

Indice

1	Introduzione.	1
1.1	Scambio di carica nei processi Auger.	2
1.2	Scambio di carica nello sputtering.	4
1.2.1	Ionizzazione risonante per effetto tunnel.	4
1.2.2	Influenza delle eccitazioni superficiali.	5
1.2.3	Il ruolo della struttura superficiale.	6
1.2.4	La dipendenza dalla traiettoria.	7
1.2.5	Il metodo della propagazione del pacchetto d'onda.	7
1.3	Struttura della tesi.	8
2	Il modello teorico generalizzato.	9
2.1	Hamiltoniano di particella singola per i processi risonanti.	9
2.1.1	L'operatore di campo e la seconda quantizzazione.	11
2.1.2	Il potenziale di superficie.	12
2.1.3	Gli stati del metallo.	16
2.1.4	Il potenziale atomico.	18
2.1.5	Stato di valenza di uno ione positivo.	21
2.1.6	Stato di affinità di uno ione negativo.	22
2.1.7	Il potenziale di carica-immagine.	25
2.1.8	Hamiltoniano di seconda quantizzazione per i processi risonanti.	28
2.2	Dipendenza temporale dell'Hamiltoniano e scelta della traiettoria.	31
3	Modelli teorici di base per i processi risonanti di scambio-carica.	37

3.1	Il modello di Anderson e Newns.	37
3.2	Modello semi-fenomenologico per le eccitazioni superficiali.	43
3.3	Interazioni quasi-molecolari nei processi di ionizzazione.	46
4	Applicazioni del modello generalizzato.	49
4.1	Ionizzazione negativa: metodo della decomposizione spettrale.	49
4.2	Ionizzazione negativa: metodo della propagazione del pacchetto d'onda.	58
4.3	Neutralizzazione risonante di ioni alcalini ad energie ipertermiche.	65
5	Conclusioni.	75
	Bibliografia	79

Introduzione.

In questa tesi ci occuperemo dei processi di scambio di carica che portano alla formazione di ioni secondari o alla neutralizzazione degli ioni incidenti, in seguito all'interazione tra un fascio ionico a bassa energia ed una superficie metallica.

L'interesse verso lo studio di tali processi ha diverse motivazioni. Dal punto di vista sperimentale, i fasci ionici a bassa energia (minore o dell'ordine di qualche keV), sono uno dei mezzi più utilizzati sia per studiare le proprietà atomiche e strutturali dei solidi, che come strumento di analisi delle superfici [1]. Al loro utilizzo sono legate diverse spettroscopie, quali la *Ion-scattering spectroscopy* (ISS), la *Direct-recoil spectrometry* (DRS), la *Ion-neutralization spectrometry* (INS) e la *Secondary-ion mass spectrometry* (SIMS). Inoltre, alle energie considerate, il fascio incidente non penetra in profondità nel solido e l'interazione resta confinata entro i primi strati atomici. Questo fa sì che gli ioni a bassa energia permettano di studiare anche le proprietà elettroniche delle superfici, inclusi gli effetti elettronici collettivi quali, ad esempio, le eccitazioni plasmoniche [2, 3, 4] e lo *shake-up* elettronico, cioè la risposta singolare degli elettroni della banda di conduzione al brusco cambio di potenziale determinato dalla neutralizzazione dello ione incidente [5].

Da un punto di vista teorico, l'interazione tra un livello atomico localizzato, appartenente alla particella incidente o a quella emessa, ed uno spettro continuo di stati, appartenenti alla banda di conduzione del metallo, costituisce un vasto, complesso e stimolante campo di studio, che include la fisica atomica e quella dello stato solido, le interazioni a

molti-corpi, gli effetti non-adiabatici, la modellizzazione di Hamiltoniani di interazione in seconda quantizzazione e l'impiego del calcolo numerico.

Durante l'interazione, lo ione incidente trasferisce in parte o tutta la sua energia cinetica al solido, il quale, in risposta a questa eccitazione, può emettere elettroni, fotoni, molecole ed atomi. Questi ultimi possono essere sia neutri che ionizzati, o trovarsi in uno stato eccitato. Lo ione incidente, a sua volta, può essere riflesso dal solido, penetrare nella superficie ed essere riemesso, oppure rimanere impiantato nel solido stesso. Quando lo ione viene riflesso dalla superficie del solido, cambiando la sua direzione e la sua energia, parleremo di diffusione o di *scattering*. Nel caso in cui lo ione incidente penetra nella superficie, causando l'emissione di particelle appartenenti al solido, si ha lo *sputtering*. Nello *scattering* si indaga lo stato di carica del fascio ionico diffuso, mentre nello *sputtering* si misura la frazione di atomi ionizzati (positivamente e negativamente) emessi dalla superficie e la loro distribuzione in energia. I due fenomeni si differenziano perchè le particelle diffuse posseggono, generalmente, un'energia cinetica maggiore rispetto a quelle secondarie emesse. Per questa ragione, nello *scattering* gli effetti di superficie hanno un ruolo trascurabile sullo stato di carica finale della particella incidente, mentre nello *sputtering* la frazione ionizzata delle particelle secondarie può dipendere in modo significativo dalle eccitazioni superficiali.

Una prima suddivisione tra i processi di scambio di carica nell'interazione ione-solido, può essere fatta distinguendo tra *processi di tipo Auger*, che coinvolgono due elettroni e *processi di tipo risonante*, che sono a singolo elettrone.

1.1 Scambio di carica nei processi Auger.

I processi di tipo Auger sono stati studiati, sia sperimentalmente che teoricamente, sin dagli anni '20 [6], ma una trattazione sistematica e soddisfacente dal punto di vista teorico è iniziata solo negli anni '50 con i lavori di Hagstrum [7], ed è poi proseguita con il contributo notevole di numerosi altri autori [8].

Essenzialmente, in un processo di tipo Auger, lo ione incidente (generalmente positivo e di un gas nobile), mentre si sta avvicinando alla superficie, viene neutralizzato da un

elettrone proveniente dalla banda di conduzione del metallo. L'energia rilasciata in seguito alla neutralizzazione eccita un secondo elettrone della banda di valenza, che può essere emesso dalla superficie stessa. Questa è chiamata *neutralizzazione Auger*. Uno dei caratteri distintivi di questo fenomeno è di essere non-radiativo, mentre la conseguenza principale è l'emissione di elettroni da parte del solido, la cui distribuzione in energia fornisce informazioni sulla struttura elettronica della superficie. Accanto alla neutralizzazione Auger si possono avere altri, differenti tipi di processi a due elettroni. Se lo ione incidente si trova inizialmente in uno stato eccitato, l'elettrone proveniente dal metallo può occuparne lo stato fondamentale e l'elettrone eccitato appartenente al proiettile sarà emesso. Tale meccanismo è chiamato *diseccitazione Auger indiretta*. D'altra parte, se un livello occupato della banda di valenza del metallo è degenero in energia con un livello eccitato dello ione incidente, si può avere la *neutralizzazione risonante* del proiettile, che produce un atomo eccitato. Successivamente l'atomo può decadere nello stato fondamentale attraverso una transizione interatomica, senza che vi sia scambio di carica con il solido. Tuttavia, l'energia rilasciata nel processo può eccitare un altro elettrone del solido stesso. In tal caso si ha la *diseccitazione Auger diretta* [9].

La neutralizzazione Auger e la neutralizzazione risonante seguita dalla diseccitazione diretta sono due processi in competizione, l'occorrenza di uno piuttosto che l'altro dipende sia dalla funzione lavoro della superficie, sia dall'energia dei livelli atomici del proiettile in prossimità della superficie. Il primo processo sembra favorito per superfici con alti valori della funzione lavoro e per ioni a singola carica. Viceversa, se la funzione lavoro è piccola, l'energia di un livello eccitato dello ione può essere inferiore al livello di Fermi del metallo ed in questo caso diventa più probabile la neutralizzazione risonante [10].

Nel prosieguo di questo lavoro, tratteremo sistemi ione/superficie nei quali predominano i meccanismi di scambio-carica di tipo risonante (neutralizzazione e ionizzazione), quindi escluderemo i processi a due elettroni di tipo Auger. Allo stesso modo non considereremo transizioni tra stati continui del solido e *livelli di core* della particella incidente (cioè livelli atomici localizzati in prossimità del nucleo della particella stessa) e neanche transizioni tra livello atomico localizzato e livelli di core degli ioni del metallo. Non considereremo neppure specie ioniche con carica maggiore di uno, perchè questo porterebbe ad una notevole complicazione dei calcoli.

1.2 Scambio di carica nello sputtering.

Quando lo ione incidente penetra nella superficie del solido, effettua una serie di collisioni con gli atomi che costituiscono il bersaglio. A seguito di ciascun urto, alcune di queste particelle (chiamate *recoil*), possono essere poste in movimento e, a loro volta, generare altri recoil, secondo un processo a cascata. Attraverso la *cascata collisionale*, il fascio incidente trasferisce energia e momento al solido. In un secondo momento, questo conduce all'emissione di particelle atomiche secondarie dalla superficie [11, 12]. Come già accennato, se il fascio incidente è a bassa energia, solo le particelle che si trovano in prossimità della superficie hanno la maggiore probabilità di essere emesse. L'accoppiamento risonante tra alcuni livelli atomici delle particelle emesse e lo spettro continuo degli stati della banda di conduzione, permette, con una certa probabilità, che ci sia un trasferimento di elettroni tra la superficie e le particelle emesse.

Al fine di calcolare la probabilità di ionizzazione/neutralizzazione, bisogna considerare l'*energia istantanea* del livello atomico quando esso si trova ad una data distanza dalla superficie, e non l'*energia imperturbata*, relativa ad una distanza infinita atomo-superficie. Infatti, l'interazione ione-superficie determina una differenza (*shift*) tra l'energia del livello atomico imperturbato e l'energia istantanea, inibendo o rendendo energeticamente possibili alcuni processi risonanti [13, 14, 15].

1.2.1 Ionizzazione risonante per effetto tunnel.

Il punto di partenza per lo studio dei processi di scambio-carica nell'interazione ione-superficie, è costituito dal *modello dipendente dal tempo di Anderson-Newns*. Esso descrive l'interazione tra un singolo stato atomico ed una banda semi-infinita di stati attraverso un potenziale ad un corpo, detto *potenziale di salto* o di *hopping*. Il meccanismo di ionizzazione che ne deriva consiste nel trasferimento *diretto* di elettroni, per effetto tunnel, tra il metallo e la particella uscente. Per quest'ultima, si assume che essa segua una traiettoria di tipo classico fuori dalla superficie.

Il modello è stato sviluppato originariamente da Newns [16], che adattò quello proposto da Anderson [17] per lo studio degli effetti magnetici legati alla presenza di impurezze

reticolari nei metalli, alla descrizione del processo di chemisorbimento dell'Idrogeno sulla superficie dei metalli di transizione [18]. Negli anni, esso è stato largamente usato e migliorato. Tra i tanti, citiamo il contributo di Blandin, Nourtier e Hone [19], che usano una tecnica diagrammatica basata sulle funzioni di Green, per ricavare la probabilità di ionizzazione nel caso in cui lo ione uscente sia assimilabile ad una perturbazione forte e localizzata, dipendente dal tempo. Poi quello di Bloss e Hone [20], i quali utilizzano un approccio fondato sulla soluzione delle equazioni del moto nello schema di Heisenberg, considerando due possibili canali per lo scambio di carica nello scattering: l'accoppiamento tra un livello di core di un atomo della superficie ed il livello fondamentale della particella uscente, e l'accoppiamento tra uno stato della banda di valenza con il primo livello eccitato della particella emessa. Ed infine quelli di Brako e Newns [21, 22], che hanno esteso i risultati di Blandin ed al. al caso di temperature finite. Inoltre, hanno mostrato che, se il livello atomico della particella riflessa dalla superficie è quasi-risonante con il livello di Fermi del solido ed essa si può considerare in equilibrio con la superficie nel punto di minima distanza, allora il suo stato di carica finale (ossia la probabilità di ionizzazione/neutralizzazione), non dipende dalla traiettoria seguita dalla particella nel suo avvicinamento alla superficie, nè dal suo stato iniziale di carica. Questo implica che particelle emesse o riflesse dalla superficie con la stessa energia cinetica dovrebbero avere lo stesso stato di carica, e quindi il modello di Anderson-Newns è applicabile sia al caso dello scattering che dello sputtering.

Diversi risultati sperimentali hanno confermato come la probabilità di ionizzazione positiva/negativa in funzione dell'energia cinetica delle particelle emesse, segua un andamento che è consistente con il modello base di Anderson-Newns, in particolare per energie di emissione maggiori di ~ 100 eV [23, 24]. Tuttavia, per energie di emissione minori di ~ 50 eV, le misure sperimentali mostrano un andamento della probabilità di ionizzazione che dipende poco dall'energia di emissione e che sembra essere indicativo di qualche forma di eccitazione superficiale [25].

1.2.2 Influenza delle eccitazioni superficiali.

Molta ricerca è stata dedicata alla costruzione di un modello per la ionizzazione/neutralizzazione che includesse, accanto al meccanismo base di hopping, altri possibili canali

di scambio-carica, legati agli effetti di superficie e predominanti alle basse energie di emissione. In questo, la difficoltà maggiore deriva dal fatto che non è possibile avere informazioni fisico-chimiche dirette su quanto accade nella regione superficiale durante il bombardamento ionico.

Sroubek [26] ha proposto un modello partendo dalla considerazione che l'area di substrato interessata dalla cascata collisionale non è in equilibrio termico, ma è elettronicamente eccitata. Questa eccitazione incrementa il numero di stati popolati al di sopra del livello di Fermi e può essere descritta da un parametro empirico, la *temperatura elettronica*. Il suo aumento localizzato influenza il processo di scambio-carica per basse energie di emissione. La stima della temperatura elettronica si ottiene attraverso l'adattamento alle misure sperimentali [27].

Nel corso degli ultimi anni è stato sviluppato un altro modello [28, 29], non fenomenologico, che considera gli effetti legati alla *quasi-molecola* formata transientemente fra la particella secondaria emessa ed una sua prima vicina, sempre appartenente al solido, posta in moto dalla cascata collisionale. In tale modello, due livelli elettronici localizzati, uno atomico relativo alla particella emessa e l'altro relativo alla quasi-molecola, interagiscono in modo risonante con la banda di conduzione del metallo. La particella emessa può così scambiare elettroni con la superficie sia in modo diretto, sia mediante una transizione intermedia attraverso l'orbitale quasi-molecolare. Questi due diversi meccanismi di ionizzazione riescono a spiegare i due diversi andamenti della probabilità di ionizzazione in funzione dell'energia di emissione [30, 31, 32, 33]. L'importanza delle interazioni di tipo quasi-molecolare è stata mostrata anche negli studi sull'emissione di elettroni dai metalli, sempre in seguito al bombardamento con ioni a bassa energia [34].

1.2.3 Il ruolo della struttura superficiale.

Nel modello base di Anderson e Newns, la banda di conduzione del metallo viene solitamente descritta come un gas di elettroni liberi, caratterizzato dalla funzione lavoro ϕ e dall'energia di Fermi ε_F , ed immerso in un potenziale positivo uniforme che approssima quello originato dagli ioni (modello del *Jellium*) [35]. Tuttavia diversi lavori [36, 37, 38] hanno mostrato che i processi di scambio-carica, sia nello scattering che nello sputter-

ing, sono influenzati anche dalla struttura a bande della superficie, che varia a seconda della particolare simmetria cristallina che essa presenta, specificata dagli indici di Miller. L'esistenza di una *gap proiettata* all'interno della banda, cioè di un intervallo di energie proibite per l'elettrone, impedisce alcuni dei possibili processi risonanti, modificando la probabilità di ionizzazione/neutralizzazione. Un esempio rilevante è il caso del $Cu(111)$, per il quale il livello di Fermi cade proprio all'interno della gap. Ciò porta a superare l'approssimazione del Jellium, in favore di una rappresentazione più dettagliata della struttura elettronica della superficie [39].

1.2.4 La dipendenza dalla traiettoria.

Alle energie che consideriamo, il moto della particella atomica fuori della superficie del solido può essere trattato classicamente e la sua traiettoria descritta da un vettore posizione $\mathbf{R}(t)$. Nello scattering di ioni alcalini da una superficie metallica ad *energie ipertermiche* (dell'ordine di qualche eV), è stato osservato sperimentalmente come lo stato di carica finale della particella dipende dal tipo di collisione con la superficie [40]. La particella incidente può interagire con uno o più atomi della superficie, oppure penetrare la superficie ed essere diffusa dagli strati atomici sottostanti. In tal caso non è possibile determinare la traiettoria con metodi analitici ed è necessario ricercarla numericamente, attraverso simulazioni di *Dinamica Molecolare* [41, 42]. Questo permette anche di valutare l'influenza dei vari meccanismi di scambio-carica sulle diverse possibili traiettorie seguite dalla particella [43, 44].

1.2.5 Il metodo della propagazione del pacchetto d'onda.

Un diverso approccio ai processi di scambio-carica nell'interazione ione-superficie è quello basato sulla ricerca di soluzioni non stazionarie dell'equazione di Schrödinger. Partendo dallo stato finale della particella emessa, posta ad una distanza dalla superficie dove la probabilità di ionizzazione/neutralizzazione si mantiene costante, si determina l'evoluzione all'indietro nel tempo della funzione d'onda elettronica sino all'istante $t = 0$, che coincide con l'emissione della particella dal solido. L'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo viene risolta numericamente su una griglia in coordinate cilindriche,

attraverso l'algoritmo di Crank-Nicholson, ottenendo così la dispersione del pacchetto d'onda per l'elettrone. I vantaggi di questo metodo consistono nel fatto che esso può incorporare facilmente una struttura dettagliata della superficie, inoltre esso dovrebbe tener conto "naturalmente" degli effetti non adiabatici [36, 37]. Infine, con tale metodo è possibile avere una visualizzazione della funzione d'onda dell'elettrone ai vari istanti di tempo e quindi una rappresentazione complessiva della sua evoluzione. Un confronto tra i risultati ottenuti con la propagazione del pacchetto d'onda, rispetto a quelli ottenuti attraverso la soluzione delle equazioni del moto, può aiutare nella costruzione dei modelli teorici e nel valutare le approssimazioni in essi utilizzate [45].

1.3 Struttura della tesi.

In questa breve introduzione sono stati riassunti i temi principali che saranno sviluppati nel seguito. Nel capitolo successivo introdurremo un modello generalizzato per i processi risonanti di scambio-carica che include sia il meccanismo base di hopping, sia gli effetti delle eccitazioni superficiali.

Nel terzo capitolo rivisiteremo alcuni modelli di base per il trasferimento di carica risonante; discuteremo i limiti di applicabilità di tali modelli e le tecniche di soluzione.

Nel quarto capitolo applicheremo il modello generalizzato a tre sistemi, calcolando numericamente: **(i)** la probabilità di ionizzazione negativa per atomi di Argento e di Oro emessi, rispettivamente, da superfici pulite di $Ag(100)$ ed $Au(100)$ in seguito ad un processo di sputtering; **(ii)** la probabilità di neutralizzazione nello scattering di ioni Na^+ ad energie ipertermiche, incidenti su una superficie pulita di $Cu(100)$.

Infine, nell'ultimo capitolo, discuteremo dei possibili sviluppi del modello generalizzato e delle sue applicazioni a diversi sistemi ione/superficie.

Il modello teorico generalizzato.

La costruzione di un modello teorico comincia con la definizione del sistema che si vuole studiare e con l'individuazione delle interazioni fondamentali presenti in esso. Tutte queste informazioni sono contenute nell'Hamiltoniano, dal quale deve essere possibile ricavare le proprietà fisiche del sistema e la sua evoluzione nel tempo. In questo capitolo definiremo i potenziali di interazione che caratterizzano il sistema ione-superficie e costruiremo una base di autostati a partire dagli stati atomici localizzati e da quelli della banda di conduzione. Quindi, utilizzando il formalismo della seconda quantizzazione, introdurremo un Hamiltoniano generalizzato per i processi risonanti di scambio-carica a singolo elettrone, che include quello base di Anderson-Newns e le eccitazioni superficiali nella forma di interazione quasi-molecolare. Infine tratteremo la dipendenza temporale dell'Hamiltoniano in relazione al moto dello ione che interagisce con la superficie del solido.

2.1 Hamiltoniano di particella singola per i processi risonanti.

Il sistema che vogliamo descrivere è costituito da: una superficie metallica pulita, cioè priva di adsorbati; una particella (a) emessa dalla superficie a seguito di un processo collisionale sviluppatosi all'interno del solido, e della quale vogliamo conoscere lo stato di carica finale; una particella (b) appartenente allo stesso substrato, che durante il

processo di emissione forma transientemente una quasi-molecola con la prima particella. Entrambe le particelle interagiscono con la superficie, che possiede una ben determinata simmetria cristallina specificata dagli indici di Miller. Questo sistema possiamo rappresentarlo attraverso un Hamiltoniano ad un corpo di *prima quantizzazione*, del tipo:

$$\hat{h}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} + \hat{v}_E[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b], \quad (2.1)$$

nel quale si ha:

$$\hat{v}_E[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] = \hat{v}_S + \hat{v}_{QM}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] + \Delta\hat{v}_{QM}^S[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b]. \quad (2.2)$$

Esso descrive un elettrone di quantità di moto \mathbf{p} e posizione \mathbf{r} , rappresentati dai corrispondenti operatori quantistici $\hat{\mathbf{p}}$ ed $\hat{\mathbf{r}}$, che interagisce con il potenziale $v_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) = \langle \mathbf{r} | \hat{v}_E[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] | \mathbf{r}' \rangle$ così costituito:

- (i) $v_S(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \hat{v}_S | \mathbf{r}' \rangle$ è il potenziale di superficie del metallo;
- (ii) $\hat{v}_{QM}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b]$ è l'operatore potenziale legato al sistema quasi-molecolare formato dalle particelle (*a*) e (*b*). Assumiamo che esso abbia la seguente *forma separabile*:

$$\hat{v}_{QM}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] = \hat{v}_A[\mathbf{R}_a] + \hat{v}_B[\mathbf{R}_b], \quad (2.3)$$

cioè supponiamo che esso sia costituito dalla somma dei due operatori legati ai potenziali atomici delle particelle (*a*) e (*b*);

- (iii) infine il termine:

$$\Delta\hat{v}_{QM}^S[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] = \Delta\hat{v}_A^S[\mathbf{R}_a] + \Delta\hat{v}_B^S[\mathbf{R}_b] \quad (2.4)$$

tiene conto delle modifiche nel potenziale di superficie, indotte dal potenziale di carica-immagine associato ai nuclei ed agli elettroni del sistema quasi-molecolare.

L'Hamiltoniano dipende parametricamente dalle posizioni \mathbf{R}_a ed \mathbf{R}_b delle due particelle, riferite ad un sistema di coordinate che ha origine sulla superficie del metallo. La dipen-

denza temporale deriva dalle traiettorie di tipo classico che le due particelle seguono fuori dalla superficie, secondo le leggi orarie $\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_a(t)$ ed $\mathbf{R}_b = \mathbf{R}_b(t)$. Pertanto si ha $\hat{h}(t) = \hat{h}[\mathbf{R}_a(t), \mathbf{R}_b(t)]$. In tutta la tesi useremo le *unità di misura atomiche* (au), salvo diversa specificazione.

2.1.1 L'operatore di campo e la seconda quantizzazione.

Il passaggio dalla prima alla *seconda quantizzazione* può essere effettuato in modo semplice attraverso l'introduzione dell'*operatore di campo* $\Psi(\mathbf{r}, t)$ per un sistema a molti elettroni. Esso obbedisce alle regole di commutazione canoniche per un operatore fermionico, ossia:

$$[\Psi(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = \Psi(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{r}') + \Psi^\dagger(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.5a)$$

$$[\Psi(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r}')]_+ = [\Psi^\dagger(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = 0, \quad (2.5b)$$

valide ad ogni generico istante di tempo t fissato. In generale, operatori di campo calcolati ad istanti differenti non commutano tra di loro:

$$[\Psi(\mathbf{r}, t_1), \Psi(\mathbf{r}, t_2)]_+ \neq 0, \quad [\Psi^\dagger(\mathbf{r}, t_1), \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t_2)]_+ \neq 0. \quad (2.6)$$

Introduciamo anche un operatore di campo in forma di *ket* $|\Psi(t)\rangle$, il quale soddisfa la proprietà che la sua proiezione su un generico *bra* di particella singola $\langle\alpha|$ fornisce l'*operatore di annichilazione* o *operatore di distruzione* $c_\alpha(t)$ per un fermione nello stato $|\alpha\rangle$ e cioè:

$$\langle\alpha|\Psi(t)\rangle = c_\alpha(t), \quad \langle\Psi^\dagger(t)|\alpha\rangle = c_\alpha^\dagger(t); \quad \langle\mathbf{r}|\Psi(t)\rangle = \Psi(\mathbf{r}, t), \quad \langle\Psi^\dagger(t)|\mathbf{r}\rangle = \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t), \quad (2.7)$$

dove $c_\alpha^\dagger(t)$ indica il corrispondente *operatore di creazione*. Naturalmente, ogni insieme di operatori fermionici $\{c_\alpha(t), c_\alpha^\dagger(t)\}$ soddisfa le (2.5), quindi avremo:

$$\left[c_\alpha(t), c_\beta^\dagger(t) \right]_+ = \delta_{\alpha\beta}, \quad \left[c_\alpha(t), c_\beta(t) \right]_+ = \left[c_\alpha^\dagger(t), c_\beta^\dagger(t) \right]_+ = 0. \quad (2.8)$$

L'Hamiltoniano di seconda quantizzazione di un sistema può essere visto come un “valor medio” del corrispondente operatore di prima quantizzazione, e cioè [52]:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) &= \langle \Psi^\dagger(t) | \hat{h}(\mathbf{r}, t) | \Psi(t) \rangle \\
 &= -\frac{1}{2} \int d^3r \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}', t) \\
 &\quad + \int d^3r \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \langle \mathbf{r} | \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \mathbf{r}' \rangle \Psi(\mathbf{r}', t). \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

L'operatore di campo può essere sempre espresso attraverso una base ortonormale di stati di particella singola $\{|\alpha\rangle\}$, nella forma:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \Psi(t) \rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle c_{\alpha}(t), \quad (2.10)$$

in tal modo, l'Hamiltoniano (2.9) diventa:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha\alpha'} \langle \alpha | \hat{h}(\mathbf{r}, t) | \alpha' \rangle c_{\alpha}^{\dagger}(t) c_{\alpha'}(t). \quad (2.11)$$

In base a tutto ciò, per poter esprimere l'Hamiltoniano (2.1) in seconda quantizzazione, abbiamo bisogno di una base ortonormale completa di stati (SONC). Alla costruzione di tale base sono dedicate le sezioni successive, nelle quali esamineremo anche i potenziali che compaiono nella (2.2).

2.1.2 Il potenziale di superficie.

La superficie del metallo ha un ruolo essenziale nella descrizione dei fenomeni di scambio-carica nell'interazione ione-solido, così come nello studio di altri processi quali la diffrazione di elettroni a bassa energia o LEED (*low energy electron diffraction fine-structure*), la fotoemissione, i processi di adsorbimento e desorbimento, la catalisi. La periodicità tridimensionale del reticolo cristallino viene rotta in corrispondenza della superficie, questo implica che la struttura elettronica risulta fortemente modificata rispetto a quella che si ha all'interno del solido (*bulk*). Tuttavia viene conservata la periodicità parallela alla superficie e quindi possiamo limitarci a considerare le variazioni del potenziale nella direzione ortogonale alla superficie stessa.

