

Efectos de interferencia en el intercambio de carga entre átomos y superficies.

Interference effects in the charge exchange between atoms and surfaces.

A. Iglesias-García^{1*}, Evelina A. García¹ and E.C. Goldberg^{1,2}

¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC-CONICET-UNL) Güemes 3450, CC91, (S3000GLN) Santa Fe-Argentina

²Departamento Ingeniería de Materiales, Fac. Ing. Química, UNL, Santa Fe-Argentina
e-mail: aiglesiasg@santafe-conicet.gov.ar

Dentro del modelo de Anderson para describir la interacción entre átomo y superficie, y mediante el cálculo de los auto-estados del sólido no perturbado, incorporamos la información completa de la estructura electrónica del mismo en el cálculo de magnitudes físicas de interés, tales como las fracciones de carga de un proyectil que colisiona con una superficie, el ancho y corrimiento del nivel en el caso de adsorbatos.

Palabras Claves: interacción átomo-superficie, transferencia de carga resonante, matriz densidad.

Within the Anderson model for describing the atom-surface interaction and by calculating the eigenstates of the unperturbed solid, we introduce the complete information of the electronic band structure in the calculation of physic magnitudes of interest, such as the charge fractions of a projectile colliding with a surface, and the level shift and width in the case of adsorbates.

KeyWords: atom-solid interaction, resonant charge transfer, density matrix.

I. INTRODUCCIÓN

Los procesos de interacción entre átomos (ion) y superficies son fenómenos complejos de gran interés en áreas de investigación básica y aplicada tales como la caracterización de superficies, catálisis y nanotecnología.

Estudios experimentales recientes relacionados con adsorción⁽¹⁾ y dispersión de átomos alcalinos, en particular Litio, en superficies de Cu, Au y Ag^(2,3) muestran resultados que sugieren una fuerte dependencia con la estructura electrónica de la cara superficial estudiada.^(2,4,5) Los experimentos muestran en estas superficies un comportamiento inusual de la transferencia de carga con la energía del ion, y una neutralización más grande de lo esperado si se tiene en cuenta las funciones trabajo grandes de estas superficies y el bajo potencial de ionización del Li.

El objetivo de este trabajo es introducir los detalles completos de la estructura electrónica del sólido a través de su matriz densidad en el cálculo de magnitudes físicas de interés como las fracciones de carga de un proyectil que colisiona con la superficie y los corrimientos y anchos del nivel en el caso de adsorbatos. Para ello se calculan los auto-estados de un sólido (cúbico simple) con superficie en la aproximación de enlace fuerte (TBA) y en una descripción muy simplificada del mismo.

El cálculo, estático y dinámico, se realiza usando técnicas de funciones de Green (dependientes del tiempo para el proceso dinámico),⁽⁶⁾ junto con el método de ecuaciones de movimiento (EOM), suponiendo un solo estado activo en el sitio del proyectil.

Hasta el momento en la literatura, las auto-energías que definen las funciones de Green han sido calculadas teniendo en cuenta sólo los términos diagonales en sitio de la matriz densidad del sólido (densidades parciales y locales de estado).^(5,7,8)

II. MODELO TEÓRICO

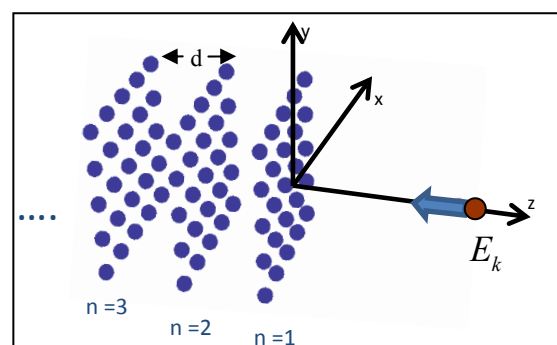


Figura 1: Colisión átomo-sólido.

Para describir el proceso de transferencia de carga presente en la colisión de un átomo con un sólido (Fig. 1), consideramos el canal resonante como único mecanismo posible.

