

Captura electrónica en interacciones ion-sólido

H.F. Busnengo[†], S.E. Corchs[†], V.H. Ponce[‡] y R.D. Rivarola[†]

[†] INSTITUTO DE FÍSICA ROSARIO CONICET-U.N.R. AV. PELLEGRINI 250 - (2000) ROSARIO - ARGENTINA

[‡] CENTRO ATÓMICO BARILOCHE E INSTITUTO BALSEIRO SAN CARLOS DE BARILOCHE.

e-mail: busnengo@unrctu.edu.ar

En el presente trabajo se estudia el proceso de captura electrónica en interacciones de iones pesados con blancos sólidos. Se analiza el caso de un ion desnudo moviéndose en el seno del sólido despreciándose efectos de superficie. Dentro de una aproximación de electrones independientes se introduce un modelo dos estados para el cálculo de probabilidades de captura electrónica por unidad de tiempo suponiendo una trayectoria rectilínea para el ion. Se analiza la influencia del grado de localización del electrón activo en su estado inicial considerando procesos de transferencia de carga desde estados localizados y deslocalizados del sólido.

In the present work, electron capture in heavy ion-solid interactions is studied. The case of a bare ion moving through a solid target is analyzed neglecting surface effects. Within an independent electron approximation, a two state model is introduced. Probabilities per unit time for electron capture are calculated assuming straight line trajectory for the ion. The influence of the localization of the active electron initial state is analyzed considering charge transfer from localized and delocalized electronic states in the solid.

Usualmente se estudian tres mecanismos diferentes, como los posibles responsables de procesos de captura electrónica en interacciones ion-sólido [1].

1) Mecanismo Auger: Captura de electrones de valencia a un estado $\varphi_p(\mathbf{s})$ ligado al proyectil, donde \mathbf{s} es la coordenada proyectil-electrón. Inicialmente el estado de los electrones es descrito a través de ondas planas $\varphi_k(\mathbf{r})$ o bien por ondas planas ortogonalizadas respecto del estado $\varphi_p(\mathbf{s})$, $\tilde{\varphi}_k(\mathbf{r}) = \varphi_k(\mathbf{r}) - \langle \varphi_p | \varphi_k \rangle \varphi_p(\mathbf{s})$, donde \mathbf{r} representa la coordenada electrónica desde un sistema de referencia fijo al sólido. En este caso, la diferencia de momento y energía entre el estado inicial y final del sistema proyectil-electrón capturado es absorbida por el gas de electrones libres originándose excitaciones individuales y/o colectivas [1].

2) Mecanismo Shell: Captura de electrones fuertemente ligados a los iones del cristal. Este mecanismo ha sido estudiado a través del uso del formalismo utilizado en la descripción de colisiones ion-átomo. En este caso, el carácter sólido del blanco solamente es tenido en cuenta a través del uso del número de átomos por unidad de volumen del sólido, al establecer la relación entre la sección eficaz y la probabilidad de captura por unidad de tiempo [1].

3) Mecanismo Resonante Coherente: Al analizar este mecanismo, el proceso de captura es pensado como el proceso inverso al de pérdida electrónica debido al efecto Okorokov [2,1]. De este modo, se describe la transición de un electrón desde un estado de partícula libre, descrito a través de φ_k ó $\tilde{\varphi}_k$, al estado ligado al proyectil $\varphi_p(\mathbf{s})$, debido a la perturbación generada por el potencial periódico de la red cristalina

$$V(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{v}t)] \quad (1)$$

Reteniendo solamente los términos coherentes correspondientes a $\mathbf{G} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{G}' \cdot \mathbf{v}$, la probabilidad de transición

por unidad de tiempo, calculada utilizando teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, resulta [1]

$$P^{R-C} = 2\pi \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \theta(k_F - |\mathbf{k} + \mathbf{v}|) \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}' = \mathbf{G} + \mathbf{v}} V(\mathbf{G}) \times V(\mathbf{G}') \langle \varphi_p | \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}) | \varphi_k \rangle \times \langle \varphi_k | \exp(i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{s}) | \varphi_p \rangle \delta(\varepsilon_f - k^2/2 - \mathbf{G} \cdot \mathbf{v}) \quad (2)$$