Nell'interazione elettrone-superficie, particolarmente importante è la regione in corrispondenza della transizione con il vuoto, definita generalmente *barriera di potenziale*. Consideriamo una superficie metallica ideale che in un sistema di riferimento occupa la porzione di spazio con $z \leq 0$. E' noto dall'elettrostatica classica, che un elettrone posto ad una distanza z da essa, è attratto dalla sua *carica-immagine* con un potenziale del tipo $-1/4z$. Tuttavia questa forma è divergente in corrispondenza della superficie. Il primo approccio di tipo quantistico a tale problema lo si deve a Bardeen [46]. Usando il modello del Jellium (§1.2.3), egli ha dimostrato come solo per grandi distanze ($z \rightarrow \infty$) l'interazione elettrone-superficie possa essere descritta con il potenziale classico di carica-immagine, ma quando l'elettrone si avvicina alla superficie vi sono grandi deviazioni da tale andamento. Le correzioni da apportare possono essere confrontabili con il termine stesso di immagine; inoltre il potenziale tende ad un valore costante all'interno del solido. Calcoli più accurati sono stati fatti successivamente da Lang e Khon [47], sempre sul modello del Jellium. Considerando la risposta della superficie ad un campo elettrico esterno, essi hanno trovato che, lontano dalla superficie, il potenziale continua ad avere la forma classica di tipo immagine, ma il piano di riferimento non coincide più con la superficie, bensì risulta spostato verso l'esterno, ovvero:

$$v_s(z) = -\frac{1}{4(z - z_{\text{IM}})}, \quad z \gg 1 \text{ au.} \quad (2.12)$$

La distanza z_{IM} , dell'ordine di 1 – 3 au rispetto alla superficie, indica la posizione del *piano immagine*, definito come un piano ideale posto in corrispondenza del centro di massa delle cariche indotte sulla superficie stessa. Altri autori [48], usando metodi di calcolo differenti, hanno sostanzialmente ritrovato questi risultati, ottenendo però dei valori più piccoli per z_{IM} .

Partendo da queste considerazioni, una forma base per il potenziale di superficie si può ottenere combinando un potenziale costante all'interno del solido, con un termine di immagine lontano dalla superficie, cioè [13, 15]:

$$v_s^0(z) = -\varepsilon_0 \Theta(z_{\text{IM}}^0 - z) - \frac{1}{4z} \Theta(z - z_{\text{IM}}^0), \quad (2.13)$$

dove ε_0 è uguale alla somma della funzione lavoro ϕ della superficie e dell'energia di

Fermi ε_F . La posizione del piano immagine è fissata in $z_{\text{IM}}^0 = 1/4\varepsilon_0$, dalla condizione di continuità in $z = z_{\text{IM}}$ per il potenziale v_s^0 . Con $\Theta(x - x_0)$ indichiamo la *funzione gradino* di Heaviside.

Un potenziale superficiale più accurato, che interpola i due andamenti asintotici della (2.13) è quello proposto da Jennings, Jones e Weinert [35]. Usando la *density-functional theory* in combinazione con la tecnica di calcolo *full-potential linearized augmented-plane-wave* (FLAPW), essi hanno determinato il potenziale superficiale efficace per diversi metalli, quali *Al*, *Ni*, *Cu*, *Ag* e *W*, mediandolo per diverse simmetrie superficiali. Successivamente hanno adattato tali risultati alle misure sperimentali effettuate con tecniche di fotoemissione e LEED, giungendo alla seguente forma analitica:

$$v_s(z) = -\frac{\varepsilon_0}{Ae^{B(z-z_{\text{IM}})} + 1}\Theta(z_{\text{IM}} - z) - \frac{1 - e^{-\lambda(z-z_{\text{IM}})}}{4(z - z_{\text{IM}})}\Theta(z - z_{\text{IM}}), \quad (2.14)$$

nella quale i valori di $A = -1 + 4\varepsilon_0/\lambda$ e $B = 2\varepsilon_0/A$, si ottengono imponendo le condizioni di continuità e derivabilità in $z = z_{\text{IM}}$. I valori dei parametri λ , z_{IM} , ε_0 sono riportati nella tabella 2.1. In questo potenziale, il passaggio verso i due andamenti asintotici della (2.13) avviene con una funzione esponenziale, in particolare al valore di λ è legato lo spegnimento del potenziale fuori dal piano immagine.

Superficie	z_{IM}	λ	ε_0
<i>Al</i> (001)	2.95	1.00	0.540
<i>Ni</i> (001)	2.30	0.90	0.525
<i>Cu</i> (001)	2.35	1.05	0.425
<i>Cu</i> (110)	2.4	0.9	0.425
<i>Cu</i> (111)	2.60	1.10	0.45
<i>Ag</i> (110)	2.35	0.97	0.505
<i>W</i> (001)	2.90	0.90	0.500
<i>W</i> (001)	3.10	0.90	0.525

Tabella 2.1: Valori empirici dei parametri z_{IM} , λ e ε_0 , determinati nella ref. [35]; la posizione del piano immagine è riferita alla superficie; i valori sono espressi in au.

Un ulteriore miglioramento nella trattazione dell'interazione elettrone-superficie si è avuto con il potenziale ottenuto da Chulkov, Silkin ed Echenique [39]. Partendo dalla (2.14),

la parte relativa al potenziale di bulk è stata corretta per tener conto delle oscillazioni periodiche dovute alla struttura reticolare del metallo, ponendo:

$$v_s(z) = A_{10} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi z}{a_s}\right), \quad z < 0, \quad (2.15a)$$

dove: $A_{10} = -\varepsilon_0$ è l'energia del fondo della banda di conduzione all'interno del solido; a_s è la separazione tra due piani cristallini, relativa alla particolare simmetria della superficie; A_1 indica la larghezza della gap (§1.2.3), sempre in relazione alla simmetria della superficie. La regione della barriera superficiale, grossomodo compresa tra la superficie ed il piano immagine, è descritta attraverso due funzioni; la prima è di tipo oscillante:

$$v_s(z) = A_{20} + A_2 \cos(\beta z), \quad 0 \leq z < z_1, \quad (2.15b)$$

in cui: A_{20} è l'energia del fondo della banda di conduzione alla superficie, mentre A_2 e β determinano, rispettivamente, le energie degli stati di superficie e degli stati immagine. Invece, z_1 è un punto posto all'interno della barriera superficiale, dopo il quale il potenziale assume la forma seguente:

$$v_s(z) = A_3 e^{-\alpha(z-z_1)}, \quad z_1 \leq z < z_{\text{IM}}, \quad (2.15c)$$

che raccorda il potenziale di bulk e quello della barriera superficiale, con la componente relativa al vuoto del potenziale di Jennings:

$$v_s(z) = \frac{e^{-\lambda(z-z_{\text{IM}})} - 1}{4(z - z_{\text{IM}})}, \quad z \geq z_{\text{IM}}. \quad (2.15d)$$

Il potenziale così ottenuto contiene dieci parametri: A_{10} , A_1 , A_{20} , A_2 , β , A_3 , α , λ , z_1 e z_{IM} . Quattro di essi: A_{10} , A_1 , A_2 e β , sono ricavati dall'adattamento alle misure sperimentali, mentre gli altri si ottengono attraverso le condizioni di continuità e derivabilità; in particolare si ottiene $z_1 = 5\pi/(4\beta)$. Come ribadito più volte, la caratteristica principale di questo potenziale è quella di tener conto di un intervallo di energie proibite ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$) all'interno dello spettro energetico della banda di conduzione, dove gli stati di bulk sono assenti; tale intervallo è chiamato *gap di banda proiettata* (*projected band gap*). Inoltre, il potenziale (2.15) genera particolari stati elettronici localizzati, che sono gli *stati in-*

diagonalizzano l'Hamiltoniano di particella singola:

$$\hat{h}_s = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}_s, \quad (2.16)$$

nel quale \hat{v}_s è l'operatore associato al potenziale definito dalle (2.15). Per calcolarli bisogna risolvere l'equazione di Schrödinger $\hat{h}_s |\mathbf{k}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle$, i cui autovalori $\{\varepsilon_{\mathbf{k}}\}$ costituiscono lo spettro della banda. Poichè il potenziale è a simmetria cilindrica rispetto alla superficie (o, equivalentemente, data l'invarianza traslazionale della superficie), la componente parallela alla superficie della funzione d'onda elettronica sarà un'onda piana e quindi possiamo fattorizzare ogni autofunzione $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$ come [15]:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{r}_{\parallel} \cdot \mathbf{k}_{\parallel}}}{L} \psi_{k_{\perp}}(z), \quad (2.17)$$

dove L indica lo spessore della porzione di solido considerata, $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_{\parallel}, k_{\perp})$ è il vettore d'onda dell'elettrone e $\psi_{k_{\perp}}(z)$ soddisfa l'equazione agli autovalori:

$$\left[-\frac{\partial_z^2}{2} + v_s(z) \right] \psi_{k_{\perp}}(z) = \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{\mathbf{k}_{\parallel}^2}{2} \right) \psi_{k_{\perp}}(z). \quad (2.18)$$

La quantizzazione del vettore d'onda discende dalle condizioni di periodicità al contorno di Born - von Karman, in base alle quali si ha: $\mathbf{k} = 2\pi \mathbf{n}/L$, con $\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3$; dunque, l'energia di ciascuno stato sarà: $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_z + \mathbf{k}_{\parallel}^2/2$. Ad ogni scelta di L corrisponde una diversa discretizzazione dello spettro della banda $\{\varepsilon_{\mathbf{k}}\}$ ed un differente numero di autostati $\{|\mathbf{k}\rangle\}$.

Se al posto del potenziale di Chulkov consideriamo quello a gradino (2.13), ciascuna autofunzione dell'eq. (2.18), che indichiamo con $\psi_{k_{\perp}}^0(z)$, sarà costituita dalla sovrapposizione tra un'onda incidente, proporzionale ad $e^{ik_{\perp}z}$ che si propaga dal bulk verso la superficie, da un'onda riflessa, proporzionale ad $e^{-ik_{\perp}z}$ che si propaga dalla superficie verso l'interno, e da un'onda trasmessa attraverso la barriera superficiale, proporzionale ad $e^{-\lambda_{\perp}z}$ e che decade nel vuoto secondo la costante $\lambda_{\perp} = \sqrt{-k_{\perp}^2 + 2\varepsilon_0}$. Allora, per determinare gli autostati della banda di conduzione, possiamo risolvere numericamente l'eq. (2.18), con le condizioni al contorno $\psi_{k_{\perp}}(-L) = \psi_{k_{\perp}}^0(-L)$ e $\psi_{k_{\perp}}(z \rightarrow \infty) \approx e^{-\lambda_{\perp}z}$, e con l'autoenergia di ciascuno stato pari a $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -\lambda_{\perp}^2/2 + \mathbf{k}_{\parallel}^2/2$.

Superf.	A_{10} (eV)	A_1 (eV)	A_2 (eV)	β (au)	ε_1 (eV)	ε_2 (eV)	z_{IM} (au)	ϕ (eV)*
<i>Cu</i> (100)	-11.48	6.10	3.782	2.539	-3.02	3.08	2.27	4.62
<i>Ag</i> (100)	-9.300	5.04	3.8808	2.4222	-2.83	2.21	1.62	4.43
<i>Au</i> (100)	-10.810	4.20	6.0690	3.3626	-3.87	0.33	2.06	5.47
<i>Al</i> (111)	-15.70	0.30	1.95	5.73	-8.89	-8.64	3.49	4.24

Tabella 2.2: Parametri del potenziale di Chulkov [39] per *Al*(111), *Au*(100), *Ag*(100) e *Cu*(100). Le energie sono misurate a partire dal livello di vuoto, mentre il valore di z_{IM} è riferito alla superficie. I valori della funzione lavoro sono ricavati da [10].

Con questo procedimento, abbiamo calcolato gli stati della banda di conduzione per il Rame, l'Argento e l'Oro. In particolare sono state considerate le superfici *Cu*(100), *Ag*(100) ed *Au*(100), i cui parametri caratteristici sono riportati nella tabella 2.2.

Dalla figura 2.1 è possibile notare come le bande di conduzione di *Ag*(100) ed *Au*(100) abbiano una gap abbastanza larga, che si estende oltre il livello di vuoto; la stessa cosa si verifica nel *Cu*(100). Per costruire gli stati della banda, abbiamo fissato L in modo tale che la spaziatura energetica tra due stati consecutivi, per $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$, fosse minore di ~ 0.025 eV nel caso dell'Oro e dell'Argento, e minore di ~ 0.07 eV per il Rame. In questo modo abbiamo selezionato ~ 500 vettori d'onda k_{\perp} per riprodurre lo spettro energetico al di sotto della gap. Le funzioni d'onda $\psi_{k_{\perp}}(z)$ per un elettrone che si trova al livello di Fermi, con $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$, sono mostrate nella figura 2.2.

2.1.4 Il potenziale atomico.

La scelta per il modello di potenziale atomico dipende dal tipo di fenomeno che vogliamo descrivere. Nel caso della ionizzazione positiva, il livello atomico è specificato da un orbitale di valenza e da un'energia di ionizzazione istantanea. Questo vale anche nel caso della neutralizzazione di uno ione positivo in seguito allo scattering. Viceversa, nel caso della ionizzazione negativa dovremo considerare uno stato di affinità ed un'energia di affinità istantanea.

Nella ionizzazione positiva, si considera il sistema formato da un atomo di Z elettroni, nel quale l'elettrone più esterno interagisce con il campo Coulombiano efficace determinato

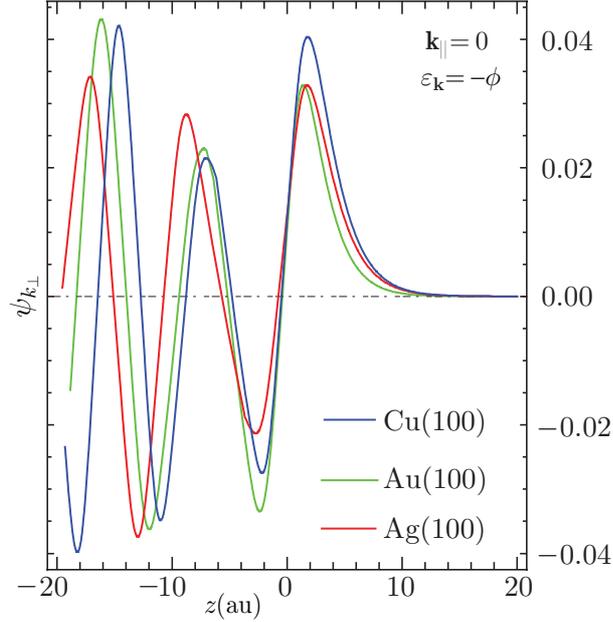


Figura 2.2: Funzioni d'onda normalizzate $\psi_{k_\perp}(z)$, per un elettrone all'energia di Fermi del $\text{Cu}(100)$, $\text{Ag}(100)$ e $\text{Au}(111)$ con $k_\perp = k_F$ e $\mathbf{k}_\parallel = 0$.

dalla carica del nucleo e dai rimanenti $\mathcal{Z} - 1$ elettroni (*modello a particelle indipendenti*). Il corrispondente potenziale può essere espresso in *forma locale*, come:

$$v_A(r) = \langle \mathbf{r} | \hat{v}_A[\mathbf{R} = \mathbf{0}] | \mathbf{r}' \rangle = -\frac{(\mathcal{Z} - 1)\sigma(r) + 1}{r}. \quad (2.19)$$

Tale relazione rappresenta un potenziale centrato sulla posizione occupata dallo ione, originato da una carica efficace $Q_{\text{EFF}}(r) = (\mathcal{Z} - 1)\sigma(r) + 1$. La funzione $\sigma(r)$ tiene conto dell'effetto di schermo che gli elettroni inattivi esercitano sulla carica del nucleo. Questa forma di potenziale risulta particolarmente indicata per i metalli alcalini, caratterizzati da un solo elettrone di valenza nella *sub-shell* più esterna, per i quali si può usare una funzione di schermo del tipo $\sigma(r) = \sigma_0 e^{-\mu_0 r}$. Green, Sellin e Zachor [49] hanno proposto invece la seguente forma per la funzione di schermo:

$$\sigma(r) = \frac{1}{\alpha d (\mathcal{Z} - 1)^\nu (e^{r/d} - 1) + 1}, \quad (2.20)$$

dipendente dai parametri: α , ν e d , caratteristici dello stato quantico dell'elettrone. Se guardiamo il comportamento asintotico della (2.20), possiamo notare che quando l'elettrone è vicino al nucleo ($r \rightarrow 0$), essa tende ad uno ed il potenziale (2.19) si riduce a

quello Coulombiano puro $-\mathcal{Z}/r$ dell'intera carica del nucleo. D'altro canto, se l'elettrone si trova a grande distanza dal nucleo ($r \rightarrow \infty$), la funzione $\sigma(r)$ tende a zero e la carica del nucleo, schermata dagli altri $\mathcal{Z} - 1$ elettroni, si riduce ad una singola carica positiva.

Utilizzando il metodo di Hartree-Fock per il calcolo delle energie e confrontandole con i valori sperimentali, i parametri della (2.19) sono stati determinati e tabulati. Per molti elementi della tavola periodica si è visto che ν ed α possono essere fissati, rispettivamente, ai valori 0.4 ed 1.05, così la funzione di schermo dipende dal solo parametro d .

Z	Simb.	$I_a(\text{eV})$	$I'_a(\text{eV})$	α	α'	$d(\text{au})$	$d'(\text{au})$
3	<i>Li</i>	5.3917	5.0775	1.05	1.05	0.563	0.563
11	<i>Na</i>	5.1391	5.13779	1.05	1.03	0.561	0.495
18	<i>Ar</i>	15.7596	15.3062	1.05	1.03	0.862	0.848
29	<i>Cu</i>	7.7264	7.75411	1.05	1.05	0.606	0.645

Tabella 2.3: Valori dei parametri utilizzati nella soluzione della (2.27) ricavati da [49] per alcuni metalli e per l'Argon. I'_a , α' e d' indicano i valori teorici da noi determinati, mentre i valori sperimentali di I_a sono ricavati dal sito NIST [www.nist.gov].

Il modello più semplice per descrivere uno ione negativo è quello di considerare un elettrone debolmente legato ad un atomo neutro attraverso un'interazione di tipo dipolare. Secondo il *metodo del potenziale separabile*, questa interazione può essere rappresentata attraverso un operatore della forma [50, 51]:

$$\hat{v}_A[\mathbf{R} = \mathbf{0}] = \eta |\phi\rangle \langle \phi|, \quad (2.21)$$

dove $|\phi\rangle$ è uno stato normalizzato legato allo stato atomico di affinità. Con questo metodo si ottiene una funzione d'onda valida anche nella regione interna dell'atomo. Esso è particolarmente adatto per calcolare stati di ioni negativi con momento angolare nullo, quali H^- ed Li^- .

Per calcolare lo stato atomico localizzato, legato alla particella emessa dalla superficie (sputtering) o a quella incidente (scattering), nella posizione \mathbf{R} , bisogna risolvere

l'equazione di Schrödinger agli autovalori:

$$\hat{h}_A [\mathbf{R}] |a(\mathbf{R})\rangle = \varepsilon_a^0 |a(\mathbf{R})\rangle, \quad (2.22)$$

nella quale ε_a^0 è l'energia dello stato atomico imperturbato, che coincide con il potenziale di ionizzazione $-I_a$ (ionizzazione positiva/neutralizzazione), oppure con l'energia di affinità $-A_a$ (ionizzazione negativa). $|a\rangle$ è lo stato atomico centrato sullo ione; mentre la funzione d'onda per uno ione nella posizione \mathbf{R} , rispetto al sistema di riferimento solidale con la superficie, sarà $\langle \mathbf{r} | a(\mathbf{R}) \rangle = \langle \mathbf{r} - \mathbf{R} | a \rangle$. Infine, \hat{h}_A è l'Hamiltoniano atomico:

$$\hat{h}_A [\mathbf{R}] = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}_A [\mathbf{R}], \quad (2.23)$$

nel quale \hat{v}_A può essere il potenziale (2.19), oppure quello (2.21), secondo lo stato che vogliamo determinare.

2.1.5 Stato di valenza di uno ione positivo.

Poichè il potenziale (2.19) è a simmetria sferica, la funzione d'onda dello stato di valenza può essere così fattorizzata:

$$\langle \mathbf{r} | a \rangle = R_a(r) Y_{l_a}^{m_a}(\Omega), \quad (2.24)$$

dove $\langle \Omega | l_a m_a \rangle = Y_{l_a}^{m_a}(\Omega)$ è la funzione armonica sferica relativa ai numeri quantici (l_a, m_a) , che rappresenta la parte angolare della funzione d'onda; $R_a(r)$ è, invece, la funzione radiale che vogliamo determinare e che soddisfa l'equazione di Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l_a(l_a+1)}{2r^2} + v_A(r) \right] R_a(r) = -I_a R_a(r). \quad (2.25)$$

Affinchè la funzione d'onda abbia il corretto andamento asintotico, assumiamo per la funzione radiale la seguente forma:

$$R_a(r) = \frac{f_a(r) e^{-\lambda_a r}}{r \sqrt{\langle l_a m_a | l_a m_a \rangle}}, \quad (2.26)$$

nella quale il decadimento esponenziale della funzione è legato all'energia di ionizzazione dello stato attraverso $\lambda_a = \sqrt{2I_a}$. Sostituendo la (2.26) nell'equazione (2.25), l'equazione di Schrödinger assume la seguente forma:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - 2\lambda_a \frac{d}{dr} - \left[\frac{l_a(l_a + 1)}{r^2} + 2v_A(r) \right] \right\} R_a(r) = 0. \quad (2.27)$$

Abbiamo risolto numericamente l'equazione precedente nel caso del Sodio, del Rame e dell'Argon, con la condizione iniziale che in prossimità del nucleo ($r \rightarrow 0$) la soluzione coincidesse con la corrispondente funzione radiale analitica $R_{Na(3s)}^0(r)$, $R_{Cu(4s)}^0(r)$ ed $R_{Ar(3p)}^0(r)$, relativa ai potenziali Coulombiani puri $-\mathcal{Z}_{Na}/r$, $-\mathcal{Z}_{Cu}/r$ e $-\mathcal{Z}_{Ar}/r$, e con le rispettive energie $-I_{Na}$, $-I_{Cu}$ e $-I_{Ar}$ fissate ai valori sperimentali. Tenendo fisso il valore $\nu = 0.4$, sono stati ottimizzati i parametri α e d del potenziale (2.19) in modo da rendere stabile (cioè non divergente) la soluzione dell'equazione (2.27) nell'intervallo $10^{-5} - 20 \text{ \AA}$., ritenuto sufficientemente grande rispetto alle scale atomiche. Successivamente, abbiamo continuato analiticamente le funzioni ottenute interpolando le code con gli esponenziali $e^{-r\sqrt{2I'_{Na}}}$, $e^{-r\sqrt{2I'_{Cu}}}$ ed $e^{-r\sqrt{2I'_{Ar}}}$, dove I'_{Na} , I'_{Cu} e I'_{Ar} indicano le energie di ionizzazione teoriche associate agli stati da noi calcolati. Tutti i parametri calcolati sono riportati nella tabella 2.3. Nella figura [?] sono mostrate le densità di probabilità radiale $p(r) = 4\pi r^2 |R(r)|^2$ per lo stato di valenza del Sodio, del Rame e dell'Argon, ottenute risolvendo numericamente l'equazione (2.27) con i parametri 2.3. Nel caso dell'Argon, per confronto, abbiamo riportato la densità di probabilità radiale analitica per uno stato idrogenoide $3p$, relativo al potenziale Coulombiano schermato $-3.22874/r$ e corrispondente all'autoenergia $-I_{Ar}$.