Usamos una base mixta y ortogonal de funciones ψ_k para describir el sólido y φ_a para el estado del átomo-proyectil. Simulamos con una trayectoria perpendicular una trayectoria con ángulo a través de considerar energías distintas a la entrada y salida, relacionadas con las componentes perpendiculares de acuerdo a los ángulos respecto de la superficie. Así, $E_{in} = E_k \sin \theta_{in}$ y $E_{out} = f_c E_k$, donde f_c es el factor de pérdida y E_k la energía cinética incidente. El

Hamiltoniano de Anderson en la aproximación sin espín (“*spin-less*”) resulta apropiado para describir tanto el proceso de adsorción como el de colisión.

$$H(t) = \varepsilon_a(t) \hat{n}_a + \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k + \sum_k (V_{ka}(t) \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_a + h.c) \quad (1.1)$$

El primer término está relacionado con la configuración electrónica del proyectil, el índice a se refiere a su único estado activo con energía ε_a ; el segundo término corresponde a los estados del sólido no perturbado con auto-energías ε_k ; y el tercero, al acoplamiento $V_{a\bar{k}}$ entre ambos sistemas. \hat{c}_α^\dagger y \hat{c}_α con $\alpha = a, \bar{k}$ son los operadores de Fermi de creación y destrucción respectivamente, con ellos las ocupaciones se definen como: $\hat{n}_k = \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k$ y $\hat{n}_a = \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_a$.

Descripción del sólido y del proyectil

Imaginemos el sólido como un conjunto de N planos de átomos paralelos separados una distancia d creciendo a lo largo del eje z , donde el plano # 1 define la superficie. El origen de coordenadas está situado en algún átomo de la misma, como muestra la Fig. 1.

Debido a la presencia de la superficie la periodicidad en la dirección z no existe, inhabilitando el teorema de Bloch en esa dirección. Sin embargo, aprovechando la periodicidad existente en las otras dos direcciones (x y y), la función de onda de este sólido semi-infinito se puede expandir como una combinación lineal de funciones de Bloch definidas en los planos individuales paralelos a la superficie, de la siguiente manera:

$$\psi_{\bar{k}}(\vec{r}) = \sum_n C_n^{k_\perp} \chi_n^{\bar{k}}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

$$\chi_n^{\bar{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_\parallel}} \sum_{\vec{R}_\parallel} e^{i\vec{k}_\parallel \cdot \vec{R}_\parallel} \phi(\vec{r} - \vec{R}_\parallel) \quad (1.3)$$

donde n es índice de plano y hemos introducido el vector $\vec{k} = \vec{k}_\parallel + \vec{k}_\perp$. Las posiciones de los átomos en el sólido son $\vec{R}_s = \vec{R}_\parallel + (n-1)\vec{d}$ y $\vec{d} = (0, 0, a)$, con a el parámetro de red. La ecuación de Schrödinger $H\psi_{\bar{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\bar{k}} \psi_{\bar{k}}(\vec{r})$ es resuelta en la aproximación de enlace fuerte (TBA) a primeros vecinos y considerando un orbital por sitio⁽⁹⁾. En el caso de no considerar la posibilidad de estados superficiales, obtenemos:

$$\varepsilon_{\bar{k}} = E_1 + 2V_1 [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)] \quad (1.4)$$

$$C_n^{k_\perp} = \sqrt{2} \sin(nk_\perp a) \quad (1.5)$$

La densidad de estados local está dada por:

$$\rho_n(\varepsilon) = \sum_k |C_n^{k_\perp}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}}) \quad (1.6)$$

En la Fig. 2 se muestra la estructura de bandas del sólido con superficie (izquierda) y la densidad local de estados en el plano de la superficie

(derecha), con $a = 4.83a.u.$, $E_1 = -2eV$ y $V_1 = -1.5eV$ (El cero define el nivel de Fermi).

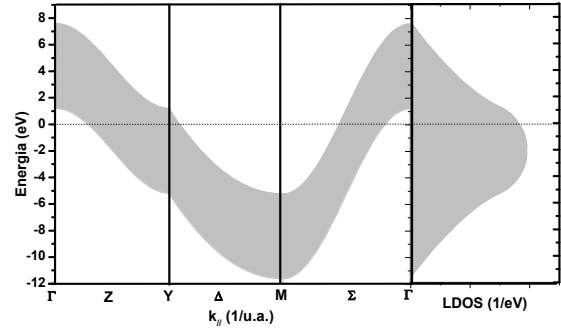


Figura 2: Estructura de bandas proyectada sobre la superficie (izquierda), densidad de estados plano 1 (derecha).

