UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

# CÁLCULO DA PROBABILIDADE DE ADESÃO DE ATOMO INCIDENTE EM SUPERFÍCIE METÁLICA

Makoto Yoshida

USP / IFQSC / SBI
8-2-000680

ac

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências - Física Básica.

Orientador:
Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

1986

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Makoto Yoshida

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 11 DE setembro DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

Luiz Nunes de Oliveira

Dr. Luiz Nunes de Oliveira - Orientador

Dr. Rogério Cantarino Trajano da Costa

Dr. Lidério Citrângulo Ioriatti Junior

Dr. Gilmar Eugênio Marques

Dr. Roberto Luzzi

Aos meus pais

e à Maria Renata

Este trabalho teve o apoio financeiro da FAPESP.
Os cálculos numéricos apresentados neste trabalho foram realizados no Centro de Computação do Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, mantido com apoio financeiro do CNPq e da FINEP.

**AGRADECIMENTOS**

Minha gratidão ao Prof. Luiz Nunes de Oliveira, meu orientador. Sua dedicação espartana, seus conhecimentos e a clareza de suas idéias, características marcantes, possibilitaram-me uma boa formação e a elaboração deste trabalho. Sou grato pelo apôio que sempre me dedicou e pelo estímulo constante, dons de sua personalidade nobre, que me impediram de esmorecer, e que agora, dão-me sobretudo, confiança e motivação para prosseguir. Sou grato ainda pela sua amizade.

Aos colegas Hidemberg, Marisa e Valter, que ao longo desta jornada, dentro de um espírito coletivo de trabalho, propiciaram discussões valiosas e instrutivas que, ao final, enriqueceram este trabalho.

A todos os meus professores, que no árduo ofício de ensinar, foram responsáveis pela minha formação acadêmica.

Aos membros da Comissão Julgadora pelas críticas e pelas sugestões propostas que me permitiram aprimorar este trabalho.

À Nicete, de quem nestes anos de trabalho, recebi ajuda inestimável.

À Sra. Vera Lúcia Mass, pelo cuidado com que datilografou esta tese e ao Sr. José Augusto pela confecção das figuras.

Aos meus colegas de pós-graduação pela amizade e pelo convívio que me proporcionaram durante a elaboração deste trabalho.

# ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES ..... i

LISTA DE TABELAS ..... iv

RESUMO ..... v

ABSTRACT ..... vi

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO ..... 01

1.1 - Adsorção Química ..... 01

1.2 - Aspectos Experimentais: Medida da Probabilidade de Adsorção ..... 03

1.3 - Aspectos Teóricos ..... 07

1.4 - Objetivo e Organização do Trabalho ..... 15

CAPÍTULO II

MODELO TEÓRICO PARA ADSORÇÃO ..... 19

2.1 - Apresentação do Problema ..... 19

2.2 - Modelo ..... 20

2.3 - Procedimento para Solução do Modelo ..... 28

CAPÍTULO III

GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO ..... 34

3.1 - Introdução ..... 34

3.2 - Definição de uma Base ..... 34

3.3 - Diagonalização de $\tilde{H}(R)$ ..... 40

3.4 - Análise de Pontos Fixos ..... 46

3.4.1 - Pontos Fixos de Banda Livre ..... 46

3.4.2 - Pontos Fixos de $H_N(R)$..... 49

Caso A - Ponto Fixo de Orbital Ocupado ..... 49

Caso B - Ponto Fixo de Orbital Ionizado ..... 50

Caso C - Ponto Fixo de Orbital Fortemente Acoplado ..... 51

CAPÍTULO IV

APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA E CORREÇÕES PERTURBATIVAS ..... 55

4.1 - Introdução ..... 55

4.2 - Aproximação Adiabática ..... 56

4.3 - Probabilidade de Adsorção ..... 60

4.4 - Procedimento Numérico ..... 67

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES ..... 70

5.1 - Convolução da Probabilidade de Adsorção ..... 70

5.2 - Resultados e Discussões ..... 74

5.2.1 - Cálculo das energias eletrônicas ..... 75

5.2.2 - Estados Inicial e Final do Átomo..... 77

5.2.3 - Probabilidade de Adsorção ..... 81

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO ..... 87

APÊNDICE A ..... 91

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 96

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Aparato Simplificado para Medida da Probabilidade de Adsorção ..... 04