2.1.6 Stato di affinità di uno ione negativo.

Lo stato atomico di affinità può essere determinato analiticamente seguendo il procedimento usato da Nordlander [50] per il calcolo delle funzioni d'onda di diversi ioni negativi, quali: H^- , Na^- ed O^- . Sostituendo l'operatore potenziale (2.21) all'interno della (2.22), si ottiene la seguente equazione agli autovalori:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + \eta |\phi\rangle \langle \phi| \right) |a\rangle = -A_a |a\rangle, \quad (2.28)$$

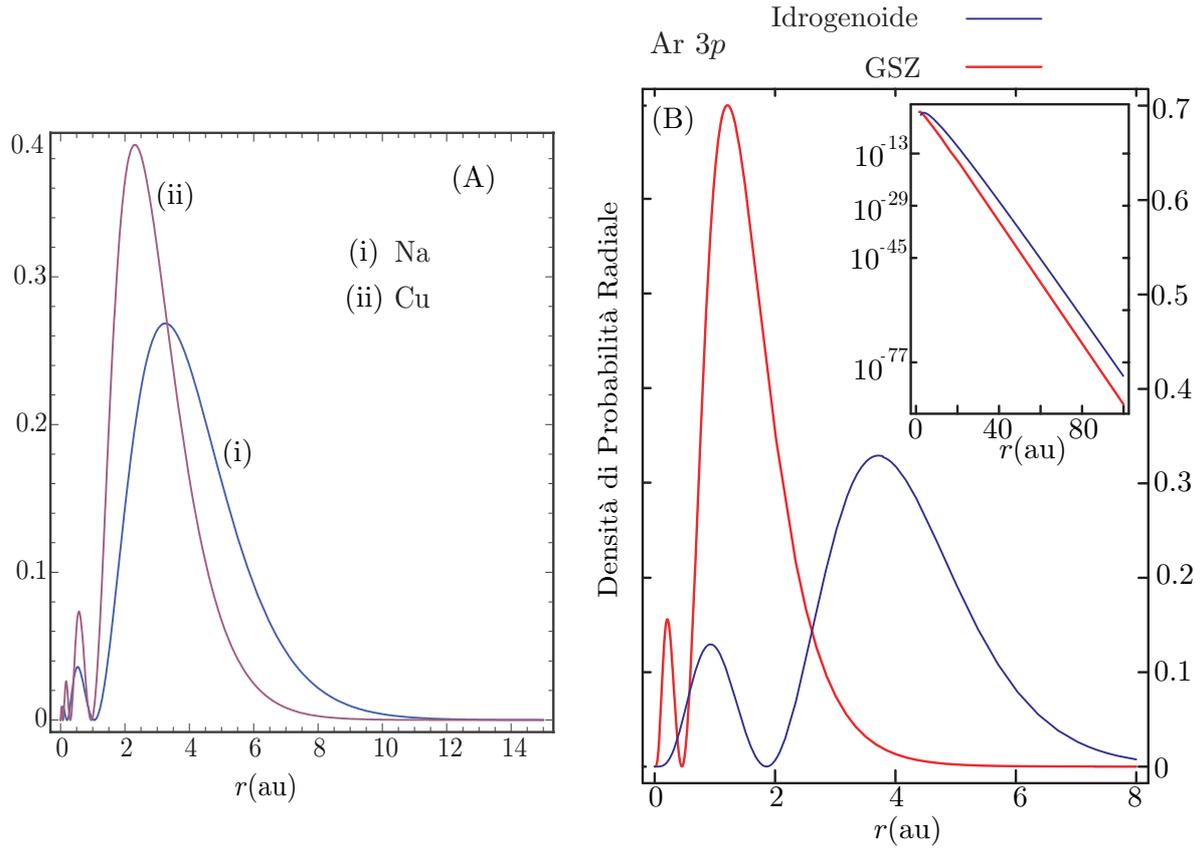


Figura 2.3: (A) Densità di probabilità radiale $p_a(r)$ per gli stati di valenza degli atomi di (i) Na e (ii) Cu , ottenuti attraverso la (2.27) usando i parametri della tabella 2.3. (B) Densità di probabilità radiale per lo stato $3p$ dell'Argon confrontata con la corrispondente curva analitica relativa ad uno stato di tipo idrogenoide.

dalla quale si possono ricavare le espressioni formali per lo stato $|\phi\rangle$ che compare nell'operatore potenziale:

$$|\phi\rangle = \frac{(-\hat{p}^2 - 2A_a)}{2\eta \langle \phi|a\rangle} |a\rangle, \quad (2.29)$$

e la costante η :

$$\eta = \frac{\langle \phi|(-\hat{p}^2 - 2A_a)|a\rangle}{2 \langle \phi|a\rangle}. \quad (2.30)$$

Molte proprietà fisiche degli ioni negativi, ad esempio la polarizzabilità o la probabilità di scambio-carica nelle collisioni tra ioni ed atomi, dipendono dal comportamento asintotico

della funzione d'onda, che per uno ione negativo è del tipo:

$$\langle \mathbf{r} | a \rangle = \psi_a(\mathbf{r}) \rightarrow \sqrt{2\lambda_a} B_a \frac{e^{-\lambda_a r}}{r} Y_{l_a}^{m_a}(\Omega), \quad (2.31)$$

nella quale $\lambda_a = \sqrt{2A_a}$, $Y_{l_a}^{m_a}(\Omega)$ è la funzione armonica sferica relativa allo stato quantico specificato da l_a ed m_a , mentre i valori del parametro B_a sono tabulati per diversi ioni. Invece la forma analitica completa della funzione d'onda per stati di affinità con simmetria di tipo s , quali Ag^- ed Au^- , è la seguente:

$$\psi_a(\mathbf{r}) = B_a \sqrt{2\lambda_a} \frac{e^{-\lambda_a r} - e^{-\mu_a r}}{r} Y_0^0(\Omega), \quad (2.32)$$

nella quale il parametro $\mu_a > \lambda_a$, viene univocamente determinato dalla condizione di normalizzazione per la $\psi_a(\mathbf{r})$, cioè:

$$\mu_a = \frac{\lambda_a B_a^2 + 0.5\lambda_a}{B_a^2 - 1} + \sqrt{\frac{(\lambda_a B_a^2 + 0.5\lambda_a)^2}{(B_a^2 - 1)^2} - \frac{B_a^2 \lambda_a^2}{B_a^2 - 1}}. \quad (2.33)$$

Conoscendo la funzione d'onda $\psi_a(\mathbf{r})$, dall'equazione (2.29) si ricava:

$$\langle \mathbf{r} | \phi \rangle = \sqrt{\frac{\mu_a}{2\pi}} \frac{e^{-\mu_a r}}{r}, \quad (2.34)$$

mentre dall'equazione (2.31) si ottiene la forma esplicita della costante η , cioè:

$$\eta = -\frac{1}{2}(\lambda_a + \mu_a)^2. \quad (2.35)$$

Infine, l'espressione dell'operatore potenziale (2.21) per uno ione negativo che si trova nella posizione \mathbf{R} sarà:

$$\hat{v}_\lambda[\mathbf{R}] = -\frac{(\lambda_a + \mu_a)^2}{2} |\phi(\mathbf{R})\rangle \langle \phi(\mathbf{R})|. \quad (2.36)$$

I parametri B_a , λ_a e μ_a per alcuni ioni sono riportati nella tabella 2.4. Nella figura [?] abbiamo riportato i grafici delle densità di probabilità radiale per gli stati elettronici di affinità del Rame, Argento ed Oro, calcolate risolvendo numericamente l'equazione (2.28) con i parametri 2.4.

Ione	B_a (au)	λ_a (au)	μ_a (au)	A_a (eV)
H^-	1.67	0.236	0.752	0.7577
Li^-	1.90	0.212	0.556	0.6114
Cu^-	2.93	0.301	0.526	1.2327
Ag^-	3.79	0.309	0.469	1.2991
Au^-	3.94	0.412	0.613	2.3095

Tabella 2.4: Valori dei parametri B_a , λ_a e μ_a ricavati da [50] e [33].

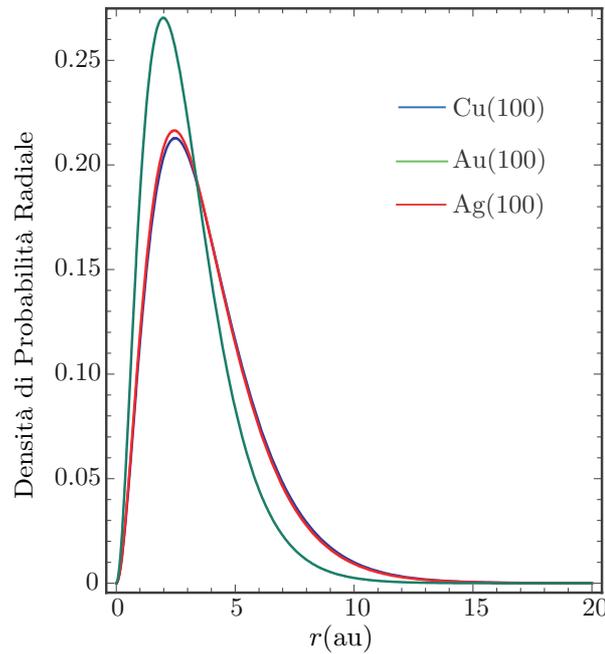


Figura 2.4: (A) Densità di probabilità radiale $p_a(r)$ per gli stati di affinità degli atomi di Cu , Ag ed Au ottenuti attraverso la (2.32) usando i parametri della tabella 2.4.

2.1.7 Il potenziale di carica-immagine.

Ciascun operatore $\Delta \hat{v}_A^S[\mathbf{R}_{a(b)}]$ nell'equazione (2.4) rappresenta l'effetto della variazione della densità di carica elettronica superficiale, dovuta all'interazione ione-superficie. Spesso i processi risonanti di scambio-carica diventano energeticamente possibili perchè il potenziale di carica-immagine produce uno shift nel livello energetico della particella emessa, quando essa si trova in prossimità della superficie. Generalmente, lo shift dovuto al potenziale immagine abbassa il livello energetico dello stato di affinità degli ioni negativi, mentre innalza l'energia dello stato di valenza nel caso degli ioni positivi. Un'altra caratteristica legata al potenziale immagine è quella di attrarre lo ione verso la

superficie, aumentando la probabilità che esso venga adsorbito. Tuttavia, risulta ancora difficile dare una forma analitica al potenziale immagine quando lo ione si trova ad una distanza $\lesssim 5 \text{ \AA}$ dalla superficie [14, 15].

Riferendoci al sistema di coordinate tracciato nella figura 2.5, con origine posta sulla superficie del solido, la posizione $\mathbf{R} = \mathbf{R}_{a(b)}$ dello ione sarà indicata dal vettore:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{\parallel} + Z\mathbf{u}_z, \quad (2.37)$$

in cui \mathbf{R}_{\parallel} rappresenta la componente parallela alla superficie, Z la distanza ione-superficie ed \mathbf{u}_z è il versore normale alla superficie. Nella regione $\gtrsim 5 \text{ \AA}$, la sovrapposizione tra

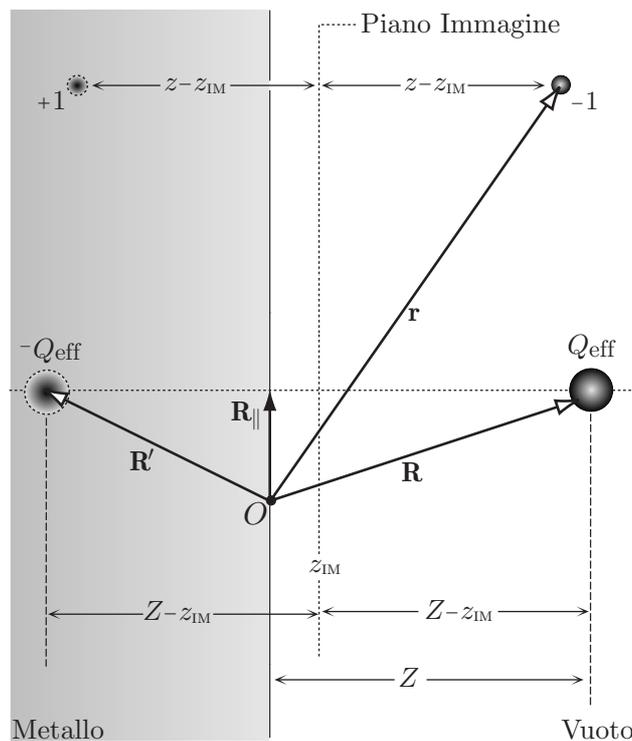


Figura 2.5: Sistema di coordinate per uno ione di carica Q_{eff} , posto vicino ad una superficie metallica. Anche la corrispondente carica immagine è indicata.

lo stato atomico ed il continuo della banda di conduzione è piccola, quindi il potenziale visto dall'elettrone sarà quello classico di carica-immagine originato dal nucleo e da tutti gli elettroni inattivi di ciascun atomo. Pertanto, nel caso della ionizzazione positiva, esso

sarà:

$$\begin{aligned}
 \Delta v_{\text{QM}}^{\text{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) &= \langle \mathbf{r} | (\Delta \hat{v}_{\text{A}}^{\text{S}}[\mathbf{R}_a] + \Delta \hat{v}_{\text{A}}^{\text{S}}[\mathbf{R}_b]) | \mathbf{r} \rangle \\
 &= -v_{\text{A}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_a) - v_{\text{A}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_b) \\
 &= \frac{Q_{\text{EFF}}(r, \mathbf{R}_a, z_{\text{IM}})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}'_a|} + \frac{Q_{\text{EFF}}(r, \mathbf{R}_b, z_{\text{IM}})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}'_b|}, \quad (2.38)
 \end{aligned}$$

dove:

$$\mathbf{R}'_{a(b)} = \mathbf{R}_{a(b)\parallel} - (Z_{a(b)} - 2z_{\text{IM}})\mathbf{u}_z, \quad (2.39)$$

rappresenta il vettore posizione della carica-immagine ionica, e nel quale la carica efficace è data da:

$$-Q_{\text{EFF}}(r, \mathbf{R}_{a(b)}, z_{\text{IM}}) = (Z - 1)\sigma(|\mathbf{r} - \mathbf{R}'_{a(b)}|) + 1. \quad (2.40)$$

Con analoghe considerazioni, per la ionizzazione negativa si avrà:

$$\begin{aligned}
 \Delta \hat{v}_{\text{QM}}^{\text{S}}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] &= \Delta \hat{v}_{\text{A}}^{\text{S}}[\mathbf{R}_a] + \Delta \hat{v}_{\text{A}}^{\text{S}}[\mathbf{R}_b] \\
 &= \frac{1}{2}(\lambda_a + \mu_a)^2 \{ |\phi(\mathbf{R}'_a)\rangle \langle \phi(\mathbf{R}'_a)| + |\phi(\mathbf{R}'_b)\rangle \langle \phi(\mathbf{R}'_b)| \}, \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

in cui:

$$\langle \mathbf{r} | \phi(\mathbf{R}'_{a(b)}) \rangle = \langle \mathbf{r} - \mathbf{R}'_{a(b)} | \phi \rangle. \quad (2.42)$$

A grandi distanze dalla superficie, abbiamo interpolato la funzione potenziale $\Delta v_{\text{A}}^{\text{S}}[\mathbf{R}]$ con una funzione esponenziale decrescente del tipo $Aze^{-B(z-z_{\text{IM}})^2}$. Per piccole distanze dalla superficie ed, in particolare, nella regione compresa tra la superficie ed il piano immagine, $\Delta \hat{v}_{\text{A}}^{\text{S}}[\mathbf{R}]$ sembra tendere ad un valore costante [14], fino ad annullarsi dentro la superficie; quindi abbiamo posto $\Delta \hat{v}_{\text{A}}^{\text{S}}[\mathbf{R}] = \hat{0}$, per $Z < 0$. Nella figura 2.6 abbiamo graficato il potenziale di Chulkov (2.15) con il termine di correzione $\Delta \hat{v}_{\text{A}}^{\text{S}}[\mathbf{R}]$, relativo all'effetto di uno ione Au^- posto a diverse distanze rispetto alla superficie $Au(100)$. In un intorno del piano immagine, il potenziale di superficie e quello di carica-immagine sono interpolati con una funzione di tipo Gaussiana.

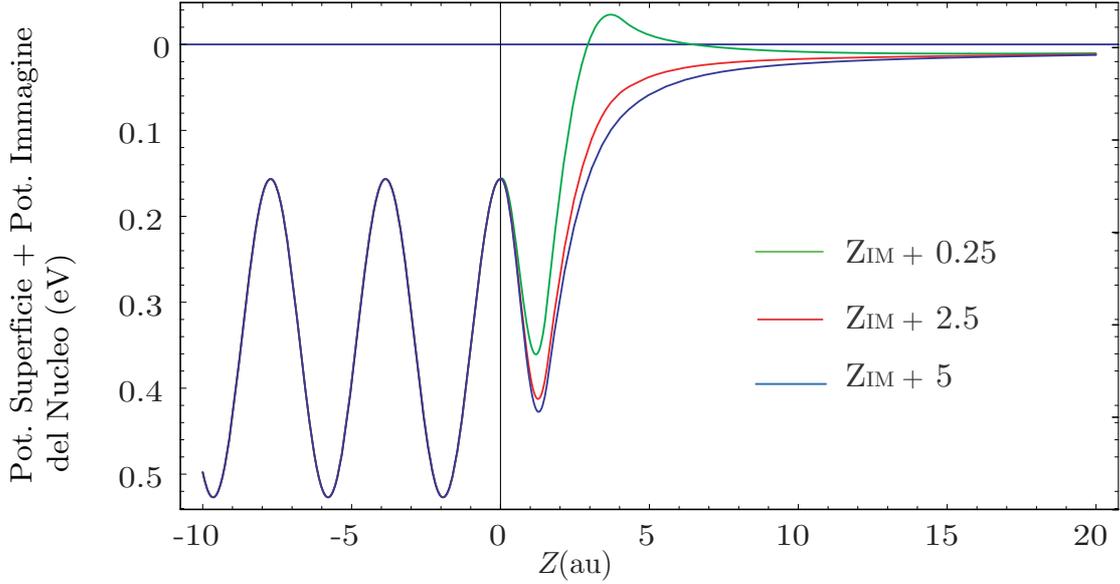


Figura 2.6: Potenziale di superficie corretto con il termine di carica immagine del nucleo $\hat{v}_s(z) + \Delta\hat{v}_A^s(z, Z)$ per uno ione Au^- posto a diverse distanze da una superficie di $Au(111)$.

2.1.8 Hamiltoniano di seconda quantizzazione per i processi risonanti.

Adesso possediamo gli “strumenti” necessari per poter esplicitare la (2.11). Volendo studiare i processi di scambio-carica risonanti che avvengono quando due particelle in movimento, che formano transientemente un sistema quasi-molecolare, interagiscono con una superficie metallica, per costruire l’insieme di stati $\{|\alpha\rangle\}$ abbiamo a disposizione gli stati atomici $|a(\mathbf{R}_a)\rangle$ ed $|b(\mathbf{R}_b)\rangle$, che derivano dalla diagonalizzazione dell’Hamiltoniano (2.23), e gli stati della banda di conduzione $\{|\mathbf{k}\rangle\}$, che derivano dall’Hamiltoniano di superficie. Tuttavia, poichè questi ultimi sono stati ottenuti dalla soluzione numerica dell’equazione (2.18), essi rappresentano un sottoinsieme degli autostati dell’Hamiltoniano (2.16), corrispondenti ad energie che si trovano al di sotto della gap e che indichiamo con $\{|\mathbf{k}\rangle\}_{\epsilon_{\mathbf{k}} \leq \epsilon_1}$.

A partire da questi autostati, attraverso il metodo di ortonormalizzazione di Gram-Schmidt, possiamo costruire la base finita ortonormale $\{|\alpha(\mathbf{R}_a)\rangle, |\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)\rangle, |\mathbf{k}\rangle\}_{\epsilon_{\mathbf{k}} \leq \epsilon_1}$,

nella quale:

$$|\alpha(\mathbf{R}_a)\rangle = \frac{1 - \sum_{\varepsilon_{\mathbf{k}} \leq \varepsilon_1} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|}{\sqrt{N_\alpha(\mathbf{R}_a)}} |a(\mathbf{R}_a)\rangle, \quad (2.43)$$

rappresenta lo stato atomico ortonormalizzato, mentre:

$$|\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)\rangle = \frac{1 - |\alpha(\mathbf{R}_a)\rangle \langle \alpha(\mathbf{R}_a)| - \sum_{\varepsilon_{\mathbf{k}} \leq \varepsilon_1} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|}{\sqrt{N_\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)}} |b(\mathbf{R}_b)\rangle, \quad (2.44)$$

rappresenta lo stato ortonormalizzato di quasi-molecola. $N_\alpha(\mathbf{R}_a)$ ed $N_\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)$ sono delle costanti di normalizzazioni. In seguito, quando tratteremo le applicazioni di questo modello, vedremo che per tempi lunghi la (2.43) tende allo stato $|a(\mathbf{R}_a)\rangle$, mentre $|\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)\rangle$ mostra le caratteristiche di uno stato molecolare, con una vita media (dipendente dall'energia delle due particelle) lunga rispetto ai tempi elettronici.

Usando questa base, lo sviluppo (2.10) dell'operatore di campo diventa:

$$|\Psi(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)\rangle = |\alpha(\mathbf{R}_a)\rangle c_\alpha(\mathbf{R}_a) + |\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)\rangle c_\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) + \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle c_{\mathbf{k}}, \quad (2.45)$$

nel quale la somma si estende solo a tutti gli stati $|\mathbf{k}\rangle$ con energia $\varepsilon_{\mathbf{k}} \leq \varepsilon_1$. Gli operatori di annichilazione c_α e c_β si ottengono dalla relazione precedente, in base alle definizioni (2.7). Sostituendo lo sviluppo (2.45) e l'Hamiltoniano (2.1) nella (2.11), otteniamo finalmente l'Hamiltoniano ad un corpo, di seconda quantizzazione, per i processi di scambio-carica risonanti, che scriviamo nella forma:

$$\mathcal{H}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] = \mathcal{H}_0[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] + \mathcal{V}_H[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}. \quad (2.46)$$

In essa l'Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] = & \varepsilon_\alpha(\mathbf{R}_a) c_\alpha^\dagger(\mathbf{R}_a) c_\alpha(\mathbf{R}_a) \\ & + \varepsilon_\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) c_\beta^\dagger(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) c_\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (2.47)$$

descrive un *sistema imperturbato a molti elettroni*, nel quale:

$$\varepsilon_\alpha(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \equiv \langle \alpha(\mathbf{R}_a) | \hat{h}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] | \alpha(\mathbf{R}_a) \rangle, \quad (2.48)$$

rappresenta l'*energia adiabatica* o *energia rinormalizzata* dello stato atomico, mentre:

$$\varepsilon_\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \equiv \langle \beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) | \hat{h}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] | \beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \rangle, \quad (2.49)$$

è l'energia adiabatica dello stato di quasi-molecola. Nella (2.47) abbiamo posto $\varepsilon_{\mathbf{k}} \approx \varepsilon_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \equiv \langle \mathbf{k} | \hat{h}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] | \mathbf{k} \rangle$, questo significa che trascuriamo l'effetto di distorsione sugli stati del metallo dovuti al moto dello ione.

Il secondo termine:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_H[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] &= \sum_{\mathbf{k}} [V_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{R}_a) c_\alpha^\dagger(\mathbf{R}_a) c_{\mathbf{k}} + \text{h.c.}] \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} [V_{\beta\mathbf{k}}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) c_\beta^\dagger(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) c_{\mathbf{k}} + \text{h.c.}] \\ &+ [V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) c_\alpha^\dagger(\mathbf{R}_a) c_\beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) + \text{h.c.}], \end{aligned} \quad (2.50)$$

raggruppa gli *elementi di matrice di accoppiamento* tra i vari stati; nello specifico:

$$V_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \equiv \langle \alpha(\mathbf{R}_a) | \hat{h}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] | \mathbf{k} \rangle = V_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b), \quad (2.51a)$$

$$V_{\beta\mathbf{k}}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \equiv \langle \beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) | \hat{h}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] | \mathbf{k} \rangle = V_{\mathbf{k}\beta}^*(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b), \quad (2.51b)$$

sono gli elementi di matrice di hopping tra gli stati localizzati ed uno stato della banda del metallo; mentre:

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \equiv \langle \alpha(\mathbf{R}_a) | \hat{h}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] | \beta(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \rangle = V_{\beta\alpha}^*(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b), \quad (2.52)$$

è l'elemento di matrice di hopping tra i due stati localizzati. Con “h.c.” indichiamo il corrispondente termine *hermitiano coniugato*. Comunemente, questi elementi di matrice vengono chiamati anche “integrali di hopping” o “potenziali di hopping”.

Infine, l'ultimo termine dell'Hamiltoniano (2.46):

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \equiv \langle \mathbf{k} | \hat{h}[\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b] | \mathbf{k}' \rangle, \quad (2.53)$$

rappresenta l'effetto dello *scattering intrabanda* indotto dal potenziale dello ione che si trova al di fuori della superficie.

2.2 Dipendenza temporale dell'Hamiltoniano e scelta della traiettoria.

Abbiamo visto che la dipendenza parametrica dal tempo dell'Hamiltoniano (2.1) e, conseguentemente, anche di quello (2.46) è legata al moto delle particelle atomiche all'esterno del solido. Determinare la traiettoria “vera” di uno ione che interagisce con una superficie metallica, sia nel caso dello scattering, che nell'emissione secondaria a seguito dello sputtering, costituisce un problema abbastanza complesso; tuttavia esso è un punto essenziale in ogni modello teorico che si proponga anche di dare un'analisi quantitativa dei risultati sperimentali. In relazione al tipo di sistema che si vuole studiare ed alla sua complessità, si può cercare una traiettoria in forma analitica, oppure una in forma numerica, attraverso simulazioni di Dinamica Molecolare.

Nello scattering l'ipotesi più semplice è quella di assumere che il proiettile venga riflesso elasticamente dalla superficie. In tal caso la sua posizione \mathbf{R} varierà nel tempo secondo la legge:

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{v}_{\parallel} t + (Z_0 - v_{\perp} |t|) \mathbf{u}_z, \quad (2.54)$$

in cui \mathbf{v}_{\parallel} e v_{\perp} sono, rispettivamente, la componente parallela e quella ortogonale della velocità del proiettile rispetto alla superficie; Z_0 è la distanza di minimo approccio alla quale il proiettile viene riflesso dalla superficie [7, 36]. Simulazioni di Dinamica Molecolare, effettuate con differenti scelte dei potenziali d'interazione tra le particelle ed implementate con differenti codici di calcolo, confermano questa descrizione, ad esempio nel caso della neutralizzazione di ioni Na^+ che incidono su una superficie di $Cu(100)$,

ad energie $\gtrsim 50$ eV [43, 40]. Di questo particolare sistema tratteremo diffusamente nel capitolo 4.

Nell'emissione secondaria, si può giungere alla determinazione di una traiettoria analitica, per un sistema di due particelle interagenti del tipo descritto dall'Hamiltoniano (2.1), seguendo il modello proposto da Lang [53] nello studio sull'emissione di ioni O^- da una superficie di Vanadio precedentemente sottoposta ad ossigenazione. Si ipotizza che al tempo $t = 0$ l'atomo secondario (a) venga emesso dalla superficie dopo aver subito un urto improvviso da parte di una particella (b) del substrato; quest'ultima possiede un'energia sufficiente per essere emessa a sua volta. Ogni possibile interazione degli atomi (a) e (b) con le altre particelle del solido viene trascurata, mentre quella tra i due atomi viene descritta mediante il potenziale di Morse:

$$U_m(R_{ab}) = \frac{\xi}{2} \left[1 - e^{\mu(R_{ab} - R_{ab}^0)} \right]^2 - \frac{\xi}{2}. \quad (2.55)$$

In esso $\xi/2 = U_m(R_{ab}^0)$ diventa l'energia di dissociazione della quasi-molecola, $1/\mu$ la lunghezza caratteristica di interazione ed R_{ab}^0 la distanza di equilibrio tra le due particelle quando il solido è imperturbato. Sotto queste ipotesi, partendo dalle leggi di conservazione dell'energia e della quantità di moto, la soluzione analitica delle equazioni del moto mostra che la particella (a) segue una traiettoria rettilinea a velocità costante per distanze $\gtrsim 5$ au dalla superficie [30, 31, 32].

Per verificare questa conclusione abbiamo effettuato alcune simulazioni di Dinamica Molecolare su due campioni bidimensionali, uno di Argento e l'altro di Oro, entrambi formati da ~ 250 atomi, distribuiti su una distanza $(-60, 60)$ au lungo la superficie e $(-60, 0)$ au nella direzione ortogonale alla superficie. Come proiettili sono stati usati atomi di Argon e di Cesio, con energie comprese nell'intervallo $1 - 15$ keV e ad angoli di incidenza variabili tra $0 - 75^\circ$ rispetto alla normale alla superficie. L'interazione tra due atomi del bersaglio è stata modellata attraverso un potenziale composito a molti corpi (*many-body*) [42], mentre quella tra il proiettile ed una particella del bersaglio è descritta con il potenziale a due corpi di Molière [41].

Il potenziale a molti corpi è costituito da un termine repulsivo $V_C(r)$, di tipo Coulombiano schermato, e da un termine $V_{TB}(r)$, di tipo *tight-binding*. I due potenziali sono raccordati

mediante una funzione interpolante $S(r)$ definita in un opportuno intervallo $r_1 < r < r_2$ inferiore alla distanza tra due primi vicini. In tal modo il potenziale totale si può scrivere nella forma:

$$V(r) = V_C(r)S(r) + V_{TB}(r) [1 - S(r)]. \quad (2.56)$$

Il potenziale repulsivo, a corto raggio, agente tra le particelle i e j del bersaglio, separate da una distanza r_{ij} , ha la seguente espressione:

$$V_C(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \sum_{k=1}^4 c_k \exp\left(\frac{-b_k r_{ij}}{a}\right), \quad a = \frac{0.4685}{(Z_i^{0.23} + Z_j^{0.23})}, \quad (2.57)$$

nella quale a rappresenta la lunghezza di schermo. Questa forma di potenziale è nota anche come potenziale di Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL). Il potenziale di tipo tight-binding è formato da due termini:

$$V_{TB}(r_{ij}) = \sum_i [U_i(r_{ij}) - \Phi_i(r_{ij})], \quad (2.58)$$

il primo è di tipo repulsivo:

$$U_i(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{R_0} - 1 \right) \right], \quad (2.59)$$

mentre il secondo rappresenta l'energia di coesione:

$$\Phi_i(r_{ij}) = \left\{ \sum_{j \neq i} \zeta^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{R_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}. \quad (2.60)$$

Entrambi i termini dipendono dalla distanza di equilibrio R_0 . Generalmente, per velocizzare il calcolo, il potenziale di tight-binding (2.58) viene mandato a zero con un'altra funzione interpolante, nello spazio compreso tra il secondo ed il terzo vicino.