El acoplamiento entre el estado en el sitio del proyectil y los estados de banda del sólido, usando la expansión (1.2), se puede escribir como:

$$V_{a\bar{k}}(t) = \langle \varphi_a | H | \psi_{\bar{k}} \rangle = \sum_{n, \vec{R}_\parallel} C_n^{k_\perp} e^{i\vec{k}_\parallel \cdot \vec{R}_\parallel} V_{a, n, \vec{R}_\parallel} [z(t)] \quad (1.7)$$

Proponemos la siguiente forma funcional⁽¹⁰⁾ para los términos de acoplamiento entre el estado atómico del proyectil y el orbital del átomo del sólido ubicado en \vec{R}_s :

$$V_{a, \vec{R}_s} = -4 |\vec{R}(t) - \vec{R}_s| e^{-0.5|\vec{R}(t) - \vec{R}_s|} (eV)$$

En la Fig. 3 se indica el acoplamiento del proyectil con cada átomo del sólido (la curva de un dado color representa el acoplamiento del proyectil con cada uno de los átomos de idéntico color en el inserto). La trayectoria rectilínea está descrita por $z(t) = ret + v|t|$, siendo ret el punto de retorno y v la velocidad del proyectil. La energía del nivel ε_a varía con la distancia a la superficie debido a las interacciones de corto y largo rango, se calcula en el caso de un sistema realista usando el modelo de ‘*bond-pair*’⁽¹¹⁾. En este trabajo hemos elegido arbitrariamente la energía correspondiente al nivel 2s del Li frente a una superficie de Cu.⁽⁸⁾

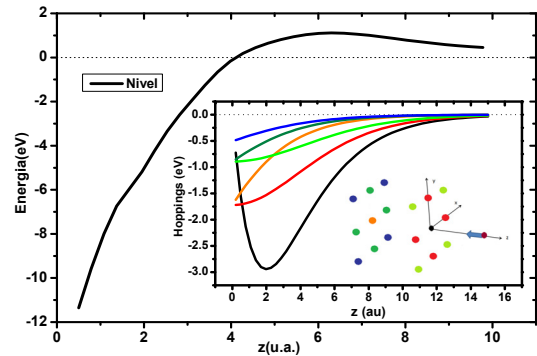


Figura 3: Nivel del proyectil en función de la distancia a la superficie. Inserto: Acoplamientos proyectil-átomos del sólido. La energía del nivel atómico está medida respecto del nivel de Fermi.

Formalismo de Green-Keldysh

Problema Dinámico

La cantidad de interés es la probabilidad de ocupación del estado del proyectil a un tiempo finito grande después de la colisión, cuando la interacción es nula. En el formalismo de Green-Keldysh las funciones que nos permiten resolver la colisión dependiente del tiempo, escritas en la representación de Heisenberg, son:

$$F_{aa}(t, t') = i \langle 0 | \hat{c}_a^\dagger(t') \hat{c}_a(t) - \hat{c}_a(t) \hat{c}_a^\dagger(t') | 0 \rangle \quad (1.8)$$

$$G_{aa}^A(t, t') = i \Theta(t' - t) \langle \hat{c}_a^\dagger(t') \hat{c}_a(t) + \hat{c}_a(t) \hat{c}_a^\dagger(t') \rangle \quad (1.9)$$

Partiendo de las ecuaciones de movimiento:

$$\frac{d}{dt} F_{aa}(t, t') = i \langle 0 | \left[\hat{c}_a^\dagger(t'), \frac{\partial}{\partial t} \hat{c}_a(t) \right] | 0 \rangle,$$

$$\frac{d}{dt} \hat{c}_a(t) = \frac{1}{i} [\hat{c}_a(t), H(t)]$$

y haciendo uso de las transformaciones de fases:

$$g_{aa}^a(t, t') = e^{i \int_t^{t'} \varepsilon_a(\tau) d\tau} G_{aa}^a(t, t')$$

$$f_{aa}(t, t') = e^{i \int_t^{t'} \varepsilon_a(\tau) d\tau} F_{aa}(t, t')$$

Se llega a las siguientes ecuaciones integrodiferenciales:

$$i \frac{d}{dt'} f_{aa}(t, t') = \int_{t_0}^{t'} d\tau \Sigma^R(t, \tau) e^{i \int_{\tau}^{t'} \varepsilon_a(x) dx} f_{aa}(\tau, t') \quad (1.10)$$

$$+ \int_{t_0}^{t'} d\tau \Omega(t, \tau) e^{i \int_{\tau}^{t'} \varepsilon_a(x) dx} g_{aa}^a(\tau, t')$$