A partir del conocimiento acerca del proceso de captura electrónica en colisiones ion-átomo, es sabido que el principal responsable de que tal proceso ocurra es el potencial proyectil-electrón y no el propio potencial de interacción núcleo del blanco-electrón. Además, en virtud de la conservación del impulso y de la energía, un electrón libre no puede ser capturado en una colisión binaria con el proyectil. Por lo tanto el mecanismo resonante coherente, tal como ha sido descrito, no resulta formalmente correcto para representar el proceso de captura electrónica.

El objetivo del presente trabajo es formular un modelo sencillo, capaz de describir correctamente desde un punto de vista formal, el proceso de captura electrónica en interacciones ion-sólido salvando las falencias mencionadas del mecanismo resonante coherente.

Hasta el presente, son pocos los trabajos en los que al estudiar interacciones ion-sólido, los estados electrónicos han sido descritos con funciones más refinadas que simples ondas planas (ver referencias [3] y otras citadas allí). En el presente trabajo se presenta un modelo de un electrón activo donde los electrones no capturados (pasivos) permanecen congelados en su estado inicial durante todo el proceso de captura. Se propone un modelo dos estados en el cual la función de onda Ψ correspondiente a un sistema de N electrones pertenecientes a una dada banda de energía, se escribe del siguiente modo

$$\Psi = a(t)\Psi_i + b_j(t)\tilde{\Psi}_f \quad (3)$$

En la ecuación (3), Ψ_i es la función de onda del estado inicial representado por un determinante de Slater construido a partir de las funciones de onda de un electrón

Φ_i en el sólido. Por su parte, $\tilde{\Psi}_f$ es el estado (ortogonalizado respecto del estado Ψ_i)

$$\tilde{\Psi}_f = \mathcal{N}[\Psi_f - \langle \Psi_i | \Psi_f \rangle \Psi_i] \quad (4)$$

donde Ψ_f representa el estado final de los N electrones. La función Ψ_f viene dada por un determinante de Slater el cual se obtiene a partir de Ψ_i al reemplazar el estado Φ_j , correspondiente al electrón a ser capturado (activo), por

$$\Phi_p = \varphi_p(\mathbf{s}) \exp\left[-i\varepsilon_p t + i\mathbf{v} \cdot \mathbf{r} - i\frac{v^2}{2}t\right] \chi_p \quad (5)$$

donde ε_p es la energía de ligadura del estado final, \mathbf{v} la velocidad del ion y χ_p representa la parte de spin de la función de onda. En la ecuación (4) \mathcal{N} es el correspondiente factor de normalización tal que $\langle \tilde{\Psi}_f | \tilde{\Psi}_f \rangle = 1$.

De acuerdo a lo establecido hasta el momento, $b_j(t)$ representa la amplitud de probabilidad de captura de un electrón desde el estado Φ_j de la banda de energía considerada. Finalmente, la probabilidad por unidad de tiempo de captura de un electrón cualquiera de dicha banda se obtiene del siguiente modo

$$P = \sum_j P_j \equiv 2 \sum_j \frac{d}{dt} |b_j(t)|^2 \quad (6)$$

donde el factor 2 surge de la posibilidad de capturar un electrón con spin *up* o *down*.

Sea, H_{el} el hamiltoniano (independiente del spin) del sistema de N electrones, planteando

$$\begin{cases} \langle \Psi_i | H - i\frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0 \\ \langle \tilde{\Psi}_f | H - i\frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0 \end{cases} \quad (7)$$