L'interazione tra il proiettile ed un atomo del bersaglio è rappresentata dal potenziale di Molière:

$$V_M(r_{ij}) = \frac{D}{r_{ij}} \left[0.35e^{-\frac{0.3r_{ij}}{B}} + 0.55e^{-\frac{1.2r_{ij}}{B}} + 0.1e^{-\frac{6r_{ij}}{B}} \right]. \quad (2.61)$$

Tutti i parametri $a, b_k, c_k, p, q, A, \zeta, R_0, D, B$ si trovano tabulati in [41, 42], per diverse combinazioni proiettile-bersaglio. Per effettuare la simulazione abbiamo integrato le equazioni del moto:

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \mathbf{v}_n \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_n}{M} \Delta t^2 \quad (2.62a)$$

$$\mathbf{v}_{n+1} = \mathbf{v}_n + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{F}_{n+1} + \mathbf{F}_n}{M} \right) \Delta t \quad (2.62b)$$

secondo l'algoritmo di Verlet [54], usando un passo temporale $\Delta t \sim 1$ au. In esse \mathbf{r}_n , \mathbf{v}_n ed \mathbf{F}_n , indicano, rispettivamente i vettori posizione, velocità e forza al tempo $n\Delta t$. I calcoli sono stati effettuati con *Mathematica* [55].

Nella figura 2.7 sono mostrati alcuni fotogrammi di una simulazione riferita ad un atomo di Cesio che incide su una superficie del tipo $Au(100)$, con energia di 2 keV ed un'angolo di 30° . Dalla sua analisi è possibile trarre molte informazioni. Quando le particelle uscenti si trovano ad una distanza di $\sim 5-10$ au dalla superficie, la loro interazione con le altre particelle del substrato può essere considerata trascurabile rispetto alla loro energia cinetica. Il sistema di due particelle evidenziato nella figura 2.7-(c) possiede un'energia di legame piccola se confrontata con l'energia cinetica del suo centro di massa, quando la distanza relativa tra le due particelle è maggiore di $\sim 6-7$ au. Per lo stesso sistema di particelle, nella figura 2.7-(d) sono mostrate le leggi orarie $Z_a(t)$ e $Z_b(t)$; da esse si può dedurre come le due particelle, dopo aver superato il piano immagine, si muovano con velocità quasi costante. Tutto questo è sostanzialmente in accordo con le conclusioni del calcolo analitico, basato sul modello di Lang, che abbiamo prima descritto.

Poichè, come è stato più volte sottolineato, l'Hamiltoniano, gli stati, gli operatori, le energie ed i potenziali, dipendono parametricamente dal tempo, attraverso le traiettorie delle particelle, da questo punto in poi ometteremo la dipendenza dai vettori posizione \mathbf{R}_a ed \mathbf{R}_b , e mostreremo solo quella temporale. Questo porterà anche un notevole alleggerimento della notazione!

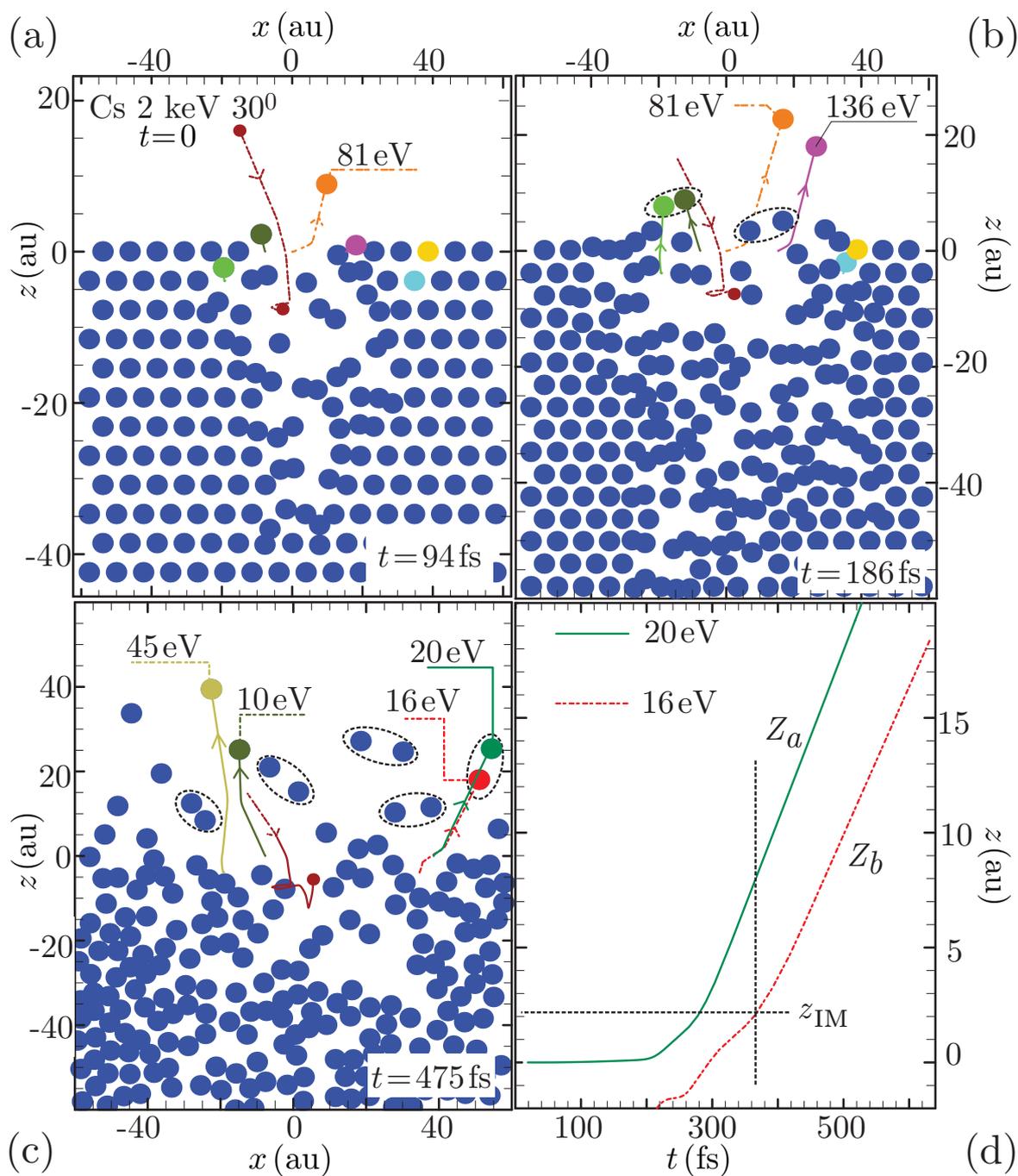


Figura 2.7: (a)-(c): Simulazione di Dinamica Molecolare del processo originato dall'impatto di un proiettile di *Cs*, con energia di 2 keV e con angolo di incidenza di 30° , su una superficie bidimensionale di *Au*(100). Sono indicate le traiettorie e le energie di alcune delle particelle emesse. (d): Leggi orarie $Z_a(t)$ e $Z_b(t)$ per due possibili atomi del tipo (a) e (b).

Modelli teorici di base per i processi risonanti di scambio-carica.

Nel capitolo precedente è stato costruito un Hamiltoniano generalizzato per descrivere i processi di scambio di carica risonanti, a singolo elettrone, che possono avvenire durante l'interazione tra uno ione a bassa energia ed una superficie metallica. Prima di trattare la soluzione e le applicazioni di questo modello generalizzato, vogliamo discutere in qualche dettaglio alcuni dei modelli precedenti, partendo da quello base di Anderson e Newns. In tal modo mostremo anche alcune tecniche matematiche che consentono di ricavare la probabilità di ionizzazione/neutralizzazione, a partire dall'Hamiltoniano del sistema.

3.1 Il modello di Anderson e Newns.

A differenza di quello generalizzato (§2.1, §2.1.8), questo modello descrive l'interazione tra un singolo livello elettronico di un atomo ed il continuo della banda di valenza di un metallo. Esso permette di studiare la ionizzazione positiva/negativa sia nello scattering, che nello sputtering. Durante l'interazione, il meccanismo di scambio-carica predominante è il trasferimento diretto di un elettrone tra lo stato atomico $|a(t)\rangle$ ed uno stato del metallo con la stessa energia, attraverso l'integrale di hopping $V_{ak}(t)$. Ogni possibile eccitazione di tipo superficiale indotta dal moto della particella decade rapidamente, con tempi inversamente proporzionali alla larghezza della banda; dunque

esse hanno un'influenza trascurabile sul processo di scambio di carica.

In base a queste ipotesi, nell'Hamiltoniano generalizzato (2.46) lo stato ortonormalizzato $|\alpha(t)\rangle$ si riduce allo stato atomico $|a(t)\rangle$, mentre lo stato di quasi-molecola $|\beta(t)\rangle$ e gli integrali di accoppiamento $V_{\beta\mathbf{k}}(t)$ e $V_{\alpha\beta}(t)$ che dipendono da esso, non si considerano. Si assume, inoltre, che il termine di scattering $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t)$, sia trascurabile rispetto al termine di hopping $V_{a\mathbf{k}}(t)$, questo significa che non sono permesse eccitazioni intrabanda elettrone-lacuna [21, 22]. Dunque la (2.46) diventa:

$$\mathcal{H}_{\text{TDAN}}(t) = \varepsilon_a(t) c_a^\dagger c_a + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} [V_{a\mathbf{k}}(t) c_a^\dagger c_{\mathbf{k}} + \text{h.c.}], \quad (3.63)$$

noto in letteratura come *Hamiltoniano di Anderson-Newns dipendente dal tempo*. L'Hamiltoniano di particella singola (2.1) corrispondente a questa descrizione sarà:

$$\hat{h}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}_s + \hat{v}_A[\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{R}(t)] + \Delta \hat{v}_A^s[\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{R}(t)], \quad (3.64)$$

nel quale \hat{v}_s e \hat{v}_A sono gli operatori legati, rispettivamente, ai potenziali di superficie ed a quello atomico definiti nel capitolo precedente (§2.1); in particolare $\Delta \hat{v}_A^s$ adesso rappresenta gli effetti di carica-immagine legati ad una sola particella atomica in moto all'esterno della superficie. L'Hamiltoniano (3.63) non include lo spin, così come l'Hamiltoniano generalizzato (2.46). Questo significa che sia la degenerazione di spin, sia l'interazione Coulombiana di scambio tra due elettroni che possiedono orientazioni di spin diverse non vengono considerate. Pertanto si assume che l'elettrone conservi la sua orientazione di spin durante l'intero processo di scambio di carica.

Nello scattering, considerando l'Hamiltoniano (3.63), il nostro scopo è quello di conoscere lo stato di carica finale della particella atomica dopo che essa ha interagito con il solido, sapendo che prima dell'interazione, al tempo $t_0 \rightarrow -\infty$, essa era stata "preparata" in un ben determinato stato. Lo stato di carica iniziale della particella si ottiene molto semplicemente considerando il valor medio dell'*operatore numero* elettronico calcolato al tempo t_0 , cioè $n_{a0} = \langle c_a^\dagger(t_0) c_a(t_0) \rangle$. Naturalmente anche la banda di valenza del metallo, prima dell'interazione con la particella, si trovava in un ben determinato stato di carica, definito dai valori medi dell'operatore numero per gli elettroni $n_{\mathbf{k}0} = \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger(t_0) c_{\mathbf{k}}(t_0) \rangle$, e dell'operatore numero per le lacune $\bar{n}_{\mathbf{k}0} = \langle c_{\mathbf{k}}(t_0) c_{\mathbf{k}}^\dagger(t_0) \rangle$.

Seguendo l'approccio di Bloss e Hone [20], usiamo il *metodo delle equazioni del moto* per determinare l'evoluzione temporale degli operatori di distruzione $c_a^H(t)$ e $c_{\mathbf{k}}^H(t)$ nello schema di Heisenberg [56], cioè:

$$i \frac{d}{dt} c_{\zeta}^H(t) = [c_{\zeta}^H(t), \mathcal{H}^H(t)], \quad \zeta = a, \mathbf{k}. \quad (3.65)$$

Tenendo presenti le regole di commutazione (2.8), dalle quali discende anche la seguente relazione:

$$[c_i^H(t), c_j^{H\dagger}(t) c_p^H(t)], \quad i, j, p \in \{a, \mathbf{k}\}, \quad (3.66)$$

e sostituendo nella (3.65) l'Hamiltoniano (3.63), otteniamo il seguente sistema di equazioni differenziali accoppiate:

$$i \frac{d}{dt} c_a^H(t) = \varepsilon_a(t) c_a^H(t) + \sum_{\mathbf{k}} V_{a\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^H(t), \quad (3.67a)$$

$$i \frac{d}{dt} c_{\mathbf{k}}^H(t) = \varepsilon_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^H(t) + V_{\mathbf{k}a}(t) c_a^H(t), \quad (3.67b)$$

con le condizioni iniziali $c_a^H(t_0) = c_a$ e $c_{\mathbf{k}}^H(t_0) = c_{\mathbf{k}}$.

Lo stato di carica finale della particella sarà dato da:

$$n_{a\infty} \equiv n_a(t \rightarrow \infty) = \langle c_a^{H\dagger}(\infty) c_a^H(\infty) \rangle, \quad (3.68)$$

infatti, tale espressione può essere interpretata come una probabilità di occupazione per lo stato atomico $|a(t)\rangle$ al tempo $t \rightarrow \infty$. Per contro, l'espressione:

$$\bar{n}_{a\infty} = 1 - n_{a\infty} = \langle c_a^H(\infty) c_a^{H\dagger}(\infty) \rangle, \quad (3.69)$$

rappresenta la probabilità che lo stato atomico sia vuoto al tempo $t \rightarrow \infty$, ovvero che si sia popolata una lacuna. Nello scattering, il proiettile può essere inizialmente neutro ($n_{a0} = 1$) o ionizzato positivamente ($n_{a0} = 0$); nel primo caso, l'equazione (3.69) rappresenta la probabilità di ionizzazione positiva R_+ ; mentre, nel secondo caso, l'equazione (3.68) rappresenta la probabilità di neutralizzazione N_p .

Per risolvere il sistema di equazioni (3.67a-b), integriamo la (3.67b), dopo averla moltiplicata per il fattore integrante $e^{i\varepsilon_{\mathbf{k}}t}$, ottenendo:

$$c_{\mathbf{k}}^{\text{H}}(t) = c_{\mathbf{k}} e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0)} - i \int_{t_0}^t e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t')} V_{\mathbf{k}a}(t') c_a^{\text{H}}(t') dt', \quad (3.70)$$

quindi, sostituiamo la soluzione (3.70) nell'equazione (3.67a), che in tal modo diventa:

$$\left[i \frac{d}{dt} - \varepsilon_a(t) \right] c_a^{\text{H}}(t) = \int_{t_0}^t \Sigma_a(t, t') c_a^{\text{H}}(t') dt' + \sum_{\mathbf{k}} V_{a\mathbf{k}}(t) e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0)} c_{\mathbf{k}}, \quad (3.71)$$

nella quale abbiamo posto:

$$\Sigma_a^+(t, t') \equiv -i \sum_{\mathbf{k}} V_{a\mathbf{k}}(t) e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t')} V_{\mathbf{k}a}(t'). \quad (3.72)$$

Nell'espressione precedente possiamo riconoscere il *propagatore ritardato di particella libera*:

$$G_{\mathbf{k}}^{0+}(t, t') = -i e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t')} \Theta(t-t'), \quad (3.73)$$

che soddisfa l'equazione di Schrödinger:

$$[i\partial_t - \varepsilon_{\mathbf{k}}] G_{\mathbf{k}}^0(t, t') = \delta(t-t'). \quad (3.74)$$

Dunque, $\Sigma_a^+(t, t')$ è una forma di *auto-energia* dello stato atomico, che descrive il seguente processo: un elettrone, al tempo t' , passa dallo stato atomico nel metallo, dove si propaga liberamente sino al tempo t , al quale egli salta nuovamente nello stato atomico.

L'equazione (3.71) può essere risolta in modo formale, sempre facendo uso delle funzioni di Green ritardate [57], con un procedimento di tipo iterativo, attraverso il quale si trova:

$$c_a^{\text{H}}(t) = iG_a^+(t, -\infty)c_a + i \sum_{\mathbf{k}} G_{a\mathbf{k}}^+(t, -\infty)c_{\mathbf{k}}. \quad (3.75)$$

In essa $G_a^+(t, t') = -i \langle a(t) | \hat{u}(t, t') | a(t') \rangle$ rappresenta il propagatore ritardato per l'elettrone dello stato atomico, mentre $G_{a\mathbf{k}}^+(t, t') = -i \langle a(t) | \hat{u}(t, t') | \mathbf{k} \rangle$ rappresenta il propa-

gatore solido-atomo, cioè l'ampiezza di probabilità di transizione che un elettrone, che si trova nello stato $|\mathbf{k}\rangle$ al tempo t' , venga trasferito nello stato $|a(t)\rangle$ al tempo t . Con $\hat{u}(t, t')$ indichiamo l'operatore di evoluzione temporale.

Tuttavia, sotto alcune ipotesi, possiamo determinare una soluzione approssimata dell'equazione (3.71). Se la particella atomica è a bassa energia, il termine di hopping $V_{\mathbf{k}a}(t')$ nella (3.72) e l'operatore $c_a^{\text{H}}(t')$ nell'integrale della (3.71) variano molto lentamente rispetto ai tempi delle transizioni elettroniche, ovvero essi si mantengono quasi costanti rispetto al propagatore $G_{\mathbf{k}}^{0+}(t, t')$ su un intervallo di tempo relativamente lungo; dunque possiamo porre:

$$V_{\mathbf{k}a}(t') \approx V_{\mathbf{k}a}(t), \quad (3.76)$$

$$c_a^{\text{H}}(t') \approx e^{i \int_{t'}^t d\tau \varepsilon_a(\tau)} c_a^{\text{H}}(t). \quad (3.77)$$

La (3.77) è nota come *approssimazione semiclassica* [57]. Tenendo conto di tutto questo e nell'ipotesi che la banda di conduzione del metallo sia molto estesa in energia, l'equazione (3.71) assume la seguente forma:

$$\left[i \frac{d}{dt} - \varepsilon_a(t) + i \Delta_a(t) \right] c_a^{\text{H}}(t) = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \sum_{\mathbf{k}} V_{a\mathbf{k}}(t) e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0)} c_{\mathbf{k}}. \quad (3.78)$$

L'espressione:

$$\Delta_a(t) = \pi \sum_{\mathbf{k}} |V_{a\mathbf{k}}(t)|^2 \delta(\varepsilon_a(t) - \varepsilon_{\mathbf{k}}), \quad (3.79)$$

indica l'*allargamento dello stato atomico*, che corrisponde alla Regola aurea di Fermi per la transizione tra lo stato atomico ed il continuo del metallo. Esso dipende dal termine di hopping $V_{a\mathbf{k}}(t)$, quindi è legato all'interazione con il substrato.

L'equazione (3.78) può essere risolta e sostituita nelle (3.68) e (3.69), in tal modo si trova [19, 21, 22]:

$$\begin{aligned} \langle n_a(t) \rangle &= n_{a0} e^{-2 \int_{-\infty}^t \Delta_a(t') dt'} \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}0} \left| \int_{-\infty}^t V_{a\mathbf{k}}(t') e^{i \int_{t'}^t [\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_a(\tau) + i \Delta_a(\tau)] d\tau} dt' \right|^2, \end{aligned} \quad (3.80)$$

ed

$$\begin{aligned} \langle \bar{n}_a(t) \rangle &= \bar{n}_{a0} e^{-2 \int_{-\infty}^t \Delta_a(t') dt'} \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} \bar{n}_{\mathbf{k}0} \left| \int_{-\infty}^t V_{a\mathbf{k}}(t') e^{i \int_{t'}^t [\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_a(\tau) + i \Delta_a(\tau)] d\tau} dt' \right|^2, \end{aligned} \quad (3.81)$$

che, nel limite $t \rightarrow \infty$, permettono di calcolare $n_{a\infty}$ ed $\bar{n}_{a\infty}$.

Le due espressioni precedenti possono essere considerate parametriche rispetto a $V_{a\mathbf{k}}(t)$, $\Delta_a(t)$ ed $\varepsilon_a(t)$, per le quali è necessaria una opportuna forma analitica, ovvero una modellizzazione. Supponendo che la traiettoria seguita dalla particella fuori dal solido sia del tipo descritto dalla (2.54), con v_{\perp} costante e trascurando l'effetto della componente della velocità parallela alla superficie, si può assumere [19, 20]:

$$V_{a\mathbf{k}}(t) = V_0 e^{-\gamma v_{\perp} t/2}, \quad \Delta(t) = \Delta_0 e^{-\gamma v_{\perp} t}, \quad \varepsilon_a(t) = \varepsilon_{a0}, \quad (3.82)$$

dove $\Delta_0 = \pi \rho_0 |V_0|^2$ e $\rho_0 = \rho(\varepsilon_F)$ indica la densità degli stati della banda di conduzione del metallo calcolata all'energia di Fermi. L'energia dello stato atomico viene mantenuta costante (indipendente dalla distanza Z dalla superficie).

Con queste assunzioni, possiamo valutare la (3.80) e la (3.81) in due casi limite. Se l'energia dello stato atomico è molto diversa dall'energia di Fermi, non è possibile alcun processo risonante; allora nelle due espressioni il primo termine sarà quello dominante e l'occupazione iniziale dello stato atomico evolverà secondo una legge di tipo Markoviano:

$$\langle n_a(t) \rangle = \langle n_{a0} \rangle e^{-4 \Delta_0 / \gamma v_{\perp}}, \quad \langle \bar{n}_a(t) \rangle = \langle \bar{n}_a \rangle e^{-4 \Delta_0 / \gamma v_{\perp}}, \quad (3.83)$$

valide nel limite $t \gg 1/\gamma v_{\perp}$. Viceversa, se l'energia dello stato atomico è prossima all'energia di Fermi del metallo, da un punto di vista elettronico, la particella può essere considerata in equilibrio con il solido, proprio come accade nel caso dello sputtering. Dunque, l'occupazione iniziale dello stato atomico può essere trascurata ed il secondo termine diventa quello predominante nelle espressioni (3.80) e (3.81), dalle quali si ottiene:

$$n_{a\infty} = \Theta(-\phi - \varepsilon_{a0}) + \frac{2}{\pi} \exp \left[-\frac{\pi |\phi + \varepsilon_a^0|}{\gamma v_{\perp}} \right] \operatorname{sgn}(-\phi - \varepsilon_{a0}), \quad (3.84a)$$

$$\bar{n}_{a\infty} = \Theta(\varepsilon_{a0} - \phi) - \frac{2}{\pi} \exp\left[-\frac{\pi |\varepsilon_a^0 - \phi|}{\gamma v_{\perp}}\right] \operatorname{sgn}(\varepsilon_{a0} - \phi). \quad (3.84b)$$

Con *sgn* abbiamo indicato la *funzione segno*. Questi risultati mostrano che le probabilità di ionizzazione/neutralizzazione seguono un andamento di tipo esponenziale, in funzione dell'inverso della velocità della particella in interazione con la superficie.

Un simile risultato è stato ottenuto da Nørskov e Lundqvist [58], i quali, a partire dalla teoria delle perturbazioni dipendente dal tempo, usando per $V_{ak}(t)$ e $\Delta_a(t)$ espressioni analoghe alle (3.82), hanno mostrato che per diversi sistemi ione-superficie le probabilità di ionizzazione positiva e negativa hanno i seguenti andamenti:

$$R_+ = \frac{2}{\pi} e^{-\pi c_1(I-\phi)/\gamma v_{\perp}} e^{-\pi c_2/\gamma v_{\perp}}, \quad (3.85a)$$

$$R_- = \frac{2}{\pi} e^{-\pi d_1(-\phi-A)/\gamma v_{\perp}} e^{-\pi d_2/\gamma v_{\perp}}. \quad (3.85b)$$

Nella figura 3.1 sono mostrate alcune misure sperimentali relative alla probabilità di ionizzazione per diversi sistemi. Si può notare come le (3.84) riescano a riprodurre le distribuzioni sperimentali solo per alte energie di emissione, mentre alle basse energie la probabilità di ionizzazione sembra seguire un andamento descritto da una legge di potenza.

3.2 Modello semi-fenomenologico per le eccitazioni superficiali.

Un dei possibili modi per includere le eccitazioni superficiali nella teoria dei processi di ionizzazione e neutralizzazione risonanti si trova nel modello proposto da Sroubek [26, 27]. Esso è basato sull'assunzione che, durante lo sviluppo della cascata collisionale all'interno del substrato, gli elettroni possano essere eccitati verso stati vuoti, di energia $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, al di sopra del livello di Fermi, con una probabilità $e^{-(\varepsilon_{\mathbf{k}}/k_B T_e)}$. T_e è un parametro empirico che caratterizza la *temperatura elettronica* locale, relativa alla porzione di superficie interessata dalla cascata collisionale. Il suo valore, stimato attraverso l'adattamento alle

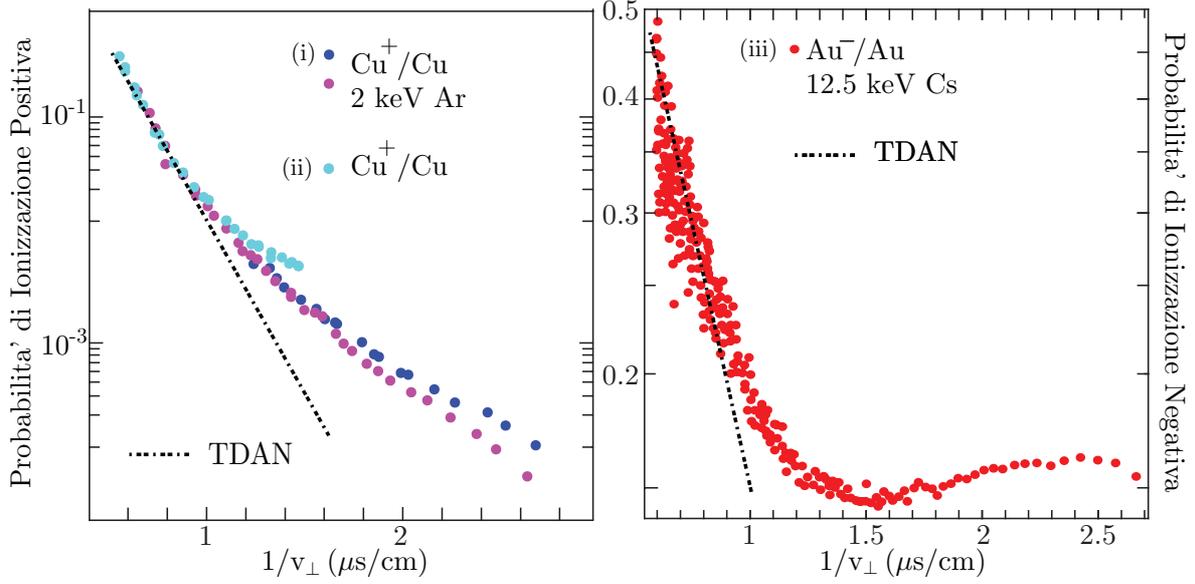


Figura 3.1: Probabilità di ionizzazione per Cu^\pm emessi da una superficie pulita di Rame. Le misure sperimentali sono state ricavate da [24] (i) con e senza correzione dovuta al potenziale immagine; da [23] (ii) ; da [25] (iii).

misure sperimentali, varia tra 1000 – 3000 K, per superfici metalliche pulite. Si assume, inoltre, che il valore di T_e resti costante durante il processo di emissione delle particelle dal solido. Lo stato atomico e gli stati del metallo interagiscono attraverso il potenziale di hopping (3.82), mentre l'energia ε_a dipende dal tempo a causa del moto della particella.