$$i \frac{d}{dt} g_{aa}^a(t, t') = \delta(t - t') + \int_t^{t'} d\tau \Sigma^A(t, \tau) e^{i \int_{\tau}^{t'} \varepsilon_a(x) dx} g_{aa}^a(\tau, t') \quad (1.11)$$

con las siguientes condiciones de frontera:

$$g_{aa}^a(t \rightarrow t', t') \rightarrow i$$

$$f_{aa}(t_0, t') = [2n_a(t_0) - 1] g_{aa}^a(t_0, t') \quad (1.12)$$

Siendo $n_a(t_0)$ la ocupación inicial del proyectil. Haciendo uso de la ec.(1.7) y separando términos diagonales de los cruzados, luego de algunos pasos algebraicos las auto-energías se definen como:

$$\Sigma^A(t, \tau) = i \Theta(\tau - t) \left\{ \sum_k \sum_{\substack{n \\ \bar{R}_j}} C_n^{k_\perp} \left| V_{a,n,\bar{R}_j}^* \right|^2 V_{a,n,\bar{R}_j}^*(t) V_{n,\bar{R}_j;a}(\tau) e^{-i\varepsilon_k(t-\tau)} \right.$$

$$\left. + \sum_k \sum_{\substack{n \neq m \\ \bar{R}_j \neq \bar{R}_j'}} C_n^{k_\perp} C_m^{*k_\perp} e^{i\bar{k}_j \cdot (\bar{R}_j - \bar{R}_j')} V_{a,n,\bar{R}_j}^*(t) V_{n,\bar{R}_j';a}(\tau) e^{-i\varepsilon_k(t-\tau)} \right\} \quad (1.13)$$

$$\Omega(t, \tau) = -i(1 - n_k) \left\{ \sum_k \sum_{\substack{n \\ \bar{R}_j}} C_n^{k_\perp} \left| V_{a,n,\bar{R}_j}^* \right|^2 V_{a,n,\bar{R}_j}^*(t) V_{n,\bar{R}_j;a}(\tau) e^{-i\varepsilon_k(t-\tau)} \right.$$

$$\left. + \sum_k \sum_{\substack{n \neq m \\ \bar{R}_j \neq \bar{R}_j'}} C_n^{k_\perp} C_m^{*k_\perp} e^{i\bar{k}_j \cdot (\bar{R}_j - \bar{R}_j')} V_{a,n,\bar{R}_j}^*(t) V_{n,\bar{R}_j';a}(\tau) e^{-i\varepsilon_k(t-\tau)} \right\} \quad (1.14)$$

$$\Sigma^R(t, \tau) = [\Sigma^A(\tau, t)] \quad (1.15)$$

La ocupación del estado del proyectil $\langle \hat{n}_a(t) \rangle$ se obtiene a partir de la función $F_{aa}(t, t')$ a tiempos iguales:

$$\langle \hat{n}_a(t) \rangle = \frac{1}{2} [1 - i F_{aa}(t, t)] \quad (1.16)$$

Problema estático

En la situación donde la interacción proyectil-sólido ocurre en forma adiabática, el corrimiento del nivel $\tilde{\varepsilon}(\varepsilon_a)$ y el ancho $\Gamma(\varepsilon_a)$ se obtienen a partir de la parte real e imaginaria de la auto-energía $\Sigma^A(\omega)$ definida como la transformada de Fourier de $\Sigma^A(t, \tau)$. En este caso la transformada de Fourier de $G_{aa}^A(t, t')$ es:

$$G_{aa}^A(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_a - \Sigma^A(\varepsilon)} \quad (1.17)$$

donde:

$$\Sigma^A(\varepsilon) = \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k - i\eta} = \tilde{\varepsilon}(\varepsilon) + i\Gamma(\varepsilon) \quad (1.18)$$

siendo η un infinitesimal; y :

$$\tilde{\varepsilon}(\varepsilon) = \text{Re} \Sigma^A(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \quad (1.19)$$

$$\Gamma(\varepsilon) = 2 \text{Im} \Sigma^A(\varepsilon) = 2\pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (1.20)$$

De forma análoga al procedimiento en el caso dinámico, obtenemos $\Gamma(\varepsilon)$ discriminando entre términos diagonales y cruzados:

$$\Gamma(\varepsilon) = \pi \sum_{n,\bar{R}_j} \rho_n(\varepsilon) |V_{a,n,\bar{R}_j}|^2$$

$$+ \pi \sum_k \sum_{\substack{n \neq m \\ \bar{R}_j \neq \bar{R}_j'}} C_n^{k_\perp} C_m^{*k_\perp} e^{i\bar{k}_j \cdot (\bar{R}_j - \bar{R}_j')} V_{a,n,\bar{R}_j}^*(z) V_{n,\bar{R}_j';a}^*(z) \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (1.21)$$

