligadura mayores que la de dicho estado, es responsable de la apreciable transferencia de carga observada en la dispersión de He/He<sup>+</sup> desde superficies sólidas. Esto está en total acuerdo con los resultados experimentales de Souda et al.<sup>3</sup>

### Apéndice

En este apéndice, describimos brevemente los pasos seguidos para obtener el hamiltoniano (1) tipo Anderson-Newns. Partimos de un hamiltoniano de muchos cuerpos en segunda cuantificación que describe la interacción entre átomos, en el cual hemos despreciado términos que involucren cuatro índices distintos:

$$H = \sum_{i,\sigma} \left\{ \varepsilon_i + \sum_j \left[ J_{ij} \hat{n}_{j-\sigma} + (J_{ij} - J_{ij}^x) \hat{n}_{j\sigma} \right] \right\} \hat{n}_{i\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} \left\{ t_{ij} + \sum_k \left[ h_{k,jj} \hat{n}_{k-\sigma} + (h_{k,jj} - h_{k,jj}^x) \hat{n}_{k\sigma} \right] \right\} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} \quad (2)$$

Aquí, los parámetros del hamiltoniano corresponden a integrales de uno y dos electrones en una base atómica simétricamente ortonormalizada  $\{\phi_i\}$ : (se usaron unidades atómicas)

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | -1/2 \nabla_r^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{|\bar{r} - \bar{R}_{\alpha}|} | \phi_i \rangle$$

$$t_{ij} = \langle \phi_i | -1/2 \nabla_r^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{|\bar{r} - \bar{R}_{\alpha}|} | \phi_j \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\bar{r}) \phi_j(\bar{r}') | \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} | \phi_j(\bar{r}') \phi_i(\bar{r}) \rangle$$

$$J_{ij}^x = \langle \phi_i(\bar{r}) \phi_j(\bar{r}') | \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} | \phi_i(\bar{r}') \phi_j(\bar{r}) \rangle$$

$$h_{k,jj} = \langle \phi_k(\bar{r}) \phi_i(\bar{r}') | \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} | \phi_j(\bar{r}') \phi_k(\bar{r}) \rangle$$

$$h_{k,jj}^x = \langle \phi_k(\bar{r}) \phi_i(\bar{r}') | \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} | \phi_k(\bar{r}') \phi_j(\bar{r}) \rangle$$

Haciendo aproximación de campo medio de (2); asumiendo el sistema átomo-sólido como un sistema diatómico, en el cual un átomo tiene un continuo de estados, y despreciando los términos cruzados que involucren estados del mismo átomo, podemos escribir el hamiltoniano de interacción tipo Anderson.

El siguiente paso consiste en calcular los parámetros de interacción átomo-sólido en términos de integrales atómicas de uno y dos electrones. Asumiendo los estados- $k$  del sólido como combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO):

$$\varphi_{k\mu} = \sum_{\mu,j} c_{ij}^{k\mu} \varphi_{\mu}(\bar{r} - \bar{R}_j)$$

con  $\mu$  y  $j$  denotando orbital y sitio respectivamente. Despreciando los términos no diagonales de la densidad parcial de estados y las

integrales atómicas de tres centros, las expresiones finales para  $E_a^\sigma(t)$  y  $T_{kn,a}^\sigma(t)$  son:

$$E_a^\sigma(t) = \varepsilon_a + J_{aa} \langle n_{a-\sigma} \rangle + \sum_{\mu,j} [J_{a,\mu}(\bar{R}_j) \langle n_{\mu-\sigma}(j) \rangle + (J_{a\mu}(\bar{R}_j) - J_{a\mu}^\times(\bar{R}_j)) \langle n_{\mu\sigma}(j) \rangle] \quad (3)$$

$$T_{kn,a}^\sigma(t) = \sum_{\mu,j} c_{ij}^{kn} \{ t_{a\mu}(\bar{R}_j) + (J_{a\mu}(\bar{R}_j) - J_{a\mu}^\times(\bar{R}_j)) \langle c_{a\sigma}^+ c_{\mu\sigma} \rangle + h_{a,\mu}(\bar{R}_j) \langle n_{a-\sigma} \rangle + (h_{a,\mu}(\bar{R}_j) - h_{a,\mu}^\times(\bar{R}_j)) \langle n_{a\sigma} \rangle + \quad (4)$$

$$\sum_{\beta} [h_{\beta,\mu}(\bar{R}_j) \langle n_{\beta-\sigma}(j) \rangle + (h_{\beta,\mu}(\bar{R}_j) - h_{\beta,\mu}^\times(\bar{R}_j)) \langle n_{\beta\sigma}(j) \rangle] \} = \sum_{\mu,j} c_{ij}^{kn} T_{\mu a}^\sigma(\bar{R}_j)$$

Así,  $E_a^\sigma(t)$  y  $T_{kn,a}^\sigma(t)$  pueden ser calculadas como superposición de interacciones de a pares entre el adsorbato y los átomos del sólido ( $t_{a\mu}$ ,  $J_{a\mu}$ ,  $h_{a,\mu}$ , ...), pesadas por los números de ocupación promedio  $\langle n_{\mu\sigma}(j) \rangle$  del respectivo sitio  $j$  y orbital  $\mu$ .

### Agradecimientos

Este trabajo fue subvencionado por CONICET a través del PID 3748/92 y por la Universidad Nacional del Litoral (Grant 94-0000-000-E12).

### Referencias

- 1 - R. L. Erickson and D. P. Smith, Phys. Rev. Lett. **34**, 297 (1975)
- 2 - J. C. Tully, Phys. Rev. **B16**, 4324 (1977)
- 3 - R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa, Phys. Rev. **B40**, 4119 (1989)
- 4 - S. Tsuneyuki and M. Tsukada, Phys. Rev. **B34**, 5748 (1986)
- 5 - Evelina A. García, E. C. Goldberg and M. C. G. Passeggi, enviado a Surf. Sci. (1994)
- 6 - P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg and M. C. G. Passeggi, aceptado Phys. Rev. A