Considerando la ionizzazione positiva, l'evoluzione temporale dello stato di carica del livello atomico è governata dall'equazione:

$$\frac{d\bar{n}_a}{dt} = -\frac{\bar{n}_a - \bar{n}_{a0}}{\tau} \quad (3.86)$$

nella quale si ha:

$$\bar{n}_{a0} = \exp\left[\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_a(t)}{k_B T_e}\right], \quad \tau = \frac{1}{2\Delta e^{-2\gamma v_\perp t}}, \quad (3.87)$$

Con Δ si indica la semi-larghezza del livello atomico in corrispondenza della superficie. Risolvendo l'equazione (3.86) si ottiene la probabilità di ionizzazione positiva $R_+ =$

$\bar{n}_a(\infty)$, che, approssimativamente, vale:

$$R_+ = \exp \left[\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_a(Z)}{k_B T_e} \right], \quad Z = \frac{1}{2\gamma} \ln \left(\frac{\Delta}{\gamma v_\perp} \right). \quad (3.88)$$

L'energia dello stato atomico $\varepsilon_a(Z)$ può essere approssimata con una relazione di tipo lineare, cioè:

$$\varepsilon_a(Z) = \varepsilon_a(0) + [\varepsilon_a(\infty) - \varepsilon_a(0)] bZ, \quad Z \leq \frac{1}{b}, \quad (3.89a)$$

$$= \varepsilon_a(\infty), \quad Z > \frac{1}{b}; \quad (3.89b)$$

in tal caso la (3.88) diventa:

$$R_+ = \exp \left[\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_a(0)}{k_B T_e} \right] \exp \left\{ \frac{[\varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty)] b}{2\gamma k_B T_e} \ln \left(\frac{\Delta}{\gamma v_\perp} \right) \right\}, \quad (3.90)$$

per $\Delta e^{-2\gamma/b} < \gamma v_\perp < \Delta$, e:

$$R_+ = \exp \left[\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_a(\infty)}{k_B T_e} \right], \quad (3.91)$$

per piccoli valori di γv_\perp . Se riscriviamo la (3.90) nella forma:

$$R_+ \propto \left(\frac{1}{v_\perp} \right)^{[\varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty)] b / 2\gamma k_B T_e}, \quad (3.92)$$

possiamo evidenziare come questo modello prevede una legge di potenza per l'andamento della probabilità di ionizzazione, in funzione dell'inverso della velocità v_\perp della particella emessa. Tutto ciò si adatta anche al caso della ionizzazione negativa.

Quasi in contrasto con la sua semplicità, tale modello è in grado di riprodurre abbastanza bene numerosi risultati sperimentali, per basse energie di emissione delle particelle. Alcuni autori hanno dato anche una rappresentazione funzionale della temperatura elettronica [27], mostrando che il suo valore si mantiene sufficientemente alto entro ~ 500 fs dall'inizio della cascata collisionale. Tuttavia, la sua esistenza resta postulata e necessita ancora di essere adeguatamente giustificata.

3.3 Interazioni quasi-molecolari nei processi di ionizzazione.

Un altro modo per includere le eccitazioni elettroniche superficiali che si originano nel metallo durante il processo di sputtering, è stato proposto in [28, 29], nell'ambito del modello di Anderson e Newns. In particolare è stato considerato l'effetto di un potenziale di scattering intrabanda, dipendente dal tempo, originato dalla cascata collisionale e localizzato in prossimità del punto di emissione. Tale effetto viene incluso nell'Hamiltoniano (3.63), sotto forma di un potenziale ad un corpo $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) = \langle \mathbf{k} | \hat{U}(t) | \mathbf{k}' \rangle$. Nell'ipotesi che tale perturbazione vari lentamente rispetto alla scala temporale delle transizioni elettroniche e facendo uso delle approssimazioni (3.82), è stato mostrato, qualitativamente, come essa sia in grado di accrescere in modo significativo la probabilità di ionizzazione per le particelle emesse ad energie comprese tra $\sim 5 - 10$ eV.

Successivamente, questa formulazione è stata migliorata proponendo un Hamiltoniano di Anderson e Newns a doppio livello risonante che include lo stato atomico $|a(t)\rangle$ della particella emessa e lo stato $|m(t)\rangle$ del sistema quasi-molecolare che quest'ultima forma con un'altra particella del substrato, sua prima vicina, durante il processo di emissione. Un elettrone può essere "catturato" transientemente nell'orbitale quasi-molecolare, promosso in energia e, successivamente, transire verso uno stato vuoto della banda di conduzione. In questo modo la particella emessa risulterà ionizzata positivamente. Viceversa, se l'orbitale quasi-molecolare risulta inizialmente vuoto, esso potrà essere occupato da un elettrone della banda di conduzione, che successivamente sarà trasferito nello stato di affinità dell'atomo emesso, dando origine ad uno ione negativo. Con questo meccanismo viene introdotto un nuovo canale di ionizzazione. ($|a\rangle \leftrightarrow |m\rangle \leftrightarrow |\mathbf{k}\rangle$), nel quale lo scambio di carica tra la particella emessa ed il metallo è mediato da un secondo livello localizzato, che interagisce in modo risonante con il continuo. Inoltre, il nuovo livello elettronico localizzato ed il potenziale associato alla carica nucleare del sistema quasi-molecolare, contribuiscono ai processi di eccitazione intrabanda.

L'Hamiltoniano associato a questo modello ha la seguente forma:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}(t) = & \varepsilon_a(t) c_a^\dagger(t) c_a(t) + \varepsilon_m(t) c_m^\dagger(t) c_m(t) + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}'} \\
 & + \left[\sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}a}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_a(t) + \text{h.c.} \right] + \left[\sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}m}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_m(t) + \text{h.c.} \right] \\
 & + \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}, \tag{3.93}
 \end{aligned}$$

nel quale $\varepsilon_a(t)$ ed $\varepsilon_m(t)$ sono, rispettivamente, le energie dello stato atomico e di quello quasi-molecolare; $V_{\mathbf{k}a}(t)$ è l'usuale integrale di hopping, mentre $V_{\mathbf{k}m}(t)$ rappresenta l'accoppiamento tra il livello quasi-molecolare e la banda di conduzione. $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t)$ rappresenta il potenziale di scattering intrabanda.

Utilizzando nuovamente lo schema di Heisenberg, le equazioni del moto per gli operatori di distruzione diventano:

$$i \frac{d}{dt} c_a^{\text{H}}(t) = \varepsilon_a(t) c_a(t) + \sum_{\mathbf{k}} V_{a\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^{\text{H}}(t) \tag{3.94a}$$

$$i \frac{d}{dt} c_m^{\text{H}}(t) = \varepsilon_m(t) c_m^{\text{H}}(t) + \sum_{\mathbf{k}} V_{m\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^{\text{H}}(t) \tag{3.94b}$$

$$\begin{aligned}
 i \frac{d}{dt} c_{\mathbf{k}}^{\text{H}}(t) = & \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\text{H}}(t) + \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) c_{\mathbf{k}'}^{\text{H}}(t) \\
 & + V_{\mathbf{k}a}(t) c_a^{\text{H}}(t) + V_{\mathbf{k}m}(t) c_m^{\text{H}}(t). \tag{3.94c}
 \end{aligned}$$

Queste possono essere combinate tra di loro ed iterate, in modo da ottenere una soluzione formale attraverso le funzioni di Green ritardate, relative agli stati localizzati ed a quelli del continuo. Tuttavia, usando ancora l'approssimazione semiclassica [57], possiamo ottenere una soluzione approssimata per l'operatore di distruzione $c_a^{\text{H}}(t)$, ossia [30]:

$$\begin{aligned}
 c_a^{\text{H}}(t) = & \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int_{-\infty}^t dt' \exp \left[-i \int_{t'}^t d\tau [\varepsilon_a(\tau) + \Sigma_a(\tau)] \right] V_{a\mathbf{k}}(t') \\
 & \times e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t'} \left[\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - i \int_{-\infty}^{t'} dt'' e^{i(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) t''} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^m(\varepsilon_{\mathbf{k}'}, t'') \right] e^{i\varepsilon_{\mathbf{k}'} t_0} c_{\mathbf{k}''}, \tag{3.95}
 \end{aligned}$$

nella quale abbiamo trascurato i termini che si riferiscono all'occupazione iniziale degli stati localizzati [21, 22]. $T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^m(\varepsilon, t)$ è la matrice T istantanea di Brako e Newns [21,

22], che contiene l'effetto del potenziale di quasi-molecola; $\Sigma_a(t) \equiv \Sigma_a[\varepsilon_a(t), t]$ adesso è una quantità complessa, la cui parte reale e quella immaginaria rappresentano lo shift dell'energia e l'allargamento del livello atomico $|a(t)\rangle$, in presenza della quasi-molecola.

Sostituendo l'espressione (3.95) nella (3.69), si trova la probabilità di ionizzazione positiva:

$$R_+(t) = \sum_{\mathbf{k}} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{\mathbf{k}'} e^{i \int_t^{\infty} d\tau [\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_a(\tau) - \Sigma_a(\tau)]} \times V_{a\mathbf{k}'}(t) \left[\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - i \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})t'} T_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^m(\varepsilon_{\mathbf{k}}, t') \right] \right|^2 \bar{n}_{\mathbf{k}0}. \quad (3.96)$$

Se consideriamo questa soluzione nel limite di alte energie di emissione ($\gtrsim 100$ eV), la durata della quasi-molecola è molto breve e quindi il suo effetto sulla probabilità di ionizzazione diventa trascurabile. Questo significa che nella (3.96) possiamo porre $T_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^m \rightarrow 0$, ed usando le parametrizzazioni (3.82) ritroviamo il risultato di Blandin ed al. (3.84b). Per energie di emissione dell'ordine di 1 – 10 eV, la quasi-molecola ha una vita media abbastanza lunga, tanto che il suo effetto sul processo di ionizzazione diventa predominante rispetto al trasferimento di carica diretto. Ponendoci nelle condizioni di risonanza tra l'energia ε_m e l'energia di Fermi, possiamo assumere che l'energia dello stato quasi-molecolare vari linearmente con il tempo:

$$\varepsilon_m(t) = -\phi + b(t - t_c), \quad (3.97)$$

dove t_c indica l'istante di tempo al quale si ha $\varepsilon_m(t_c) = \varepsilon_F$, e fissare l'allargamento dello stato $|m(t)\rangle$ al suo valore massimo $\Delta_m^0 = \pi\rho(\varepsilon_F) |V_{\mathbf{k}_F m}|^2$. In tal modo la (3.96) diventa [30]:

$$R_+ = \Theta(\varepsilon_{a0} - \phi) - \frac{8\pi\gamma\Delta_m^0}{5b} v_{\perp} \left(\frac{\sin k_F X_m}{k_F X_m} \right)^2 \times \exp\left(\frac{-2\Delta_m^0 |\varepsilon_a^0 - \phi|}{b} \right) \text{sgn}(\varepsilon_{a0} - \phi), \quad (3.98)$$

X_m indica la distanza interatomica media nella quasi-molecola. Questo risultato riproduce abbastanza bene le misure sperimentali per il sistema Cu^+/Cu riportate nella figura (3.1), per energie di emissione $\lesssim 10$ eV; ad energie $\gtrsim 30$ eV resta valido il risultato (3.84b).

Applicazioni del modello generalizzato.

In questo capitolo saranno presentate tre applicazioni del modello generalizzato. Nella prima parte calcoleremo la probabilità di ionizzazione negativa per atomi secondari di Argento e di Oro, emessi dalle rispettive superfici monocristalline del tipo (100). Useremo due metodi diversi, la *decomposizione spettrale* e la *propagazione del pacchetto d'onda*, confrontando tra loro i risultati. Nella seconda parte calcoleremo la probabilità di neutralizzazione risonante per lo scattering di ioni Na^+ , ad energie ipertermiche, che incidono su una superficie pulita di Rame del tipo (100). Nel calcolo utilizzeremo diverse traiettorie numeriche, ottenute mediante simulazioni di Dinamica Molecolare. I risultati teorici saranno confrontati con le misure sperimentali.

4.1 Ionizzazione negativa: metodo della decomposizione spettrale.

Questo metodo di calcolo è così chiamato in virtù della decomposizione (2.11), che ci permette di costruire l'Hamiltoniano di sistema (2.46), una volta scelta la base ortonormale di stati da utilizzare nella rappresentazione. Volendo rappresentare il sistema nella base finita ortonormale $\{|\alpha(t)\rangle, |\beta(t)\rangle, |\mathbf{k}\rangle\}_{\varepsilon_{\mathbf{k}} \leq \varepsilon_1}$, in base a quanto abbiamo visto nel capitolo 3 e nelle sezioni §2.1.8 e §2.1, per il calcolo della probabilità di ionizzazione negativa dobbiamo determinare le energie istantanee $\varepsilon_{\alpha}(t)$ ed $\varepsilon_{\beta}(t)$ degli stati ortonormalizzati, insieme agli elementi di matrice $V_{\alpha\mathbf{k}}(t)$ e $V_{\beta\mathbf{k}}(t)$ che accoppiano gli stati localizzati $|\alpha(t)\rangle$

e $|\beta(t)\rangle$ con la banda di conduzione del metallo. Quest'ultima è caratterizzata dalla presenza di una gap di energie proiettata e quindi, nel caso dell'Argento e dell'Oro, gli stati che abbiamo calcolato (§2.1.3) si collocano energeticamente al di sotto della gap (figura 2.2). La dipendenza temporale è legata al moto della particella secondaria (a) e di quella appartenente al substrato (b), all'esterno del solido. Nella sezione §2.2 abbiamo mostrato che, almeno nel caso in esame, le due particelle dopo aver superato il piano immagine, si muovono su traiettorie rettilinee, descritte dalle leggi orarie $Z_a(t)$ e $Z_b(t)$.

Calcolare la probabilità di ionizzazione negativa $R_-(t) = \langle c_a^{\text{H}\dagger}(\infty) c_a^{\text{H}}(\infty) \rangle$, significa determinare la probabilità che un elettrone, che al tempo t_0 apparteneva alla banda di conduzione del metallo, venga trasferito nello stato di affinità $|\alpha(t)\rangle$ al tempo t , quando la particella emessa si trova nella posizione $Z_a(t) \gg z_{\text{IM}}$. Infatti, in questa condizione lo stato $|\alpha(t)\rangle$ coincide con lo stato atomico imperturbato $|a(t)\rangle$. La dinamica comincia al tempo $t = 0$, che coincide con l'istante nel quale entrambe le particelle si trovano oltre il piano immagine. La continuazione analitica per tempi $t < 0$ si ottiene applicando le condizioni di adiabaticità stabilite da Gell-Mann e Low [59], ossia:

$$|a(t < 0)\rangle = |a(0)\rangle, \quad |b(t < 0)\rangle = |b(0)\rangle, \quad (4.1a)$$

$$\hat{h}(t \leq 0) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}_{\text{E}}(0)e^{0+t}. \quad (4.1b)$$

Per ottenere la $R_-(t)$, consideriamo l'operatore di campo per l'elettrone (2.45), nella rappresentazione di Heisenberg:

$$|\Psi(t)\rangle^{\text{H}} = |\alpha(t)\rangle c_{\alpha}^{\text{H}}(t) + |\beta(t)\rangle c_{\beta}^{\text{H}}(t) + \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle c_{\mathbf{k}}^{\text{H}}(t) \quad (4.2)$$

esso evolve nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger:

$$\left[i\partial_t - \hat{h}(t) \right] |\Psi(t)\rangle^{\text{H}} = 0. \quad (4.3)$$

Sostituendo lo sviluppo (4.2) nell'equazione precedente e proiettandola sui bra $\langle\alpha(t)|$, $\langle\beta(t)|$ e $\langle\mathbf{k}|$, in base alle relazioni (2.7) si ottengono le equazioni del moto per gli operatori

di distruzione:

$$[i\partial_t - \varepsilon_\alpha(t)] c_\alpha^H(t) = V_{\alpha\beta}(t) c_\beta^H(t) + \sum_{\mathbf{k}} V_{\alpha\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^H(t), \quad (4.4a)$$

$$[i\partial_t - \varepsilon_\beta(t)] c_\beta^H(t) = V_{\beta\alpha}(t) c_\alpha^H(t) + \sum_{\mathbf{k}} V_{\beta\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^H(t), \quad (4.4b)$$

$$[i\partial_t - \varepsilon_{\mathbf{k}}(t)] c_{\mathbf{k}}^H(t) = V_{\mathbf{k}\alpha}(t) c_\alpha^H(t) + V_{\mathbf{k}\beta}(t) c_\beta^H(t), \quad (4.4c)$$

nelle quali supposto che il termine $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t)$ relativo alle eccitazioni elettrone-lacuna sia trascurabile, così come le derivate adiabatiche del tipo $\langle \zeta(t) | \partial_t | \zeta'(t) \rangle$, con $\zeta \in \{\alpha, \beta, \mathbf{k}\}$. Nel seguito assumeremo anche che per le energie del continuo si abbia $\varepsilon_{\mathbf{k}} \approx \varepsilon_{\mathbf{k}}(t)$.

L'equazione (4.4c) può essere integrata per mezzo del propagatore ritardato di particella libera (3.73), facendo uso dell'approssimazione semiclassica (3.77); quindi, può essere sostituita nelle equazioni (4.4a) e (4.4b), che diventano:

$$\begin{aligned} & \left\{ i\partial_t - \varepsilon_\alpha(t) + i \left[\sum_{\mathbf{k}} \int_{t_0}^t dt' V_{\alpha\mathbf{k}}(t') e^{i \int_{t'}^t d\tau [\varepsilon_\alpha(\tau) - \varepsilon_{\mathbf{k}}]} V_{\mathbf{k}\alpha}(t') \right] \right\} c_\alpha^H(t) \\ & + \left\{ -V_{\alpha\beta}(t) + i \left[\sum_{\mathbf{k}} \int_{t_0}^t dt' V_{\alpha\mathbf{k}}(t') e^{i \int_{t'}^t d\tau [\varepsilon_\beta(\tau) - \varepsilon_{\mathbf{k}}]} V_{\mathbf{k}\beta}(t') \right] \right\} c_\beta^H(t) \\ = & \sum_{\mathbf{k}} V_{\alpha\mathbf{k}}(t) e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0)} c_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (4.5a)$$

e:

$$\begin{aligned} & \left\{ i\partial_t - \varepsilon_\beta(t) + i \left[\sum_{\mathbf{k}} \int_{t_0}^t dt' V_{\beta\mathbf{k}}(t') e^{i \int_{t'}^t d\tau [\varepsilon_\beta(\tau) - \varepsilon_{\mathbf{k}}]} V_{\mathbf{k}\beta}(t') \right] \right\} c_\beta^H(t) \\ & + \left\{ -V_{\beta\alpha}(t) + i \left[\sum_{\mathbf{k}} \int_{t_0}^t dt' V_{\beta\mathbf{k}}(t') e^{i \int_{t'}^t d\tau [\varepsilon_\alpha(\tau) - \varepsilon_{\mathbf{k}}]} V_{\mathbf{k}\alpha}(t') \right] \right\} c_\alpha^H(t) \\ = & \sum_{\mathbf{k}} V_{\beta\mathbf{k}}(t) e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0)} c_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (4.5b)$$

Osserviamo che queste due equazioni sono ancora accoppiate, poichè in entrambe compaiono i due operatori $c_\alpha^H(t)$ e $c_\beta^H(t)$; tuttavia possiamo esprimerle in una forma matriciale

compatta, ponendo:

$$[i\partial_t - H'_{\text{QM}}(t)] \begin{pmatrix} c_\alpha^{\text{H}}(t) \\ c_\beta^{\text{H}}(t) \end{pmatrix} = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0)} \begin{pmatrix} V_{\alpha\mathbf{k}}(t) \\ V_{\beta\mathbf{k}}(t) \end{pmatrix} c_{\mathbf{k}}, \quad (4.6)$$

in tal modo, il calcolo della probabilità di ionizzazione è ricondotto alla soluzione di un'equazione matriciale [32]. In essa l'evoluzione temporale è governata da un nuovo Hamiltoniano, non hermitiano, così definito:

$$H'_{\text{QM}}(t) = H_{\text{QM}}(t) + \Sigma_{\text{QM}}(t), \quad (4.7)$$

nel quale:

$$H_{\text{QM}}(t) = \begin{pmatrix} \varepsilon_\alpha(t) & V_{\alpha\beta}(t) \\ V_{\beta\alpha}(t) & \varepsilon_\beta(t) \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

è il termine energetico, in quanto sulla diagonale principale contiene le energie istantanee dello stato ortonormalizzato di affinità e dello stato della quasi-molecola; mentre sull'altra diagonale si trovano i termini di accoppiamento tra gli stati $|\alpha(t)\rangle$ e $|\beta(t)\rangle$, attraverso il potenziale (2.2). Viceversa, la matrice:

$$\Sigma_{\text{QM}}(t) = -i \sum_k \int_{t_0}^t dt' \begin{pmatrix} V_{\alpha\mathbf{k}}(t) \\ V_{\beta\mathbf{k}}(t) \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} e^{i \int_{t'}^t d\tau [\varepsilon_\alpha(\tau) - \varepsilon_{\mathbf{k}}]} V_{\mathbf{k}\alpha}(t') \\ e^{i \int_{t'}^t d\tau [\varepsilon_\beta(\tau) - \varepsilon_{\mathbf{k}}]} V_{\mathbf{k}\beta}(t') \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

è il termine dissipativo, costituito dalle auto-energie degli stati $|\alpha(t)\rangle$ e $|\beta(t)\rangle$. Con \otimes abbiamo indicato il prodotto tensoriale di due vettori colonna, che fornisce come risultato una matrice 2×2 .

Come abbiamo mostrato nella sezione §3.1, nel caso in cui l'occupazione iniziale dello stato sia trascurabile, è possibile esprimere gli operatori di distruzione $c_\alpha^{\text{H}}(t)$ e $c_\beta^{\text{H}}(t)$,

nella rappresentazione di Heisenberg, mediante le funzioni di Green ritardate:

$$c_{\alpha}^{\text{H}}(t) = i \sum_{\mathbf{k}} G_{\alpha\mathbf{k}}^{+}(t, t_0) c_{\mathbf{k}}, \quad (4.10a)$$

$$c_{\beta}^{\text{H}}(t) = i \sum_{\mathbf{k}} G_{\beta\mathbf{k}}^{+}(t, t_0) c_{\mathbf{k}}; \quad (4.10b)$$

tenendo conto di queste relazioni, l'equazione matriciale (4.6) assume la forma:

$$[i\partial_t - H'_{\text{QM}}(t)] \begin{pmatrix} G_{\alpha\mathbf{k}}^{+}(t, t_0) \\ G_{\beta\mathbf{k}}^{+}(t, t_0) \end{pmatrix} = -ie^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0)} \begin{pmatrix} V_{\alpha\mathbf{k}}(t) \\ V_{\beta\mathbf{k}}(t) \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

nella quale non compaiono più gli operatori, ma solo le funzioni di Green; esse rappresentano le ampiezze di probabilità di transizione che un elettrone, appartenente alla banda di conduzione del metallo nel remoto passato ($t_0 \rightarrow -\infty$), venga trasferito nello stato $|\alpha(t)\rangle$, o in quello di quasi-molecola $|\beta(t)\rangle$, al tempo t . Risolvendo numericamente l'equazione (4.11), possiamo determinare la probabilità di ionizzazione negativa, che in base alla (4.10a), può essere espressa come [30, 31, 32]:

$$R_{-}(t) = \sum_{\mathbf{k}} |G_{\alpha\mathbf{k}}^{+}(t, t_0)|^2 \Theta(\varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (4.12)$$

Per ragioni che saranno chiare più in avanti, definiamo anche una probabilità di ionizzazione negativa, $R'_{-}(t)$, per lo stato di quasi-molecola, che si ottiene dall'equazione precedente sostituendo $G_{\alpha\mathbf{k}}^{+}(t, t_0)$ con $G_{\beta\mathbf{k}}^{+}(t, t_0)$, cioè:

$$R'_{-}(t) = \sum_{\mathbf{k}} |G_{\beta\mathbf{k}}^{+}(t, t_0)|^2 \Theta(\varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (4.13)$$

Prima di mostrare il calcolo della (4.12), è utile discutere gli elementi di matrice che compaiono nelle (4.8) e (4.9) e che sono stati calcolati tutti numericamente. A causa del differente moto delle particelle (a) e (b), questi termini evolvono secondo due diverse scale temporali. Ciò è evidente se guardiamo la figura 4.1-(a,b), nella quale abbiamo riportato le energie rinormalizzate *effettive* degli stati $|\alpha(t)\rangle$ e $|\beta(t)\rangle$ per i sistemi $\text{Ag}^{-}/\text{Ag}(100)$

ed $Au^-/Au(100)$, ossia:

$$\varepsilon'_\alpha(t) = \text{Re}[H'_{\text{QM}}(t)]_{\alpha\alpha} = \varepsilon_\alpha(t) + \text{Re}[\Sigma_{\text{QM}}(t)]_{\alpha\alpha}, \quad (4.14a)$$

$$\varepsilon'_\beta(t) = \text{Re}[H'_{\text{QM}}(t)]_{\beta\beta} = \varepsilon_\beta(t) + \text{Re}[\Sigma_{\text{QM}}(t)]_{\beta\beta}. \quad (4.14b)$$

I valori delle energie $\varepsilon_\alpha(t)$ ed $\varepsilon_\beta(t)$ vengono modificati dal termine legato alla parte reale della matrice delle auto-energie (4.9), il cui effetto si manifesta nelle oscillazioni che caratterizzano le due curve. Esse risultano più accentuate nel caso dell'Oro (figura 4.1-(b)), dove l'interazione quasi-molecolare è evidentemente più forte. Nella stessa figura, per confronto, abbiamo riportato l'energia $\varepsilon_\alpha(t)$, che non contiene il termine di rinormalizzazione $\text{Re}[\Sigma_{\text{QM}}(t)]_{\alpha\alpha}$; si vede bene come il suo andamento sia molto diverso rispetto alla $\varepsilon'_\alpha(t)$, non soltanto per l'assenza di oscillazioni, ma anche per un diverso valore dello shift iniziale. Subito dopo l'emissione, l'energia $\varepsilon'_\alpha(t)$ mostra uno shift negativo rispetto al valore imperturbato $-A$, dovuto all'effetto predominante del potenziale di superficie v_s ; invece $\varepsilon'_\beta(t)$ viene promossa al di sopra del livello di vuoto, poichè la particella (b) si trova più vicina al piano immagine e quindi risente maggiormente degli effetti del potenziale Δv_{QM}^s . Per tempi lunghi, sia $\varepsilon'_\alpha(t)$ che $\varepsilon'_\beta(t)$, tendono al valore asintotico dell'energia di affinità, rispettivamente come $1/Z_a(t)$ ed $1/Z_b(t)$. Quando le curve delle due energie si incrociano, è possibile lo scambio di carica risonante tra gli stati $|\alpha(t)\rangle$ e $|\beta(t)\rangle$, attraverso i termini:

$$V'_{\alpha\beta}(t) = [H'_{\text{QM}}(t)]_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta}(t) + [\Sigma_{\text{QM}}(t)]_{\alpha\beta}, \quad (4.15a)$$

$$V'_{\beta\alpha}(t) = [H'_{\text{QM}}(t)]_{\beta\alpha} = V_{\beta\alpha}(t) + [\Sigma_{\text{QM}}(t)]_{\beta\alpha}, \quad (4.15b)$$

questo implica che il canale di ionizzazione indiretto, $|\mathbf{k}\rangle \rightarrow |\beta(t)\rangle \rightarrow |\alpha(t)\rangle$, diventa competitivo con quello diretto $|\mathbf{k}\rangle \rightarrow |\alpha(t)\rangle$.