III. Resultados y Discusión

Nuestros resultados fueron obtenidos con los siguientes parámetros: ocupación inicial del proyectil $n_a(t_0) = 0$, ángulo de incidencia $\theta_{in} = 20^\circ$, ángulo de salida $\theta_{out} = 90^\circ$, $f_c = 1$, $ret = 0.5u.a.$

Los resultados del cálculo del ancho y corrimiento del nivel solo manteniendo los términos diagonales de la matriz densidad del sólido y con la matriz densidad completa, se comparan en la Fig. 4. En la Fig. 4a se observa cómo la inclusión de los términos no diagonales (línea azul) interfiere destructivamente disminuyendo el ancho en forma apreciable y localizándolo entre 3 y 10u.a. La figura 4b muestra cómo se modifica el nivel del proyectil (línea verde) por la interacción con la superficie. El corrimiento obtenido con el cálculo completo hace que el nivel se localice más próximo al nivel de Fermi, de esta forma resuena antes y más con la banda ocupada del sólido que en el caso del nivel corrido obtenido teniendo en cuenta solo los términos diagonales.

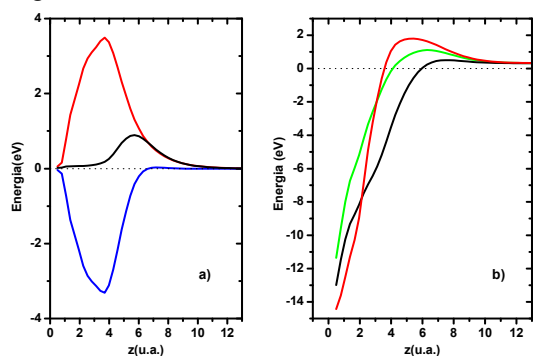


Figura 4: a) Ancho evaluado en el nivel corrido en función de la distancia z a la superficie. b) Nivel corrido en función de z . Cálculo sólo con términos diagonales, línea roja; contribución no diagonal, línea azul; cálculo completo, línea negra. Con línea verde en (b) se muestra el nivel de energía del proyectil no corrido por la interacción.

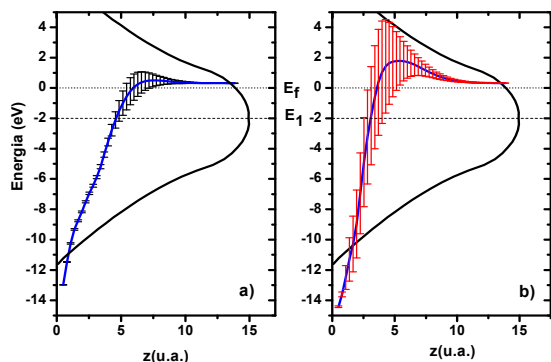


Figura 5: Ancho y nivel corrido en función de z . a) Cálculo completo. b) Cálculo diagonal. Con línea sólida negra se muestra la densidad de estados superficial.

En las figuras 5a y 5b graficamos el ancho evaluado en la energía del nivel corrido, pero ahora como barras de error, negras para el cálculo completo rojas para el cálculo diagonal. Podemos ver como la inclusión de los términos no diagonales modifica tanto al nivel como a su ancho, permitiendo así que se habilite antes el proceso de captura en la trayectoria de entrada (7u.a.), comparado con lo que ocurre en el cálculo con solo términos diagonales (5u.a.). Uno espera entonces que en la trayectoria de entrada el proceso de captura se vea favorecido en

ambos cálculos, en el completo porque el nivel resuena durante más tiempo con la banda ocupada, y en el diagonal porque el ancho, es lo suficientemente grande.

En la trayectoria de salida el proyectil tiene una energía cinética mayor, se aleja más rápido de la superficie lo cual le permite conservar o perder carga dependiendo de su ancho y del tiempo que está en contacto con la superficie. En el caso del cálculo completo, al definirse los anchos más pequeños, la pérdida a la salida es pequeña, mientras que lo contrario ocurre en el caso diagonal, al ser los anchos más grandes, resuena más con la banda vacía y el proceso de pérdida se vuelve el más importante. Esto explicaría entonces los resultados obtenidos en el problema dinámico (Fig. 6). Se observa que la inclusión de los términos no diagonales en el cálculo de las auto-energías (Ecs.(1.13), (1.14) y (1.15)) modifica significativamente el valor de la ocupación. Las diferencias se acentúan a medida que aumenta la energía cinética del proyectil. Esto se explica teniendo en cuenta que mientras más rápido sale el proyectil, más cerca de la superficie define su estado de carga (ver Fig. 5).