(los *bra-kets* indican integración respecto de las coordenadas de los N electrones) se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas para las amplitudes $a(t)$ y $b_j(t)$ el cual debería ser resuelto numéricamente. Sin embargo, resulta instructivo realizar algunas aproximaciones que permiten obtener expresiones analíticas para la amplitud $b_j(t)$ a partir de las cuales se puede extraer información acerca de las características del modelo utilizado y del proceso de captura en sí. Aproximando $a(t)$ y $b_j(t)$ por sus valores iniciales correspondientes a $t=0$, es decir $a(t)=1$ y $b_j(t)=0$, se obtiene la siguiente ecuación para $b_j(t)$

$$\frac{db_j(t)}{dt} = i \left[1 - \sum_l |S_{Pl}|^2 \right]^{-1/2} \sum_l S_{Pl} V_{lj}^i - V_{Pj}^i \quad (8)$$

$$\text{donde } S_{Pl} = \langle \Phi_p | \Phi_l \rangle \quad (9.a)$$

$$V_{lj}^i = \langle \Phi_l | V_i | \Phi_j \rangle \quad (9.b)$$

$$V_{Pj}^i = \langle \Phi_p | V_i | \Phi_j \rangle \quad (9.c)$$

(en este caso los *bra-kets* indican integración respecto de las coordenadas de un electrón) donde $V_i(\mathbf{s})$ es el

potencial de interacción proyectil-electrón en el canal inicial el cual es apantallado por los electrones del sólido. Cabe aclarar que los vectores \mathbf{r} y \mathbf{s} están relacionados a través $\mathbf{r} = \mathbf{R}(t) + \mathbf{s} = \mathbf{R}(t=0) + \mathbf{v}t + \mathbf{s}$ donde \mathbf{R} indica la posición del ion en el sistema de referencia fijo al sólido.

Hasta el momento no se ha hecho mención respecto a la forma particular que tienen las funciones de onda de los electrones Φ_i , por lo tanto en este sentido los resultados obtenidos hasta el momento poseen cierta generalidad. Al analizar las diferentes situaciones posibles aparecen dos casos diferentes: captura de electrones deslocalizados y captura de electrones fuertemente ligados a los iones de la red cristalina.

En el caso de captura desde estados deslocalizados las funciones Φ_i pueden ser tomadas como funciones de Bloch multiplicadas por la correspondiente parte de spin de la función de onda

$$\Phi_i \equiv \Phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}; t) \chi_i = N^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \times \exp[-i\varepsilon(\mathbf{k}_i)t] \chi_i \quad (10)$$

con

$$u_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

para todos los vectores \mathbf{R}_n de la red cristalina. A partir de las ecuaciones (10) y (11) se obtiene

$$\Phi_i = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \tilde{\Phi}_i(\mathbf{G}) \times \exp[-i\varepsilon(\mathbf{k}_i)t] \chi_i \quad (12)$$

$$\tilde{\Phi}_i(\mathbf{G}) = V_{\Omega}^{-1} \int_{\Omega} d\mathbf{r}' \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}') u_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}')$$

(13)

Utilizando estas relaciones junto con las ecuaciones (8) y (9) es fácil obtener las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} S_{Pl} &= \frac{(2\pi)^{3/2}}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\Phi}_l(\mathbf{G}) \\ &\times \exp\left[i(\varepsilon_p - \varepsilon(\mathbf{k}_l))t - i\frac{v^2}{2}t + i(\mathbf{G} + \mathbf{k}_l) \cdot \mathbf{v}t\right] \\ &\times \exp\left[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}_l - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{R}(t=0)\right] \\ &\times \tilde{\varphi}_p^*(\mathbf{v} - \mathbf{G} - \mathbf{k}_l) \delta^{Pl} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} V_{lj}^i &= \frac{(2\pi)^{3/2}}{N} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \tilde{\Phi}_l^*(\mathbf{G}') \tilde{\Phi}_j(\mathbf{G}) \delta^{lj} \\ &\times \tilde{V}_i(\mathbf{G}' + \mathbf{k}_l - \mathbf{G} - \mathbf{k}_j) \exp\left[i(\varepsilon(\mathbf{k}_l) - \varepsilon(\mathbf{k}_j))t - i(\mathbf{G}' + \mathbf{k}_l - \mathbf{G} - \mathbf{k}_j) \cdot (\mathbf{R}(t=0) + \mathbf{v}t)\right] \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} V_{Pj}^i &= \frac{(2\pi)^{3/2}}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\Phi}_j(\mathbf{G}) \left[V_i \tilde{\varphi}_p^* \right](\mathbf{v} - \mathbf{G} - \mathbf{k}_j) \\ &\times \exp\left[i(\varepsilon_p - \varepsilon(\mathbf{k}_j))t - i\frac{v^2}{2}t + i(\mathbf{G} + \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{v}t\right] \\ &\times \exp\left[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}_j - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{R}(t=0)\right] \delta^{Pj} \end{aligned} \quad (16)$$

donde $\delta^{ij}=1$ si los estados Φ_i y Φ_j corresponden al mismo estado de spin e igual a 0 en caso contrario.