Per evidenziare maggiormente gli effetti legati alla formazione del sistema quasi-molecolare, abbiamo determinato lo spettro istantaneo dell'Hamiltoniano $H'_{\text{QM}}(t)$, i cui autovalori sono della forma $\varepsilon_\pm(t) - i\Delta_\pm(t)$. Gli autostati corrispondenti, che indichiamo con $|+(t)\rangle$ e $|-(t)\rangle$, ottenuti da una combinazione lineare degli stati $|\alpha(t)\rangle$ e $|\beta(t)\rangle$, possono essere identificati, rispettivamente, con lo stato di anti-legame e con quello di legame della quasi-molecola. Le energie, $\varepsilon_\pm(t)$, di questi due stati sono anch'esse rappresentate nella

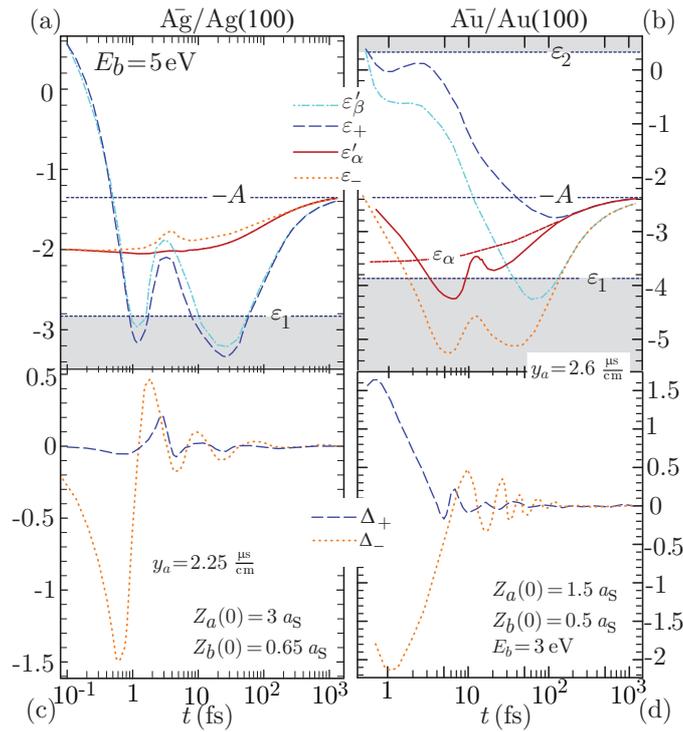


Figura 4.1: Energie (ε_{\pm}) ed allargamenti (Δ_{\pm}) istantanei degli orbitali di legame e di anti-legame del sistema quasi-molecolare formato dagli atomi (a) e (b), con i parametri dei sistemi $Ag^-/Ag(100)$ ed $Au^-/Au(100)$. Nelle figure (A) e (B), per confronto, sono riportate anche le energie rinormalizzate ε'_{α} e ε'_{β} . Nella figura (B) è riportata anche l'energia ε_{α} per poter meglio visualizzare l'effetto prodotto dalla matrice delle auto-energie.

figura 4.1-(a)(b). insieme alle energie $\varepsilon'_{\alpha}(t)$ ed $\varepsilon'_{\beta}(t)$. Notiamo che, per tempi lunghi, l'energia $\varepsilon_{+}(t)$ tende al valore $\varepsilon'_{\alpha}(t)$, mentre l'energia $\varepsilon_{-}(t)$ tende verso $\varepsilon'_{\beta}(t)$. Questo vuol dire che se un elettrone occupa lo stato di antilegame, esso sarà rilevato nello stato di affinità dell'atomo (a). Nel caso dell'Oro, l'energia di legame $\varepsilon_{-}(t)$ è molto più vicina al livello di Fermi, rispetto ad $\varepsilon'_{\alpha}(t)$ ed $\varepsilon'_{\beta}(t)$, e questo aumenta la probabilità che un elettrone possa essere catturato nello stato quasi-molecolare.

Nella figura 4.1-(c)(d) sono riportati gli allargamenti, $\Delta_{\pm}(t)$, degli stati quasi-molecolari. Essi tendono a zero con un andamento oscillatorio che decresce esponenzialmente. Questo comportamento si spiega considerando che le energie istantanee degli stati ortonormalizzati si mantengono quasi sempre all'interno della gap, cioè al di sopra dell'energia ε_1 , di conseguenza i loro allargamenti sono virtualmente nulli. Pertanto le oscillazioni vengono indotte dai fattori di fase $\exp\left\{i \int_{t'}^t d\tau [\varepsilon_{\alpha(\beta)}(\tau) - \varepsilon_{\mathbf{k}}]\right\}$ che compaiono nell'espressione di $\Sigma_{\text{QM}}(t)$ (4.9), mentre il loro decremento esponenziale dipende dall'andamento asintotico

dei termini di hopping $V_{\alpha\mathbf{k}}(t)$ e $V_{\beta\mathbf{k}}(t)$.

Torniamo adesso alla soluzione dell'equazione (4.11). La condizione iniziale è determinata dalla distribuzione elettronica della banda di conduzione del metallo all'istante $t = 0$. Sappiamo che lo stato di carica finale del livello di affinità $|a(t \rightarrow \infty)\rangle$, non dipende dalla sua occupazione iniziale [21], inoltre possiamo applicare le condizioni di adiabaticità (4.1) per la continuazione analitica del problema a tempi $t < 0$; questo ci permette di calcolare esattamente, cioè in modo analitico, le ampiezze di probabilità $G_{\alpha\mathbf{k}}^+(0, t_0)$ e $G_{\beta\mathbf{k}}^+(0, t_0)$, perché la loro evoluzione dal remoto passato sino all'istante iniziale è stazionaria. Considerando tutto questo, la soluzione dell'equazione (4.11) per tempi $t \leq 0$ sarà:

$$\begin{pmatrix} G_{\alpha\mathbf{k}}(0, t_0) \\ G_{\beta\mathbf{k}}(0, t_0) \end{pmatrix} = -ie^{it_0\varepsilon_{\mathbf{k}}} \frac{T'_{\mathbf{k}}}{|T'_{\mathbf{k}}|} \begin{pmatrix} V_{\alpha\mathbf{k}}(0) \\ V_{\beta\mathbf{k}}(0) \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

dove:

$$T'_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon'_{\beta}(0) & V'_{\alpha\beta}(0) \\ V'_{\alpha\beta}(0) & \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon'_{\alpha}(0) \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

può essere visto come un Hamiltoniano di accoppiamento tra lo stato $|\mathbf{k}\rangle$ e gli stati di affinità. L'equazione (4.16) rappresenta la condizione iniziale per poter risolvere numericamente la (4.11) per ogni stato $|\mathbf{k}\rangle$ e per $t > 0$. Le ampiezze $G_{\alpha\mathbf{k}}^+(t, t_0)$ e $G_{\beta\mathbf{k}}^+(t, t_0)$ così calcolate, permettono di determinare le probabilità di ionizzazione negativa per lo stato $|\alpha(t)\rangle$ e per lo stato $|\beta(t)\rangle$, attraverso le (4.12) e (4.13).

I risultati ottenuti sono riportati nella figura 4.2, sia per l'Argento che per l'Oro. Essi si riferiscono ad un sistema nel quale la particella (a) si muove con velocità $v_{a\perp} = 1/y_a$ lungo l'asse z , mentre la particella (b) ha energia cinetica E_b ; i valori numerici di y_a ed E_b sono indicati all'interno della figura. Una caratteristica importante è l'esistenza di un tempo t_f , tale che per $t \geq t_f$ le probabilità di ionizzazione $R_-(t)$ ed $R'_-(t)$ diventano indipendenti dal tempo, alle energie considerate. Il valore di t_f aumenta con il diminuire dell'energia E_a ; esso può variare tra 10–200 fs, per valori di E_a compresi tra 10–300 eV. Il segno evidente degli scambi di carica tra gli stati $|\alpha(t)\rangle$ e $|\beta(t)\rangle$, è rappresentato

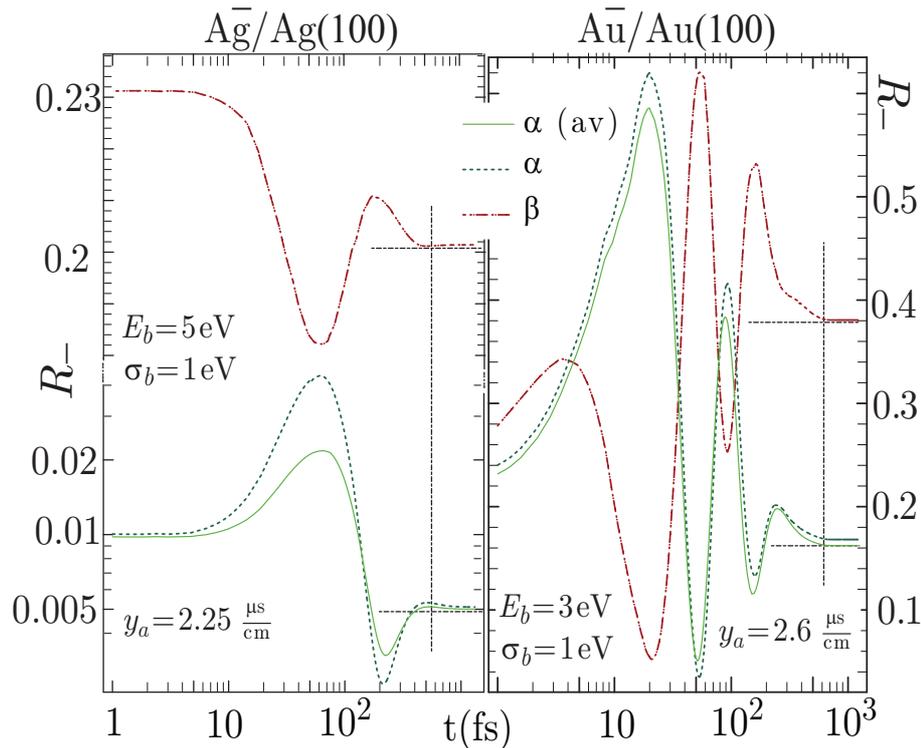


Figura 4.2: Probabilità di ionizzazione $R_-(t)$ ed $R'_-(t)$ per gli stati ortonormalizzati di affinità, riferiti sempre ai parametri dei sistemi $Ag^-/Ag(100)$ ed $Au^-/Au(100)$. $\langle R_-(t) \rangle$ è ottenuta considerando una media della $R_-(t)$, rispetto ad una distribuzione Gaussiana di particelle (b) aventi energia media E_b e deviazione standard σ_b .

dall'andamento oscillante di $R_-(t)$ ed $R'_-(t)$, che si verifica sino a tempi dell'ordine $\sim 10^2$ fs, per energie cinetiche $E_a \lesssim 15$ eV ed $E_b \lesssim 1$ eV. Dunque, in questo intervallo di tempo prevale il meccanismo di scambio di carica indiretto, $|\mathbf{k}\rangle \rightarrow |\beta(t)\rangle \rightarrow |\alpha(t)\rangle$, legato alla formazione dei sistemi quasi-molecolari, i quali influenzano la dinamica del sistema fino a tempi $\sim 10^2$ fs.

Sempre nella figura 4.2, è mostrata la probabilità di ionizzazione $\langle R_-(t) \rangle$, ottenuta mediante la probabilità di ionizzazione dell'atomo (a) per una distribuzione Gaussiana di atomi (b), con energia E_b e deviazione standard σ_b riportate nella figura. Questa quantità, calcolata al tempo t_f , ossia $\langle R_-(t_f) \rangle$, e rappresentata in funzione dell'inverso della velocità della particella emessa, y_a , ci permette il confronto con le distribuzioni sperimentali ottenute da P. van Der Heide [25] per i sistemi $Ag^-/Ag(100)$ ed $Au^-/Au(100)$. L'energia E_b è usata come parametro di adattamento ai dati sperimentali, assumendo valori compresi nell'intervallo 1 – 7 eV, in entrambi i sistemi. Nella figura 4.3 è pos-

sibile notare un buon adattamento tra i risultati teorici e quelli sperimentali. Si vede come il modello generalizzato riesce a riprodurre l'andamento delle misure sperimentali sia alle alte energie di emissione, corrispondenti a piccoli valori di y_a , sia alle basse energie, dove si verifica un aumento della popolazione di ioni negativi per $y_a \gtrsim 10^{-6}$ s/cm. Nell'ambito del modello generalizzato, tale aumento viene spiegato con l'aumento della probabilità di scambi di carica indiretti, legato all'aumentare della durata della vita media della quasi-molecola, con il diminuire dell'energia E_a . Anche il decremento esponenziale della popolazione degli ioni, a piccoli valori di y_a , dovuto al meccanismo base di hopping [19, 20, 21, 58], viene correttamente riprodotto.

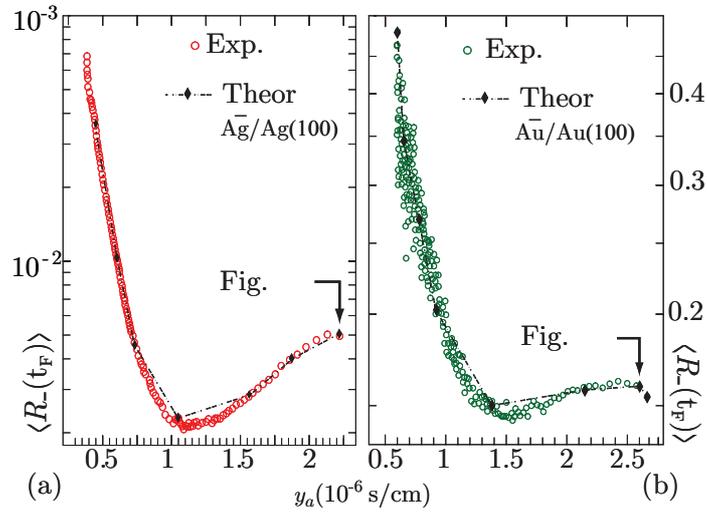


Figura 4.3: Confronto tra le probabilità di ionizzazione negativa ottenute teoricamente per i sistemi $Ag^-/Ag(100)$ ed $Au^-/Au(100)$ e le misure sperimentali riportate in [25].

4.2 Ionizzazione negativa: metodo della propagazione del pacchetto d'onda.

Nella sezione precedente abbiamo determinato la probabilità di ionizzazione negativa per i sistemi $Ag^-/Ag(100)$ ed $Au^-/Au(100)$ attraverso il calcolo dell'ampiezza di probabilità di transizione $G_{\alpha\mathbf{k}}^+(t, t_0) = -i \langle a(t) | \hat{u}(t, t_0) | \mathbf{k} \rangle$; quest'ultima è stata ottenuta partendo dalla decomposizione spettrale dell'Hamiltoniano di sistema in una opportuna base ortonormalizzata. Adesso mostriamo come sia possibile determinare $G_{\alpha\mathbf{k}}^+(t, t_0)$ attraverso

so un altro metodo, la propagazione del pacchetto d'onda, basato sul calcolo diretto dell'operatore di evoluzione temporale del sistema, $\hat{u}(t, t_0)$.

Abbiamo visto, sempre nella sezione precedente (figura 4.2), che esiste un tempo, t_f , dopo il quale la probabilità di ionizzazione negativa per lo stato $|\alpha(t)\rangle$, ossia $R_-(t)$, resta quasi costante nel tempo. Questa caratteristica può essere posta in maggiore evidenza se consideriamo la densità di probabilità:

$$P_\alpha(\varepsilon_{\mathbf{k}}, t) = \rho(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \int d^2\Omega_{\mathbf{k}} |G_{\alpha\mathbf{k}}^+(t, -\infty)|^2, \quad (4.18)$$

che un elettrone, in uno stato di energia $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ della banda di conduzione del metallo, sia trasferito nello stato di affinità $|\alpha(t)\rangle$ al tempo t . Con $\rho(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ indichiamo la densità degli stati del metallo, quando esso è imperturbato. In tal modo la probabilità di ionizzazione negativa si ottiene da:

$$R_-(t) = \int^{-\phi} d\varepsilon_{\mathbf{k}} P_\alpha(\varepsilon_{\mathbf{k}}, t). \quad (4.19)$$

Il calcolo di $P_\alpha(\varepsilon_{\mathbf{k}}, t)$, effettuato con il metodo della decomposizione spettrale per il sistema $Au^-/Au(100)$, è mostrato nella figura 4.4, nella quale sono indicati anche tutti i valori dei parametri utilizzati. E' stato verificato che per tempi maggiori di $t_f \sim 700$ fs, la funzione $P_\alpha(\varepsilon_{\mathbf{k}}, t)$ si mantiene approssimativamente costante. A questo tempo, la particella si trova ad una distanza di ~ 50 au dalla superficie, e si ha $R_-(t_f) = 0.159$, in accordo con le misure sperimentali riportate in [25].

Tutto questo ci porta a concludere che la particella emessa può considerarsi imperturbata per tempi $t \geq t_f$ e che per questi tempi lo stato $|a(t)\rangle$ è uno stato quasi stazionario del sistema. Partendo da queste condizioni, l'idea che sta alla base del metodo è quella di determinare l'evoluzione dello stato atomico, a ritroso nel tempo, partendo dall'istante t_f per arrivare ad un tempo $t < t_f$. Pertanto, il nostro scopo sarà quello di calcolare lo stato:

$$|\psi_\alpha(t, t_f)\rangle = \hat{u}(t, t_f)|a(t_f)\rangle, \quad (4.20)$$

la cui sovrapposizione con lo stato del metallo $|\mathbf{k}\rangle$, ci darà proprio la funzione di Green

ritardata $G_{\alpha\mathbf{k}}^+(t, t_f)$; infatti si ha:

$$G_{\alpha\mathbf{k}}^+(t_f, t) = -i \langle a(t_f) | \hat{u}(t_f, t) | \mathbf{k} \rangle = -i \int d^3r \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}; t, t_f) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle. \quad (4.21)$$

Attraverso la (4.20), possiamo spingerci a ritroso nel tempo sino a raggiungere l'istante al quale la particella ha appena superato il piano immagine, che coincide con il tempo $t = 0$. In tal caso la (4.21) rappresenta proprio l'ampiezza di probabilità che un elettrone della banda di conduzione sia trasferito nello stato di affinità dell'atomo emesso, al tempo t_f . Dobbiamo però sottolineare il fatto che, nell'istante in cui viene emessa la particella, il solido non si trova in uno stato imperturbato; dunque, la probabilità di ionizzazione negativa sarà approssimativamente data da:

$$R_-(t) \approx \sum_{\mathbf{k}} n(\varepsilon_{\mathbf{k}}, 0) |G_{\alpha\mathbf{k}}^+(t_f, 0)|^2, \quad (4.22)$$

dove:

$$n(\varepsilon_{\mathbf{k}}, 0) = \sum_{\mathbf{k}'} |G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^+(0, t_0)|^2 n(\varepsilon_{\mathbf{k}'}, t_0) \quad (4.23)$$

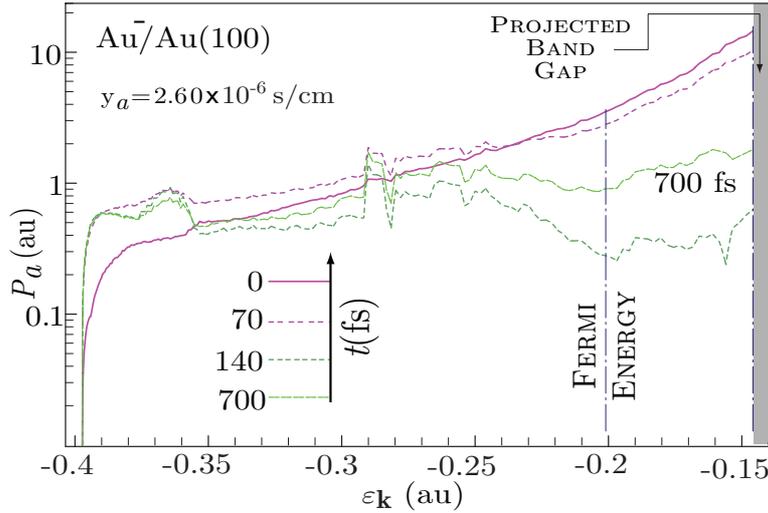


Figura 4.4: Densità di probabilità (4.18) per il sistema $Au^-/Au(100)$. L'energia finale di emissione della particella (a), posta inizialmente in $Z_a^0 = 1.5a_s$ ($a_s = 3.853$ au), è stata fissata al valore $E_a = 15$ eV. Per l'atomo di tipo (b), posto nella posizione iniziale $Z_b^0 = 1.5a_s$, è stata considerata una distribuzione Gaussiana, centrata in $E_b = 3$ eV, con deviazione standard $\sigma_b = 1$ eV.

rappresenta il numero di occupazione di uno stato della banda al momento dell'emissione. Questo può essere ottenuto dalla soluzione analitica dell'equazione (4.4c), data da:

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^+(0, t_0) = -ie^{it_0\varepsilon_{\mathbf{k}}} \left\{ \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \frac{T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(0)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i0^+} \right\}, \quad (4.24)$$

nella quale $T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ rappresenta la matrice per le eccitazioni elettrone-lacuna prodotte dal potenziale di hopping, cioè:

$$T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(0) = \begin{pmatrix} V_{\alpha\mathbf{k}}(0) & V_{\beta\mathbf{k}}(0) \end{pmatrix} \frac{H'_{\mathbf{k}'}}{|H'_{\mathbf{k}'}|} \begin{pmatrix} V_{\alpha\mathbf{k}'}(0) \\ V_{\beta\mathbf{k}'}(0) \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

Per l'implementazione del calcolo abbiamo seguito l'approccio di Borisov ed al. [36]. A partire dalla funzione d'onda dello stato atomico di affinità $\psi_{\alpha}(\mathbf{r}; t, t_f) = \langle \mathbf{r} | \psi_{\alpha}(t, t_f) \rangle$, è stata introdotta la funzione:

$$f_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = x \psi_{\alpha}(x, z; t, t_f), \quad (4.26)$$

con $x = \sqrt{r_{\parallel}}$, rappresentandola in coordinate cilindriche, (r_{\parallel}, ϕ, z) , su una griglia bidimensionale, situata in un piano ortogonale alla superficie del metallo. La griglia si estende sino a $z = 100$ all'esterno del solido, mentre all'interno essa comprende ~ 50 piani atomici. Nella direzione parallela alla superficie, essa si estende da $x = 0$ sino ad $x = 10$. Per la spaziatura della griglia, i valori $\Delta z = 0.2$ e $\Delta x = 0.02$ si sono dimostrati adeguati. La scelta delle coordinate cilindriche è legata al fatto che il potenziale (2.2) possiede una simmetria di tipo cilindrica, essendo invariante per rotazioni attorno all'asse z ; inoltre la funzione d'onda dello stato di affinità che consideriamo ha una simmetria di tipo s e quindi non dipende dall'angolo ϕ . L'istante di tempo t_f è stato scelto in modo tale che la particella si trovasse ad una distanza $Z_a(t_f) \approx 50$ au; ad essa corrispondono tempi compresi tra $\sim 150 - 1000$ fs, per energie della particella $E_a \approx 10 - 100$ eV. L'intervallo di tempo $[0, t_f]$ è stato discretizzato scegliendo un passo temporale $\delta t = 2$ au, in tal modo il tempo t_n corrisponde all'istante $t_f - n \delta t$.

La propagazione della funzione d'onda nell'intervallo di tempo scelto, è ottenuta a partire

dalla (4.20) per mezzo dell'operatore di evoluzione temporale; si ha:

$$|\psi_\alpha(t_m)\rangle = \hat{u}(t_m, t_{m-1})|\psi_\alpha(t_{m-1})\rangle, \quad (4.27)$$

quindi, applicando l'usuale regola di composizione, $\hat{u}(t_n, t_f) = \prod_{m=1}^n \hat{u}(t_m, t_{m-1})$, è possibile ricostruire l'evoluzione dello stato atomico. Se δt è sufficientemente piccolo, si può approssimare l'operatore di evoluzione temporale tra due istanti successivi con [36]:

$$\begin{aligned} \hat{u}(t_m, t_{m-1}) \approx & e^{-\frac{i}{2} \int_{t_{m-1}}^{t_m} d\tau v'_E(\mathbf{r}, \tau)} e^{-i \delta t \hat{T}_x} \\ & \times e^{-i \delta t \hat{T}_z} e^{-\frac{i}{2} \int_{t_{m-1}}^{t_m} d\tau v'_E(\mathbf{r}, \tau)}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Il potenziale v'_E comprende la parte locale del potenziale (2.2), cui viene aggiunta una componente immaginaria, detta *potenziale ottico*, centrata sulla posizione istantanea della particella, che sopprime le possibili riflessioni del pacchetto d'onda che si originano in corrispondenza dei bordi della griglia. \hat{T}_x e \hat{T}_z rappresentano, rispettivamente, la componente parallela e quella ortogonale dell'operatore energia cinetica in coordinate cilindriche, ossia:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{T}_x = -\frac{1}{2\sqrt{r_\parallel}} \frac{\partial}{\partial r_\parallel} \left(r_\parallel \frac{\partial}{\partial r_\parallel} \right) \frac{1}{\sqrt{r_\parallel}} \langle \mathbf{r} |, \quad (4.29)$$

$$\langle \mathbf{r} | \hat{T}_z = -\frac{\partial^2}{(\partial z)^2} \langle \mathbf{r} |. \quad (4.30)$$

Entrambi gli operatori vengono discretizzati sulla griglia:

$$x_p = p \Delta x, \quad z_m = m \Delta z, \quad (4.31)$$

con $1 \leq p \leq 500$, e $-700 \leq z \leq 700$ au; quindi, usando l'algoritmo di Crank–Nicholson [36, 37], il calcolo dei termini del tipo $e^{-i \delta t \hat{T}_x} f_\alpha(\mathbf{r}, t)$ ed $e^{-i \delta t \hat{T}_z} f_\alpha(\mathbf{r}, t)$, viene ricondotto alla diagonalizzazione di una matrice tridiagonale. In tal modo è possibile calcolare la funzione $f_\alpha(\mathbf{r}, t)$ ad ogni passo temporale.