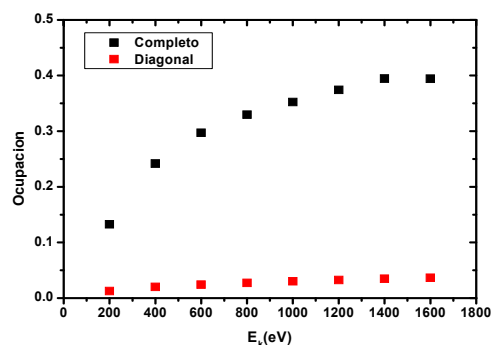


Figura 6. Ocupación en función de la energía cinética inicial del proyectil. Resultados con cálculo completo (cuadrados negros), con cálculo solo incluyendo términos diagonales (cuadrados rojos).

La Fig. 7 muestra la dependencia del ancho del nivel con el número de capas de vecinos del átomo dispersor (origen de coordenadas de la Fig. 1). Se observa que la convergencia en el cálculo se alcanza cuando se incluyen hasta los terceros vecinos.

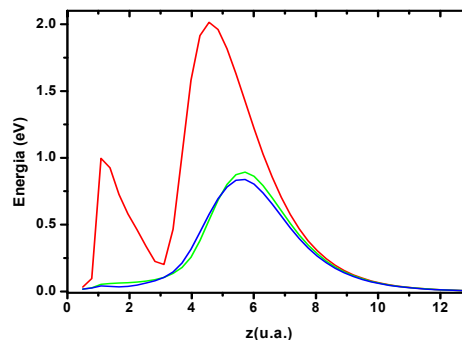


Figura 7. Ancho del nivel en función del número de vecinos considerados en la superficie. 5, 13 y 17 vecinos, curva roja, verde y azul respectivamente.

Conclusiones

En este trabajo incorporamos dentro del modelo de Anderson los elementos de la matriz densidad completa del sólido para obtener los anchos y corrimientos de nivel en el caso de un adsorbato, y la ocupación dinámica del estado de un proyectil que colisiona con la superficie. La inclusión de los términos cruzados de la matriz densidad del sólido introduce interferencias que modifican apreciablemente dichas magnitudes, y por tanto la física del problema. De esta forma es posible explicar la disminución del ancho de un nivel (mayor vida media) en situaciones donde no se espera por las características de la densidad de estados del sólido y de las magnitudes de los acoplamientos atómicos.

Referencias

- 1- J. Zhao, N. Pontius, A. Winkelmann, V. Sametoglu, A. Kubo, A.G. Borisov, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique y H. Petek, *Phys. Rev. B* **78**, 085419 (2008).
- 2- A. R. Canario, T. Kravchuk y V. A. Esaulov, *New Journal of Phys.* **8**, 227-233 (2006).
- 3- T. Kravchuk, H. Hamoudi, C. Dablemont y V. A. Esaulov, *Surf. Sci.* **602**, 2486-2490 (2008).
- 4- A. R. Canario, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq y V. A. Esaulov, *Phys. Rev. B* **71**, 121401 (2005).
- 5- Evelina A. García, M. A. Romero, C. González y E. C. Goldberg, *Surf. Sci.* **603**, 597-605 (2009).
- 6- L. V. Keldysh, *V. Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 1515 (1964); *Sov. Phys. JETP.* **20**, 1018 (1965).
- 7- M. A. Romero, S. C. Gómez-Carrillo, P. G. Bolcatto y E. C. Goldberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 15602 (2009).
- 8- M. A. Romero y E. C. Goldberg, *Phys. Rev. B* **74**, 195419 (2006).
- 9- H. O-Yang, B. Källebring y R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **98**, 7405 (1993).
- 10- Y. Muda y D. M. Newns, *Phys. Rev. B* **37**, 70489 (1989).
- 11- P.G. Bolcatto, E.C. Goldberg y M.C.G. Passeggi, *Phys. Rev. B* **58**, 5007 (1998).

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la ANPCyT a través de los proyectos PICT-07-0811 y PICT-08-1138 y por la Universidad Nacional del Litoral a través de CAI+D.