Reteniendo solamente los términos coherentes ($\mathbf{G}, \mathbf{v}=\mathbf{G}', \mathbf{v}$) en V_{ij}^i y en $|S_{Pl}|^2$, la ecuación diferencial (8) puede ser integrada analíticamente y luego de simple manejo algebraico (reteniendo nuevamente sólo los términos coherentes) se obtiene la probabilidad de transición por unidad de tiempo P_j , la cual para $t \rightarrow +\infty$ tiene la forma

$$P_j = 2\pi \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\substack{\mathbf{G}' \\ \mathbf{G}, \mathbf{v}=\mathbf{G}', \mathbf{v}}} \mathbf{B}[\mathbf{G}; \mathbf{k}_j; \mathbf{R}(t=0)] \times \mathbf{B}^*[\mathbf{G}'; \mathbf{k}_j; \mathbf{R}(t=0)] \times \delta \left[\varepsilon_P - \varepsilon(\mathbf{k}_j) - \frac{v^2}{2} + (\mathbf{G} + \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{v} \right] \quad (17)$$

donde

$$\mathbf{B}[\mathbf{G}; \mathbf{k}_j; \mathbf{R}(t=0)] = i \frac{(2\pi)^{3/2}}{N^{1/2}} \mathbf{D}^{-1/2} \tilde{\Phi}_j(\mathbf{G}) \times \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}_j - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{R}(t=0)] \times \left[\frac{(2\pi)^{3/2}}{N} \sum_l \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\substack{\mathbf{G}'' \\ \mathbf{G}', \mathbf{v}=\mathbf{G}'', \mathbf{v}}} \tilde{\Phi}_l^*(\mathbf{G}') \tilde{\Phi}_l(\mathbf{G}'') \tilde{\varphi}_P^*(\mathbf{v} - \mathbf{G}' - \mathbf{k}_l) \times \exp[-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}'') \cdot \mathbf{R}(t=0)] \times \tilde{V}_j(\mathbf{G}' + \mathbf{k}_l - \mathbf{G} - \mathbf{k}_j) \delta^{Pl} \delta^{lj} - \left[V_l \varphi_P^* \right](\mathbf{v} - \mathbf{G} - \mathbf{k}_j) \delta^{Pj} \right] \quad (18)$$

$$\mathbf{D} = I - \frac{(2\pi)^3}{N} \sum_l \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\substack{\mathbf{G}'' \\ \mathbf{G}', \mathbf{v}=\mathbf{G}'', \mathbf{v}}} \tilde{\Phi}_l^*(\mathbf{G}') \tilde{\Phi}_l(\mathbf{G}'') \times \exp[-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}'') \cdot \mathbf{R}(t=0)] \tilde{\varphi}_P(\mathbf{v} - \mathbf{G}' - \mathbf{k}_l) \times \tilde{\varphi}_P^*(\mathbf{v} - \mathbf{G}'' - \mathbf{k}_l) \delta^{Pl} \quad (19)$$

Sumando P_j dada en la ecuación (17) respecto de j tal como indica la ecuación (6), se obtiene una expresión de P muy análoga a la dada en (2).

En caso de estudiar procesos de captura desde estados fuertemente ligados, en principio resulta más razonable describir el estado inicial de los N electrones a través de un determinante de Slater de funciones de Wannier.