Le figure 4.5 e ?? mostrano la densità di probabilità spaziale:

$$p_\alpha(r_\parallel, z, t) = \int d\phi |\langle r_\parallel, \phi, z | \psi_\alpha(t, t_f) \rangle|^2 \quad (4.32)$$

calcolata per lo stato elettronico di affinità dei sistemi $Au^-/Au(100)$ e $Ag^-/Ag(100)$, in differenti istanti di tempo. La diffusione del pacchetto d'onda, a causa dell'interazione con la superficie, è chiaramente visibile. Essa si traduce in una diminuzione della localizzazione della densità di probabilità spaziale imperturbata $p_\alpha^0(r_\parallel, z) = p_\alpha(r_\parallel, z, t_f)$. Inoltre, nell'intervallo compreso tra $Z_a(t) \leq z \leq Z_b(t)$ si notano delle strutture localizzate attribuibili a correlazioni di tipo quasi-molecolare, tra gli stati elettronici delle particelle (a) e (b).

A partire dalla funzione $f_\alpha(\mathbf{r}, t)$, la funzione di Green ritardata (4.21) può essere determinata numericamente ad ogni passo temporale attraverso la relazione:

$$G_{\alpha\mathbf{k}}^+(t_f, t) = -2\pi i \int dz \langle z | k_\perp \rangle \int_0^\infty dr_\parallel f_\alpha^*(\mathbf{r}, t) J_0(k_\parallel r_\parallel), \quad (4.33)$$

nella quale J_0 indica la funzione di Bessel, mentre k_\perp e \mathbf{k}_\parallel rappresentano la componente ortogonale e quella parallela del vettore d'onda dell'elettrone rispetto alla superficie. Se

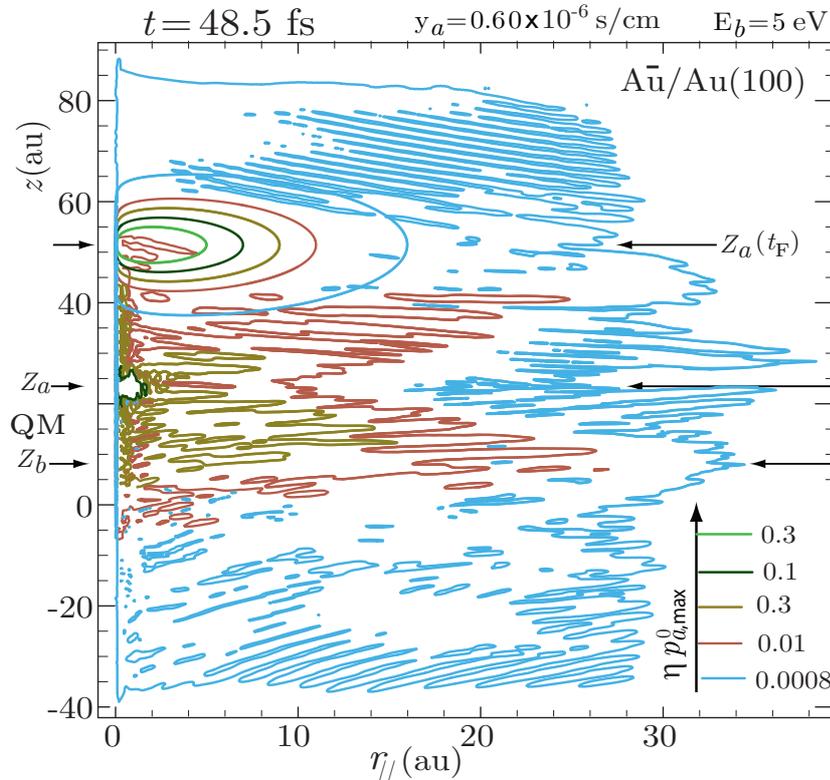


Figura 4.5: Densità di probabilità spaziale (4.32) per il sistema $Au^-/Au(100)$. Le curve dei contorni sono calcolate al valore $p_a = \eta p_{a,\max}^0$, dove $p_{a,\max}^0$ rappresenta il valore massimo della densità di probabilità spaziale riferita alla funzione d'onda di affinità imperturbata $\langle \mathbf{r} | a(t_f) \rangle$.

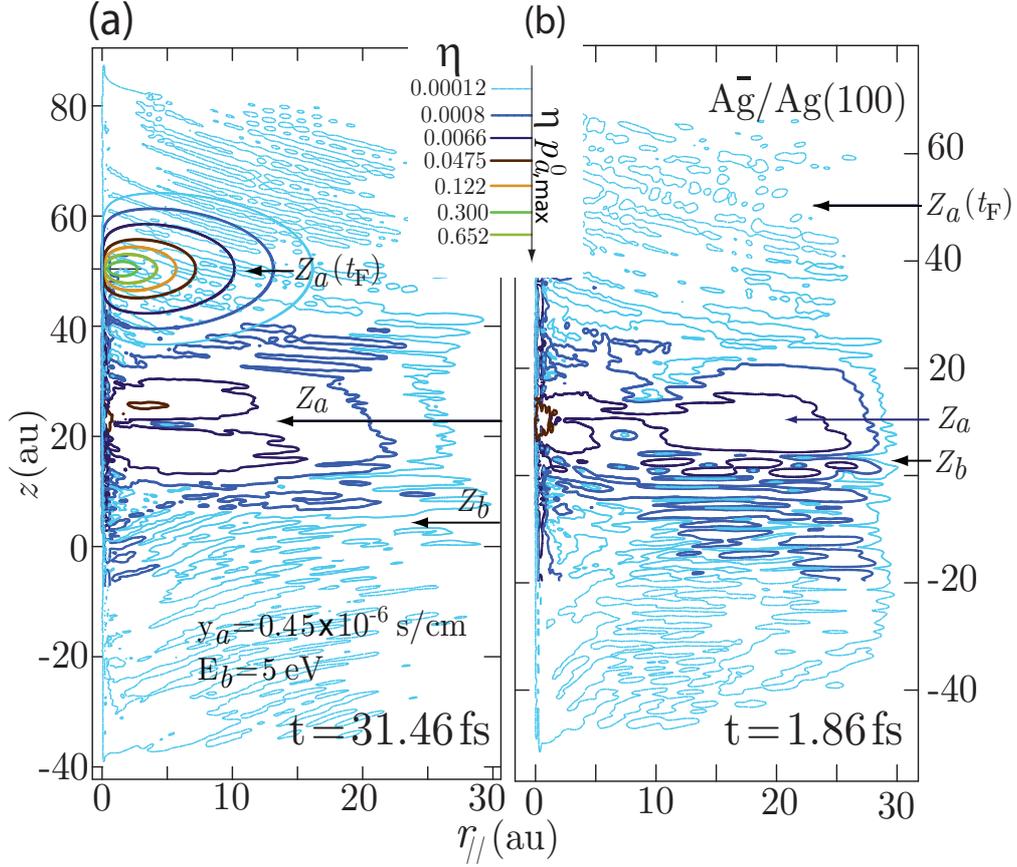


Figura 4.6: Densità di probabilità spaziale (4.32) per il sistema $Ag^-/Ag(100)$, calcolate a due differenti istanti di tempo. Le curve dei contorni sono calcolate al valore $p_a = \eta p_{a,\max}^0$, dove $p_{a,\max}^0$ è quello definito nella figura ??.

questa quantità la calcoliamo all'istante di emissione della particella e la sostituiamo nella (4.18), otteniamo:

$$P_\alpha^0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \rho(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \int d^2\Omega_{\mathbf{k}} |G_{\alpha\mathbf{k}}^+(t_f, 0)|^2, \quad (4.34)$$

che rappresenta la densità di probabilità che un elettrone appartenente alla banda di conduzione del solido (supposta imperturbata) nell'istante di emissione, sia trasferito nello stato $|a(t)\rangle$ al tempo $t = t_f$. Attraverso la $P_\alpha^0(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ possiamo confrontare i risultati che si ottengono con il metodo della propagazione del pacchetto d'onda e con il metodo spettrale. Questo è mostrato nella figura 4.7, dalla quale si nota che $P_\alpha^0(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ mostra sostanzialmente lo stesso andamento per i due metodi, almeno nei sistemi che abbiamo analizzato.

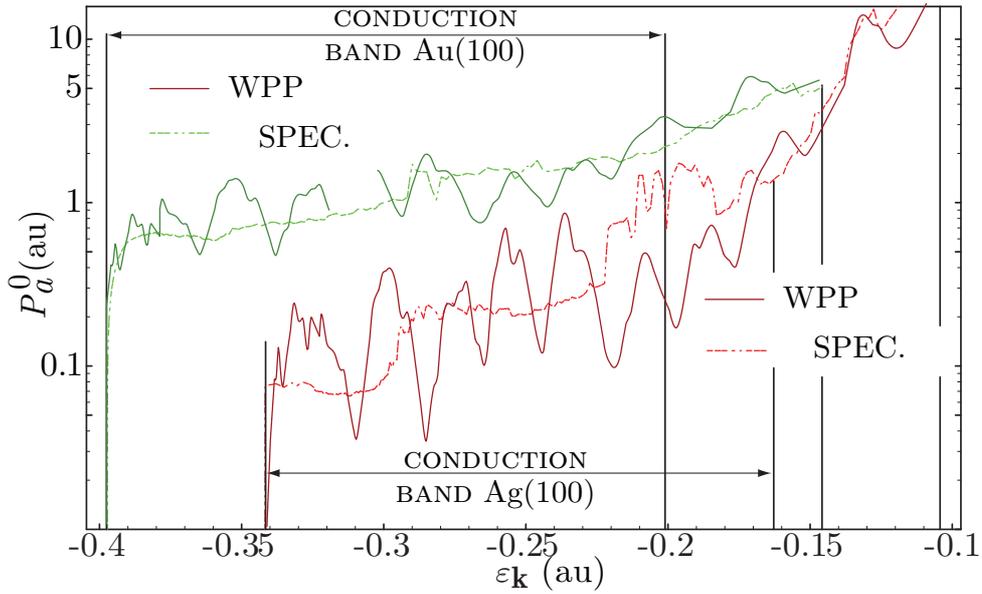


Figura 4.7: Densità di probabilità di ionizzazione (4.34) calcolata per i sistemi $Ag^-/Ag(100)$ ed $Au^-/Au(100)$ sia con il metodo spettrale, che con la propagazione del pacchetto d'onda.

4.3 Neutralizzazione risonante di ioni alcalini ad energie ipertermiche.

In questa sezione applicheremo il modello generalizzato a doppio livello risonante allo studio dello scattering di ioni Na^+ che incidono, ad energie ipertermiche, su una superficie pulita di Rame monocristallino, con simmetria del tipo (100). In generale, lo scattering di ioni alcalini su superfici metalliche è un sistema largamente studiato in letteratura. Storicamente esso è stato usato come sistema-modello per verificare e confrontare i modelli teorici per i processi di scambio di cariche [21]. Inoltre, la relativa facilità sia nel produrre fasci ionici di specie alcaline a diverse energie, sia nel poter misurare i differenti stati elettronici delle particelle diffuse, rende disponibile una grande quantità di dati sperimentali.

Nel limite di alte energie (~ 1 keV), il processo di neutralizzazione è totalmente determinato dal trasferimento risonante diretto di cariche, per effetto tunnel, tra la banda di conduzione del solido ed il livello di valenza dello ione. In tal caso, il modello base di Anderson e Newns riesce bene a riprodurre la probabilità di neutralizzazione misurata sperimentalmente. Viceversa, nel caso di energie dell'ordine di qualche eV, i processi che

determinano lo stato di carica finale della particella diffusa sembrano dipendere dal tipo di collisione con la superficie [40]. Inoltre, a causa del suo moto estremamente lento, quando si trova in prossimità della superficie, la particella può ripetutamente scambiare cariche con il solido. Di conseguenza essa perde memoria del suo stato di carica iniziale ed il processo di neutralizzazione è interamente determinato dalla porzione uscente della sua traiettoria. In questo senso, il problema può essere trattato in modo analogo a quello della ionizzazione risonante nell'emissione secondaria.

Il nostro studio ha riguardato in primo luogo l'analisi delle possibili traiettorie seguite dallo ione incidente, per distinguere i processi a singolo scattering da quelli a scattering multiplo. Nel primo caso la particella non riesce a penetrare all'interno del solido e lo scattering è determinato dal potenziale dell'intera superficie. Nello scattering multiplo, invece, lo ione incidente penetra all'interno dei primi strati atomici della superficie, subendo collisioni multiple ed originando dei recoil, ed infine viene riemesso. Alcune di queste traiettorie sono mostrate nella figura 4.8(A)-(D) e si riferiscono ad uno ione Na^+ che incide con un'energia di 50 eV su un bersaglio costituito da ~ 5000 atomi di Rame, sistemati in un reticolo FCC, con una superficie del tipo (100). Esse sono state ottenute attraverso simulazioni di Dinamica Molecolare, secondo il procedimento illustrato nella sezione §2.2. E' stato incluso anche l'effetto legato alla carica-immagine della particella incidente. Traiettorie simili erano state ottenute da Keller ed al. [40], attraverso il programma di calcolo SAFARI; e da Sroubek ed al. [43], che hanno usato il potenziale di Morse per descrivere l'interazione tra gli atomi del bersaglio. Per le traiettorie (i) e (ii), la frazione misurata sperimentalmente di atomi di Sodio neutri, emessi con un'angolo di 35° , rispetto alla normale alla superficie ed energie cinetiche di $\sim 23 - 27$ eV, varia tra $0.06 - 0.09$ [40, 60]; nel caso delle traiettorie (iii_a)-(iii_b), la frazione di atomi neutri è risultata maggiore di 0.4 [40].

Sroubek [43] ha mostrato che la probabilità di neutralizzazione nel caso di processi a singolo scattering, del tipo riportato nelle figure 4.8, è ottenibile applicando il modello base di Anderson e Newns nell'approssimazione di banda infinita. Nel caso di scattering multiplo, invece, l'applicazione del modello semi-fenomenologico descritto nella sezione §3.2, non porta a risultati soddisfacenti.

Nella traiettoria riportata in figura 4.8-(C), lo ione incidente, dopo aver subito uno scat-

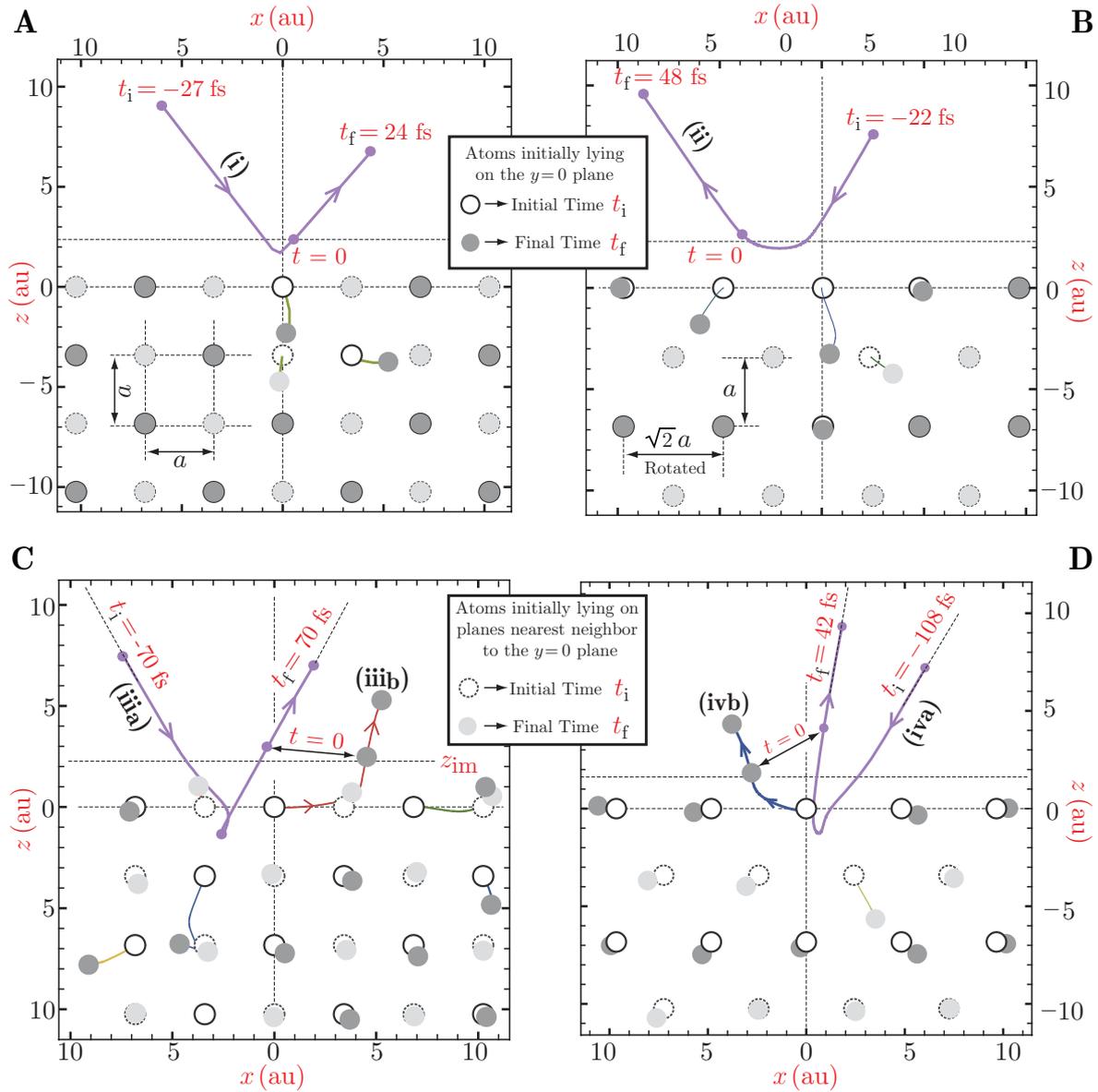


Figura 4.8: Traiettorie, ottenute mediante simulazioni, per un proiettile Na^+ che incide ad un'energia di 50 eV su un bersaglio di $Cu(100)$ formato da ~ 5000 atomi, ad un'angolo di 30° . Nelle (A) e (B), sono mostrate traiettorie a singolo scattering; l'atomo di Na lascia la superficie con un'energia cinetica di $\sim 23 - 27$ eV, in un'angolo di $\sim 33 - 35^\circ$. Nelle (C) e (D) l'atomo di Na lascia la superficie con un'energia cinetica di $\sim 2.9 - 3.3$ eV, in un'angolo di $\sim 11 - 32^\circ$, mentre viene emessa una particella del bersaglio con un'energia cinetica di $\sim 0.7 - 1.1$ eV. Va osservato che il piano di incidenza in (B) e (D) è ruotato di 45° rispetto a (C) ed (A). Il valore $a = 3.615$ au indica la costante reticolare. Le simulazioni sono state effettuate con un passo temporale di ~ 1 au.

tering multiplo, viene riemesso dal solido con un'energia cinetica di ~ 3 eV, in un'angolo di 32° , e l'energia cinetica ceduta al bersaglio porta all'emissione di una particella del substrato con un'energia cinetica di ~ 1 eV, che segue la traiettoria (iii_b). Nella figu-

ra 4.8-(D), le traiettorie (iv_a)-(iv_b) mostrano caratteristiche simili a quelle (iii_a)-(iii_b), tuttavia lo ione viene emesso dalla superficie secondo un angolo diverso da quello misurato sperimentalmente in [40]. Ripetendo la stessa simulazione, sempre relativa a processi di scattering multiplo originati da uno ione Na^+ con energia di 50 eV ed angolo di incidenza di 30° , su circa ~ 100 punti di impatto scelti all'interno della cella primitiva della superficie $Cu(100)$, abbiamo verificato che generalmente essa comporta l'emissione di una particella del substrato. Nel fare questo, lo scopo è quello di dimostrare che possono esistere significative correlazioni quasi-molecolari tra lo ione diffuso e la particella del substrato, dopo che queste hanno superato il piano immagine. Ciò è sicuramente verificato nel caso delle traiettorie (iii_a)-(iii_b), nelle quali la distanza tra le due particelle è dell'ordine di qualche au, dopo che entrambe si trovano al di là del piano immagine. Se consideriamo la figura 4.9, nella quale abbiamo riportato il potenziale (2.2) relativo al sistema $Na^+/Cu(100)$ ai tempi $t = 5$ fs e $t = 100$ fs, sul piano delle traiettorie (iii_a)-(iii_b), possiamo notare che tali correlazioni quasi-molecolari hanno una vita media abbastanza lunga sulla scala temporale dei fs.

Per rappresentare l'Hamiltoniano (2.1), usiamo la base troncata, quasi ortonormale $\{|a_{Na}(t)\rangle, |\beta_{Na-Cu}(t)\rangle, |\mathbf{k}\rangle\}$, costituita dallo stato di valenza del Sodio, dagli stati della banda di valenza del Rame che si trovano al di sotto della gap proiettata di banda e dallo stato quasi-molecolare $|\beta_{Na-Cu}(t)\rangle$, che assicura l'ortonormalizzazione della base, ottenuto dalla combinazione lineare degli stati $|a_{Na}(t)\rangle$ e $|b_{Cu}(t)\rangle$. Per tempi lunghi, lo stato $|\beta_{Na-Cu}(t)\rangle$ tende allo stato $|b_{Cu}(t)\rangle$. In questa base, l'Hamiltoniano (4.8) ha sulla diagonale principale le energie adiabatiche $\varepsilon_a(t)$ ed $\varepsilon_\beta(t)$, mentre gli altri due termini rappresentano i potenziali di hopping relativi agli stessi stati. Le energie adiabatiche, calcolate per le traiettorie (iii_a)-(iii_b), sono riportate nella figura 4.10-(A). Nella stessa figura è riportata l'energia $\varepsilon_a^0(t)$, calcolata per l'atomo di Na che si muove sulla traiettoria (iii_a) in assenza dell'atomo del substrato. Si nota come la presenza dell'atomo del substrato porta ad una riduzione dello shift iniziale dell'energia dello stato $|a_{Na}(t)\rangle$, che viene così a trovarsi molto vicino al livello di Fermi. Questo dimostra che la probabilità di neutralizzazione viene aumentata dalla sola presenza della particella del substrato, in stretto contatto con quella della particella diffusa. Osserviamo, inoltre, che l'energia del livello quasi-molecolare viene inizialmente a trovarsi sopra il livello di vuoto, quindi la sua occupazione iniziale è praticamente nulla.

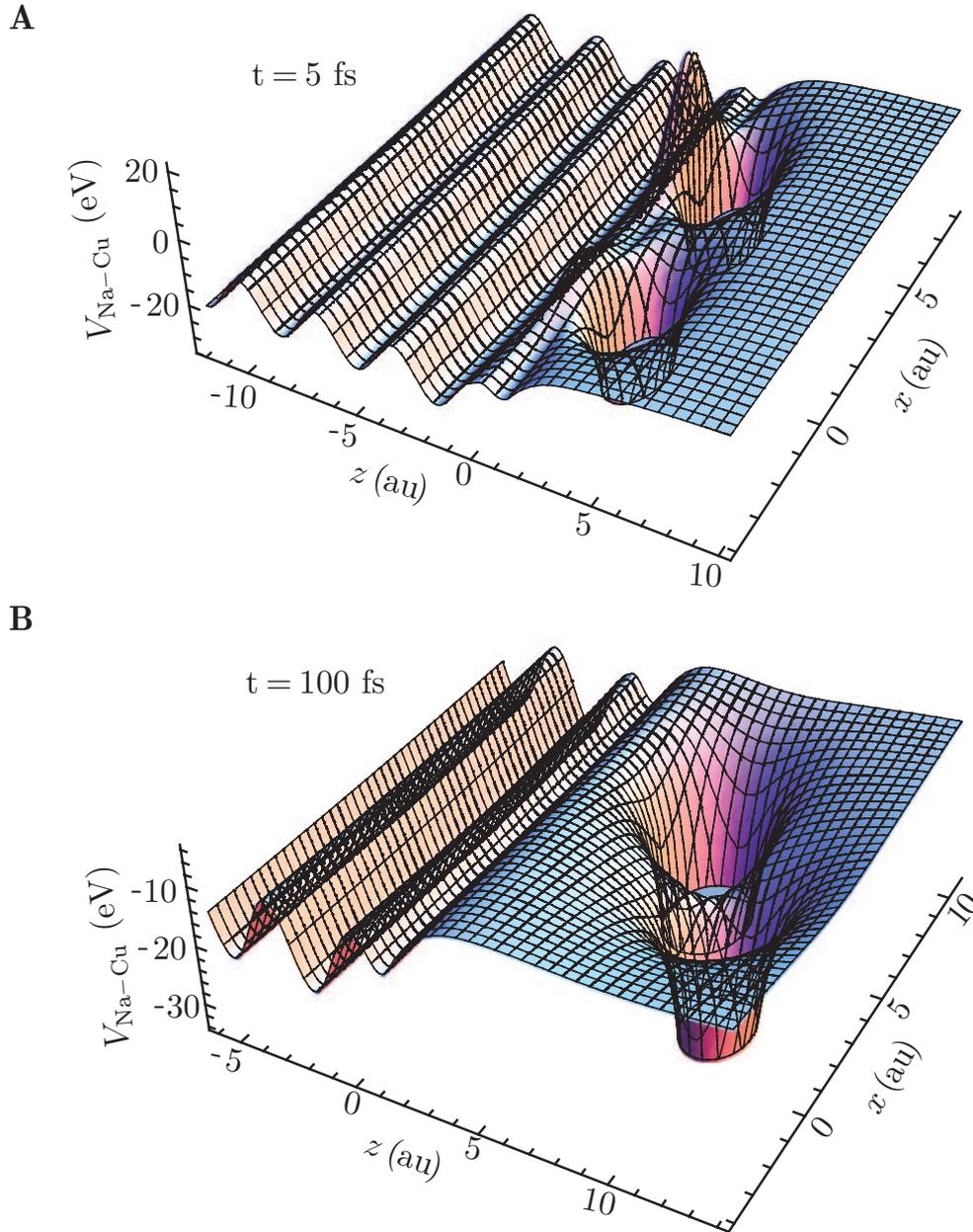


Figura 4.9: Grafico tridimensionale del potenziale (2.2), riferito al sistema $\text{Na}^+/\text{Cu}(100)$, nel quale due atomi si muovono seguendo le traiettorie raffigurate in figura 4.8-(C). I due fotogrammi si riferiscono agli istanti di tempo $t = 5 \text{ fs}$ e $t = 100 \text{ fs}$.

Trascurando l'occupazione iniziale degli stati dei due atomi, la probabilità di neutralizzazione per lo stato di valenza $|a_{\text{Na}}(t)\rangle$ può essere posta nella forma:

$$N_{\text{P}}(t) = \int_{-\xi}^{\varepsilon_{\text{F}}} d\varepsilon n_{\text{p}}(\varepsilon, t), \quad (4.35)$$

dove:

$$n_p(\varepsilon, t) = \sum_{\mathbf{k}} |G_{\mathbf{a}\mathbf{k}}^+(t, t_0)|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}), \quad (4.36)$$

indica la densità di probabilità per unità di energia che il livello atomico dello ione incidente sia stato occupato da un elettrone del metallo di energia ε al tempo t . Essa è legata alla funzione di Green ritardata $G_{\mathbf{a}\mathbf{k}}^+(t, t_0)$, che rappresenta l'ampiezza di probabilità che un elettrone nello stato $|\mathbf{k}\rangle$ della banda di conduzione al tempo $t_0 \rightarrow -\infty$, occupi lo stato atomico al tempo t . Per completare la descrizione del nostro sistema, dobbiamo introdurre la funzione di Green ritardata $G_{\beta\mathbf{k}}^+(t, t_0)$, ossia l'ampiezza di probabilità per il trasferimento di un elettrone dallo stato $|\mathbf{k}\rangle$ allo stato quasi-molecolare $|\beta_{Na-Cu}(t)\rangle$. Le due funzioni di Green introdotte possono essere calcolate numericamente risolvendo un'equazione matriciale analoga alla (4.11), ovvero:

$$[i\partial_t - H'_{\text{QM}}(t)] \begin{pmatrix} G_{\mathbf{a}\mathbf{k}}^+(t, t_0) \\ G_{\beta\mathbf{k}}^+(t, t_0) \end{pmatrix} = -ie^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0)} \begin{pmatrix} V_{\mathbf{a}\mathbf{k}}(t) \\ V_{\beta\mathbf{k}}(t) \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

nella quale l'accoppiamento tra gli stati localizzati ed il metallo dipende dagli integrali di hopping $V_{\mathbf{a}\mathbf{k}}(t) = \langle a_{Na}(t) | \hat{h}(\mathbf{r}, t) | \mathbf{k} \rangle$ e $V_{\beta\mathbf{k}}(t) = \langle \beta_{Na-Cu}(t) | \hat{h}(\mathbf{r}, t) | \mathbf{k} \rangle$; $\hat{h}(\mathbf{r}, t)$ è l'Hamiltoniano (2.1) con i potenziali relativi al sistema che stiamo studiando e che abbiamo definito nella sezione §2.1.

Nei sistemi $Ag^-/Ag(100)$ ed $Au^-/Au(100)$ la matrice delle auto-energie $\Sigma_{\text{QM}}(t)$ (4.9) era stata calcolata in modo esatto per diverse ragioni: le funzioni d'onda degli stati di affinità avevano una forma analitica; il potenziale atomico era della forma separabile; le due particelle si muovevano su traiettorie rettilinee; gli effetti legati al termine di immagine $\Delta\hat{v}_{\text{QM}}^{\text{S}}$ risultano molto più piccoli nel caso degli ioni negativi. Invece, per il sistema $Na^+/Cu(100)$ il calcolo risulta abbastanza complesso, anche perchè i valori iniziali dell'energia $\varepsilon_{\beta}(t)$ della quasi-molecola cadono all'interno della gap. Questo ci conduce ad approssimare la matrice delle auto-energie con la corrispondente forma valida

nel limite di banda infinita, $\Sigma_{\text{QM}}(t) = -i\Delta_{\text{QM}}(t)$, in cui:

$$\Delta_{\text{QM}}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} V_{\mathbf{a}\mathbf{k}}(t) \\ V_{\mathbf{\beta}\mathbf{k}}(t) \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} V_{\mathbf{a}\mathbf{k}}(t) \delta(\varepsilon_{\mathbf{a}}(\tau) - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \\ V_{\mathbf{\beta}\mathbf{k}}(t) \delta(\varepsilon_{\mathbf{\beta}}(\tau) - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \end{pmatrix}. \quad (4.38)$$

Inoltre, negli integrali di hopping, trascuriamo la dipendenza dalle componenti parallele alla superficie delle traiettorie **(iii_a)**-**(iii_b)** relative alle due particelle. Gli allargamenti degli stati localizzati $\Delta_{\mathbf{a}}(t) = [\Delta_{\text{QM}}(t)]_{11}$ e $\Delta_{\mathbf{\beta}}(t) = [\Delta_{\text{QM}}(t)]_{22}$, così calcolati, sono rappresentati nella figura 4.10-(B), e confrontati con l'allargamento $\Delta_{\mathbf{a}}^0(t)$ relativo allo ione diffuso in assenza dell'atomo del substrato. Osserviamo che $\Delta_{\mathbf{a}}^0$ e $\Delta_{\mathbf{a}}$ hanno andamenti simili e che per tempi lunghi decadono in modo quasi esponenziale. $\Delta_{\mathbf{\beta}}$ è inizialmente nullo, poichè $\varepsilon_{\mathbf{\beta}}(0)$ cade all'interno della gap, e poi salta all'energia ~ 4 eV non appena lo stato quasi-molecolare "vede" gli stati del metallo. Questo andamento discontinuo scompare se $\Delta_{\mathbf{\beta}}$ viene calcolato senza l'approssimazione (4.38). Per tempi lunghi, $\Delta_{\mathbf{\beta}}$ segue l'andamento di $\Delta_{\mathbf{a}}^0$ e $\Delta_{\mathbf{a}}$, perchè le energie delle due particelle diventano simili.

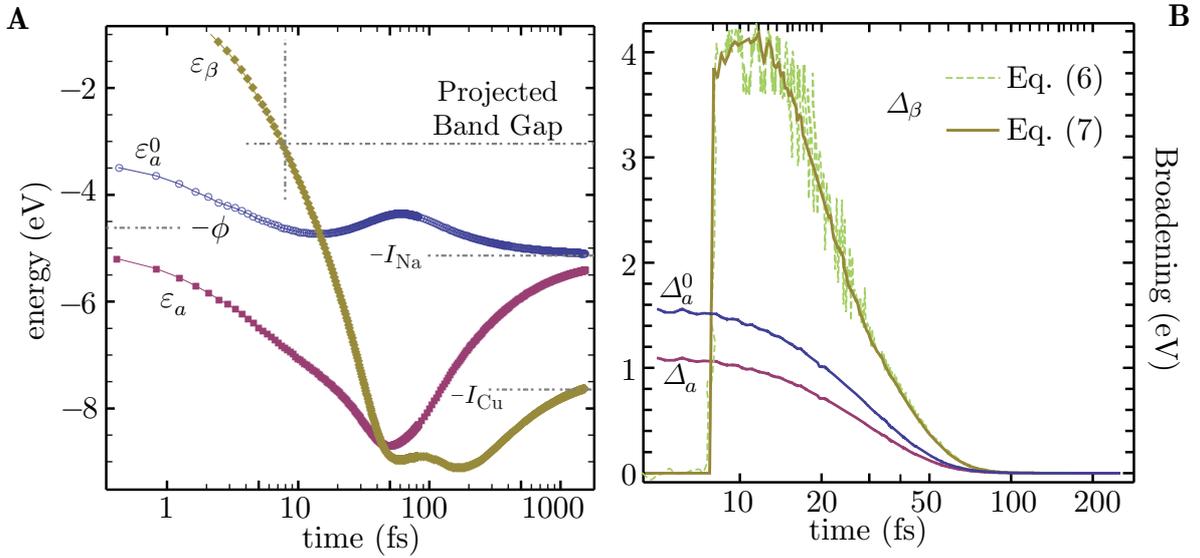


Figura 4.10: Elementi di matrice dell'Hamiltoniano H'_{QM} , calcolati con l'approssimazione (4.38). In (A) sono riportate le energie adiabatiche $\varepsilon_{\mathbf{a}}$ ed $\varepsilon_{\mathbf{\beta}}$; in (B) sono riportati gli allargamenti $\Delta_{\mathbf{a}}$ e $\Delta_{\mathbf{\beta}}$, per gli stati di valenza degli atomi di Na e Cu che si muovono seguendo le traiettorie **(iii_a)**-**(iii_b)** della figura 4.8. Sono mostrate anche l'energia adiabatica $\varepsilon_{\mathbf{a}}^0$ e l'allargamento $\Delta_{\mathbf{a}}^0$ dell'atomo di Na , in assenza della particella appartenente al substrato.

L'equazione matriciale (4.37) è stata risolta numericamente in modo del tutto analogo

a quello descritto nella sezione §4.1, permettendoci di calcolare la densità di probabilità di neutralizzazione n_p e la probabilità di neutralizzazione N_p [61]. Esse sono mostrate nella figura 4.11(A)-(C), insieme alle corrispondenti funzioni n_p^0 ed N_p^0 ottenute usando il modello base di Anderson e Newns. Possiamo notare che n_p ha un massimo in corrispondenza dell'energia $\varepsilon_-(0)$, che rappresenta la parte reale dell'autovalore più piccolo dell'Hamiltoniano $H'_{QM}(0)$. Questo ci indica che, inizialmente, gli scambi di carica interessano gli autostati molecolari di $H'_{QM}(0)$, il quale, successivamente, decade negli stati di valenza di Na e Cu , quando n_p assume un andamento stazionario. In particolare, per tempi minori di ~ 10 fs, l'interazione con la superficie predomina e questo porta ad una diminuzione del valore di N_p . A tempi intermedi, dell'ordine di $\sim 20 - 100$ fs, l'interazione tra le due particelle diventa predominante, con un conseguente aumento di N_p . Infine, per tempi maggiori di ~ 150 fs, tutte le interazioni diventano trascurabili e la probabilità di neutralizzazione assume un valore indipendente dal tempo, $N_p \sim 0.33$, che è simile a quello sperimentale riportato in [40].

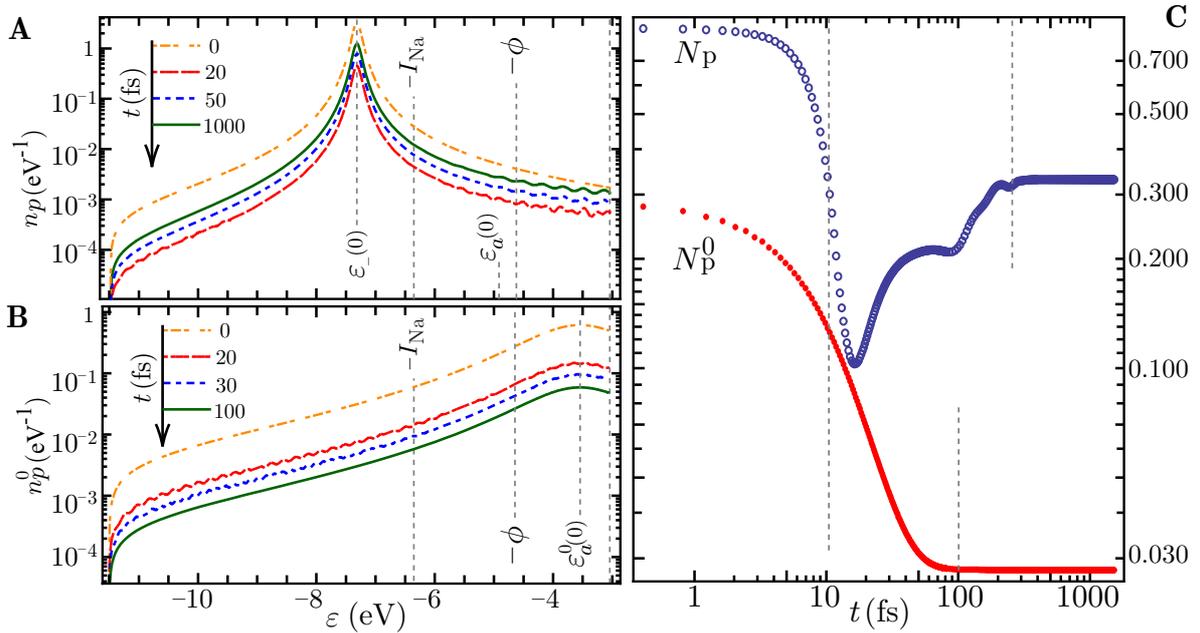


Figura 4.11: Probabilità di neutralizzazione (4.35) e densità di probabilità di neutralizzazione per unità di energia (4.36) per uno ione Na^+ diffuso da una superficie $Cu(100)$, mentre si muove lungo la traiettoria (iii_a) di figura 4.8-(C). L'effetto della particella del substrato, che si muove lungo la traiettoria (iii_b), è incluso in N_p ed n_p , mentre è assente in N_p^0 ed n_p^0 .

Gli andamenti di n_p^0 ed N_p^0 , riportati in figura 4.11-(C), seguono, invece, la dinamica

tipica di un sistema ad un solo livello che interagisce con il continuo. n_p^0 ha un massimo in corrispondenza dell'energia $\varepsilon_a^0(0)$, situata oltre il livello di Fermi, e caratterizzata da un allargamento iniziale pari a $\Delta_a^0(0)$. Le transizioni verso i livelli vuoti della banda di conduzione riducono il valore iniziale di N_p^0 , che raggiunge il valore stazionario $N_p^0 \sim 0.027$, per tempi maggiori di ~ 100 fs. Questo valore è di molto inferiore a quello che si ottiene sperimentalmente, anche quando si considerano traiettorie a singolo scattering.

Conclusioni.

Questa tesi ha riguardato lo studio dei trasferimenti di carica e dei fenomeni di eccitazione che si verificano durante l'emissione di particelle secondarie da una superficie metallica, in seguito al bombardamento con un fascio ionico a bassa energia. In generale, l'interazione tra lo ione incidente ed il solido rappresenta un complesso problema a molti corpi, che coinvolge la traiettoria seguita dalla particella, la struttura elettronica della superficie, le eccitazioni che si originano negli atomi del substrato. La nostra attenzione è stata rivolta principalmente al problema della formazione di ioni secondari.

Storicamente, lo studio di questo fenomeno si basa sull'Hamiltoniano dipendente dal tempo di Anderson e Newns, nel quale un singolo livello atomico localizzato interagisce con un insieme continuo di stati che costituiscono la banda di conduzione del metallo. Questo porta ad un trasferimento di carica diretto, per effetto tunnel, tra la particella ed il solido. La soluzione del problema dinamico legata a questo modello è parametrica, e richiede una modellizzazione dello shift e dell'allargamento del livello atomico. In anni recenti, studi teorici e sperimentali hanno tentato di individuare con maggiore accuratezza tutti i possibili meccanismi che conducono alla ionizzazione delle particelle emesse. In particolare si è visto che per basse energie di emissione ($\lesssim 40$ eV), il trasferimento di carica tra la particella ed il solido è fortemente determinato dalle eccitazioni che si verificano nella superficie del solido stesso.

In questa prospettiva, è stato proposto un modello di Anderson e Newns generalizzato, nel quale le eccitazioni superficiali vengono incluse nella forma di correlazioni quasi-

molecolari all'interno del sistema biatomico che si forma transientemente tra la particella secondaria ed una sua prima vicina appartenente al substrato, mentre vengono emesse. Il modello, sviluppato per la ionizzazione positiva/negativa del Rame, è stato qui applicato alla ionizzazione negativa per i sistemi $Ag^-/Ag(100)$ ed $Au^-/Au(100)$. È stata selezionata una base finita di stati ortonormali, a partire da due livelli atomici localizzati e dagli stati del continuo, con la quale è stato costruito l'Hamiltoniano di sistema. In tal modo esso include "naturalmente" due diversi meccanismi di ionizzazione: il primo, consistente con l'usuale meccanismo di hopping, prevede il trasferimento di carica diretto tra il metallo e lo stato atomico; l'altro, indiretto, comporta per l'elettrone del metallo una transizione intermedia sull'orbitale della quasi-molecola, prima di essere trasferito alla particella emessa. Il calcolo della probabilità di ionizzazione è stato, infine, ricondotto alla soluzione numerica di un'equazione matriciale. Particolare attenzione è stata dedicata alla definizione dei potenziali di interazione. In particolare, per l'interazione elettrone-superficie è stato usato un potenziale che rappresenta bene la particolare simmetria superficiale, tenendo conto degli effetti legati alla presenza della gap proiettata di energie proibite. Per descrivere il moto delle due particelle sono state usate traiettorie rettilinee. Questa scelta è stata supportata effettuando simulazioni di Dinamica Molecolare. Un aspetto delicato del problema ha riguardato la continuazione analitica, a tempi negativi, della soluzione, in quanto ad essa è stata legata la determinazione della distribuzione elettronica iniziale del metallo. È evidente che a questa scelta sono legati lo shift e l'allargamento iniziale dei due livelli. Le probabilità di ionizzazione da noi calcolate hanno mostrato un buon accordo con i risultati sperimentali. In particolare, i risultati ottenuti suggeriscono che la probabilità di ionizzazione dipende poco dalla struttura a bande o da correlazioni a molti corpi nelle particelle emesse, mentre è influenzata dalla larghezza della gap proiettata.

Abbiamo, poi, presentato uno studio dell'evoluzione temporale dello stato di affinità della particella emessa, sempre in presenza di un'altra particella del solido, basato sulla propagazione del pacchetto d'onda. Il vantaggio di questo metodo consiste nel fatto che, a partire dalla soluzione diretta dell'equazione di Schrödinger, esso provvede ad una rappresentazione diretta delle eventuali correlazioni di tipo quasi-molecolare che si formano nel sistema. In effetti è stato osservato che una specie di legame covalente viene a formarsi tra le due particelle durante l'emissione. Esso ha una durata abbastanza lunga

sulla scala dei femtosecondi, anche per energie di emissione dell'ordine dei ~ 100 eV.

Infine abbiamo analizzato lo scattering di ioni Na^+ ad energie ipertermiche su una superficie del tipo $Cu(100)$. E' stata determinata una specifica traiettoria per le due particelle, ottenuta con simulazioni di Dinamica Molecolare. Su questa traiettoria lo ione incidente subisce uno scattering multiplo da parte del substrato, e questo conduce all'emissione di un'altra particella da parte del solido, che rimane in stretto contatto con lo ione incidente. Usando il modello generalizzato a doppio livello risonante, è stata calcolata la probabilità di neutralizzazione per lo ione Na^+ su questa traiettoria ed in presenza della particella del substrato, trovando un valore molto vicino a quello sperimentale.

Il nostro intento è quello di studiare lo stesso sistema attraverso il metodo della propagazione del pacchetto d'onda, applicandolo sia al caso dello scattering singolo, che allo scattering multiplo. Ci proponiamo, inoltre, di costruire una versione semi-analitica del modello generalizzato, contenente un numero minimo di parametri, da determinare interpolando i risultati trovati con il calcolo numerico.

* * *

A conclusione di questo lavoro e del mio Dottorato, desidero ringraziare il mio supervisore, Dott. Antonio Sindona, i miei colleghi e tutti i membri del Gruppo Teorico di Struttura della Materia, con i quali ho condiviso questi tre anni.

Bibliografia

- [1] P.G. Bertrand and J.W. Rabalais, Ion Scattering and Recoiling for Elemental Analysis and Structure Determination, in: J.W. Rabalais (Ed.), *Low Energy Ion-Surface Interactions*, John Wiley & Sons Ltd, 1994;
- [2] R.A. Baragiola, C.A. Dukes, Phys. Rev. Lett. 76, 2547 (1996);
- [3] R. Monreal, Surf. Sci. 388, 231 (1997);
- [4] P. Riccardi, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, R.A. Baragiola, Phys. Rev. Lett. 84, 378 (2000);
- [5] A. Sindona, R.A. Baragiola, G. Falcone, A. Oliva and P. Riccardi, Phys. Rev. A 71, 052903 (2005); A. Sindona, S.A. Rudi, S. Maletta, R.A. Baragiola, G. Falcone, P. Riccardi, Nucl. Instr. and Meth. B 257, 438 (2007); A. Sindona, S.A. Rudi, S. Maletta, R.A. Baragiola, G. Falcone, P. Riccardi, Surf. Sci. 601, 1205 (2007);
- [6] M.L.E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A 124, 228 (1929); M.L.E. Oliphant and P.B. Moon, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A 127, 388 (1930); H.S.W. Massey, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 386 (1930); Proc. Cambridge Phil. Soc. 27, 469 (1931); S.S. Shekhter, J. Exp. Theoret. Phys. (USSR) 7, 750 (1937); A. Cobas and W.E. Lamb Jr., Phys. Rev. 65, 327 (1944);
- [7] H.D. Hagstrum, Phys. Rev. 96, 336 (1954); Phys. Rev. 96, 325 (1954); H.D. Hagstrum, Y. Takeishi, and D.D. Pretzer, Phys. Rev. 139, A526 (1965); H.D. Hagstrum, Inelastic Ion-Surface Collisions, 1 (Ac.Press, NY, 1977);

-
- [8] R. Monreal, S.P. Apell, Nucl. Instr. and Meth. B 83, 459 (1993); N. Lorente, R. Monreal, M. Alducin, Phys. Rev. A 49, 4716 (1994); N. Lorente, R. Monreal, Surf. Sci. 370, 324 (1997); R. Monreal, Surf. Sci. 388, 231 (1997); M. A. Vicente Alvarez, V. H. Ponce, and E. C. Goldberg, Phys. Rev. B 57, 14919 (1998);
- [9] M.A. Cazalilla, N. Lorente, R. Díez Muiño, J.P. Gauyacq, D. Teillet-Billy, P.M. Echenique, Phys. Rev. B 58, 13991 (1998);
- [10] R.A. Baragiola, Electron Emission from Slow Ion-Solid Interaction, in: J.W. Rabalais (Ed.), *Low Energy Ion-Surface Interactions*, John Wiley & Sons Ltd, 1994;
- [11] P. Sigmund, Phys. Rev. 184, 383 (1969);
- [12] G. Falcone, Rivista del Nuovo Cimento 13, 1 (1990);
- [13] M. Remy, J. Chem. Phys. 53, 2487 (1970);
- [14] P. Nordlander, J.C. Tully, Phys. Rev. B 42, 5564 (1990);
- [15] P. Kürpick, U. Thumm, Phys. Rev. A 54, 1487 (1996);
- [16] D.M. Newns, Phys. Rev. 178, 1123 (1969);
- [17] P.W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961);
- [18] Un modello analogo a quello di Newns era stato usato da Grimley, sempre relativamente al problema dell'adsorbimento, in: T.B. Grimley, Proc. Phys. Soc. (London) 90, 751 (1967);
- [19] A. Blandin, A. Nourtier and D.W. Hone, Le Journal de Physique (Colloque) 37, 369 (1976);
- [20] W. Bloss, D. Hone, Surf. Sci., 72, 277 (1978);
- [21] R. Brako and D.M. Newns, Surf. Sci. 108, 253 (1981); R. Brako and D.M. Newns, J. Phys. C: Solid State Phys., 14, 3065 (1981);
- [22] R. Brako and D.M. Newns, Rep. Prog. Phys. 52, 655 (1989);
- [23] R.G. Hart, C.B. Cooper, Surf. Sci. 94, 105 (1980);
- [24] M.J. Vasile, Phys. Rev. B 29, 3785 (1984);

- [25] P.A.W. van Der Heide, Nucl. Instr. and Meth. B 157, 126 (1999);
- [26] Z. Sroubek, K. Zdansky and J. Zavadil, Phys. Rev. Lett. 45, 580 (1980); Z. Sroubek, Phys. Rev. B 25, 6046 (1982);
- [27] D.V. Klushin, M.Yu. Gusev, S.A. Lysenko and I.F. Urazgil'din, Phys. Rev. B 54, 7062 (1996);
- [28] Z. Sroubek, G. Falcone, D. Aiello and C. Attanasio, Nucl. Instr. and Meth. B 88, 365 (1994);
- [29] G. Falcone and A. Sindona, Il Nuovo Cimento 20 D, 353 (1998);
- [30] A. Sindona, G. Falcone, Nucl. Instr. and Meth. B 157, 75 (1999); A. Sindona, G. Falcone, Surf. Sci. 423, 99 (1999);
- [31] A. Sindona, G. Falcone, Surf. Sci. 529, 471 (2003);
- [32] A. Sindona, P. Riccardi, G. Falcone, Nucl. Instr. and Meth. B 230, 449 (2005);
- [33] A. Sindona, P. Riccardi, S. Maletta, S.A. Rudi, G. Falcone, Nucl. Instr. and Meth. B 256, 468 (2007);
- [34] Z. Sroubek, J. Fine, Phys. Rev. B 51, 5635 (1995);
- [35] P.J. Jennings, R.O. Jones, M. Weinert, Phys. Rev. B 37, 6113 (1988);
- [36] A.G. Borisov, A.K. Kazansky and J.P. Gauyacq, Phys. Rev. Lett. 80, 1996 (1998); A.G. Borisov, A.K. Kazansky, J.P. Gauyacq, Phys. Rev. B 59, 10935 (1999);
- [37] H. Chakraborty, T. Niederhausen and U. Thumm, Phys. Rev. A 69, 052901 (2004);
- [38] Y. Bandurin, V.A. Esaulov, L. Guillemot and R.C. Monreal, Phys. Rev. Lett. 92, 17601 (2004);
- [39] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, Surf. Sci. 437, 330 (1999);
- [40] C.A. Keller, C.A. DiRubio, G.A. Kimmel and B.H. Cooper, Phys. Rev. Lett. 75, 1654 (1995);
- [41] M.H. Shapiro, E. Trovato, T.A. Trombello, Nucl. Instr. and Meth. B 180, 58 (2001);

-
- [42] M.A. Karolewski, Nucl. Instr. and Meth. B 230, 402 (2005); *KALYPSO*, Simulation Package, versione 2.1 (2005);
- [43] Z. Sroubek, X. Chen, and J.A. Yarmoff, Phys. Rev. B 73, 045427 (2006);
- [44] A. Sindona, P. Riccardi, S. Maletta, G. Falcone, sottomesso a: Nucl. Instr. and Meth. B (2008);
- [45] A. Sindona, P. Riccardi, S. Maletta, S.A. Rudi, G. Falcone, Nucl. Instr. and Meth. B 258, 226 (2007);
- [46] J. Bardeen, Phys. Rev. 49, 653 (1936); Phys. Rev. 58, 727 (1940);
- [47] Una rassegna di questi studi è possibile trovarla in: N. D. Lang, Solid State Physics. 28, 225 (1973);
- [48] A. Appelbaum and D. R. Hamann, Phys. Rev. B 6, 1122 (1972); S. Ossicini, C. M. Bertoni, and P. Gies, Europhys. Lett. 1, 661 (1986);
- [49] A.E.S. Green, D.L. Sellin, and A.S. Zachor, Phys. Rev. 184, 1 (1969);
- [50] P. Nordlander, Phys. Rev. B 46, 2584 (1992);
- [51] B.M. Smirnov, Physics-Uspekhi 44 (3), 221 (2001);
- [52] G.D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Plenum Press, New York, 1981; J.W. Negele, H. Orland, *Quantum Many-Particle Physics*, Addison-Wesley, 1988;
- [53] N.D. Lang, Phys. Rev. B 27, 2019 (1983);
- [54] L. Verlet, Phys. Rev. 159, 98 (1967); Phys. Rev. 165, 201 (1967);
- [55] *Mathematica*, versione 5.2 & 6.0; Wolfram Research Inc.;
- [56] J.J. Sakurai, *Meccanica Quantistica Moderna*, Zanichelli Editore S.p.A., Bologna, 1990;
- [57] H. Shao, D.C. Langreth, P. Nordlander, Theoretical Description of Charge Transfer in Atom-Surface Collisions, in: J.W. Rabalais (Ed.), *Low Energy Ion-Surface Interactions*, John Wiley & Sons Ltd, 1994;
- [58] J.K. Nørskov, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B 19, 5661 (1979);

- [59] M. Gell-Mann, F. Low, *Phys. Rev.* 84, 350 (1951);
- [60] G.A. Kimmel and B.H. Cooper, *Phys. Rev. B* 46, 12164 (1993);
- [61] A. Sindona, P. Riccardi, S. Maletta, G. Falcone, sottomesso a *Nucl. Instr. and Meth. B* (novembre 2008);