Tales funciones pueden ser definidas a partir de las funciones de Bloch de la banda de energía analizada. Por ejemplo la función de Wannier asociada al sitio l -ésimo se define del siguiente modo[4]

$$\omega_l = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l] \times \exp[-i\varepsilon(\mathbf{k})t] \chi_l \quad (20)$$

En el caso de tratarse de bandas de energía *chatas*, las funciones de Wannier pueden ser representadas

correctamente como combinación lineal de orbitales atómicos centrados en los diferentes sitios de la red[4]. El *overlap* entre estos orbitales es pequeño y las funciones de Wannier resultan muy localizadas en cada sitio de la red y son aproximadamente iguales a la correspondiente función de onda atómica.

Si por simplicidad consideramos el caso de una banda de energía construida a partir de sólo un orbital por sitio, el *overlap* entre funciones de Wannier asociadas a diferentes sitios es prácticamente nulo y por lo tanto

$$V_{ij}^i \cong V_{ij}^i \delta_{ij} \quad (21)$$

De acuerdo con esto la ecuación para $b_j(t)$ se reduce a

$$\frac{db_j(t)}{dt} = i \left[I - \sum_l |S_{Pl}|^2 \right]^{-1/2} \left[S_{Pj} V_{jj}^i - V_{Pj}^i \right] \quad (22)$$

Esta ecuación es muy similar a la que se obtiene al trabajar dentro de una descripción de dos estados al estudiar colisiones ion-átomo. La única diferencia que persiste entre ambos casos, consiste en que ahora en el denominador aparece la suma de los módulos al cuadrado de los *overlap* del estado final φ_P con todas las funciones de Wannier asociadas a distintos sitios. Evidentemente esto se debe a la no ortogonalidad del estado final φ_P y los diferentes estados ω_l . Una vez determinada la probabilidad de captura desde un dado sitio, por ejemplo el j -ésimo, la probabilidad de captura desde cualquiera de ellos se obtiene sumando las correspondientes probabilidades. De este modo se obtiene una descripción del proceso a través del mecanismo Shell como caso particular del presente modelo más general. En este caso no existen fenómenos de interferencia debidos a la estructura periódica de la red dado que el electrón capturado no está compartido y el efecto de que el blanco sea sólido se manifiesta simplemente en el hecho de que al sumar las probabilidades de captura desde distintos sitios aparece promediado un factor que tiene en cuenta el número de átomos por unidad de volumen.

Finalmente, cabe hacerse la pregunta acerca de exactamente en que casos debe utilizarse una u otra de las descripciones mencionadas anteriormente. Es conocido el hecho de que el estado de un conjunto de N electrones que ocupan una banda llena puede ser descrito equivalentemente a través de funciones de Wannier o funciones de Bloch. Utilizando la definición de las funciones de Wannier (20) e introduciendolas en la ecuación (8), después de un cálculo sencillo resulta que la suma de las probabilidades de captura de un electrón desde cualquiera de los distintos estados de Wannier resulta idéntica a la probabilidad de captura de un electrón desde cualquiera de los estados de la banda descritos con funciones de Bloch. Luego, en caso del estudio de captura de electrones desde una banda llena, los tratamientos en termino de funciones de Wannier y de Bloch resultan idénticos y la elección de uno u otro puede llevarse a cabo de acuerdo a una cuestión de simplicidad de cálculo.

En el caso de captura de electrones desde bandas semillenas, los dos tipos de descripciones ya no resultan equivalentes y es necesario decidir cual de las dos

descripciones emplear. En principio, una representación en término de funciones de Bloch aparece como la más adecuada en el caso de electrones casi libres (deslocalizados) tales como los de la banda de valencia de un metal mientras que una descripción a través de funciones de Wannier debería resultar más conveniente si se trata de una banda de electrones más localizados

Referencias

- 1 - P. M. Echenique, F. Flores y R.H.Ritchie, *Solid State Physics* **43**, (1990) 229.
- 2 - V.V. Okorokov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red.* 2 (1965) 175 [*JETP Lett.* 2 (1965) 111]
- 3 - P.L. Grande y G. Schiwietz, *Physics Letters A* **163**, (1992) 439 y G. Schiwietz y P.L. Grande, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **90**, (1994) 10.
- 4 - G.H. Wannier, *Phys. Rev.* **52**, (1937) 191.