Figura 1.2 - Cinética de Adsorção de Nitrogênio em Tungstênio a 298°K..... 06

Figura 1.3 - Probabilidade de Adsorção em Função da Concentração de Moléculas de Nitrogênio Adsorvidas ..... 06

Figura 1.4 - Probabilidade de Adsorção de Nitrogênio em Tungstênio em Função da Energia do Feixe Molecular ..... 08

Figura 1.5 - Diagrama de um Átomo Adsorvido numa Superfície Metálica ..... 09

Figura 1.6 - Evolução Temporal do Processo de Adsorção de uma Partícula ..... 11

Figura 1.7 - Potenciais de Interação de uma Partícula com a Superfície Metálica ..... 14

Figura 1.8 - Contínuo de Potenciais de Interação Átomo-Metal que Resulta com a Introdução dos Eletrons da Banda de Condução Metálica ..... 14

Figura 2.1 - Escalas de Energia do Modelo ..... 25

Figura 2.2 - Evolução do processo de Adsorção e a Competição entre as Escalas de Energia ..... 26

Figura 2.3 - Ressonância dos Estados Iniciais de Átomo Livre com os Estados Ligados ..... 32

Figura 3.1 - Banda de Condução Discretizada ..... 36

Figura 3.2 - A Banda Contínua e a Discretizada ..... 39

Figura 3.3 - Auto-valores do Hamiltoniano Eletrônico em Função de $\dot{R}$ ..... 45

Figura 4.1 - Auto-valores do Hamiltoniano Eletrônico no caso $\Gamma(R) = 0.0$ ..... 59

Figura 4.2 - Ressonância entre os Estados Iniciais e Finais do Átomo ..... 63

Figura 4.3a- Auto-valores do Hamiltoniano Eletrônico com $\Gamma(R) \neq 0.0$ ..... 66

Figura 4.3b- Amplitudes de Transição dos Eletrons do Estado Fundamental aos Excitados ..... 66

Figura 5.1 - Banda de Condução Discretizada com a Introdução de z ..... 71

Figura 5.2 - Probabilidade Típica Obtida no Espectro Discreto ..... 73

Figura 5.3 - Elementos de Matriz Não-Adiabáticos e Energias Eletrônicas em Função de R..... 76

Figura 5.4 - Funções de Onda de Espalhamento e de Estados Ligados na Aproximação Adiabática ... 78

Figura 5.5 - Contínuo de Estados Ligados ..... 80

Figura 5.6 - Contribuição de Um Estado Final para a Probabilidade Total ..... 81

Figura 5.7 - Efeito de Interferência Quântica ..... 82

Figura 5.8 - Probabilidade Total de Adsorção em Função da Energia Cinética do Átomo ..... 83

Figura 5.8 - Esquema Ilustrativo da Adsorção ..... 85

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Auto-valores de $H_N^o$ para N ímpar ..... 48

Tabela III.2 - Auto-valores de $H_N^o$ para N par ..... 48

Tabela III.3 - Auto-valores de $H_{NOI}$ para $\tilde{U}(R) = -0,5$ .. 52

Tabela III.4 - Auto-valores de $H_{NFA}$ para $\Gamma(R) = 0.01$ .. 54

# RESUMO

Desenvolve-se um novo método de cálculo da probabilidade de adsorção química de átomos incidentes em superfícies metálicas. Introduz-se um modelo teórico de adsorção cujo hamiltoniano descreve um átomo incidindo normalmente e interagindo com os eletrons da banda de condução de uma superfície metálica. Como interações, são levadas em consideração (1) a possibilidade de transferência de energia cinética e de carga do átomo para o metal e (2) o potencial de carga imagem do átomo ionizado.

A solução do modelo consiste em se tratar a parte eletrônica e a nuclear do hamiltoniano separadamente. A parte eletrônica é tratada com a técnica de grupo de renormalização introduzida por Wilson e a parte nuclear, através da solução numérica da equação de Scrödinger para o movimento nuclear. O acoplamento entre as duas componentes do hamiltoniano é tratada como perturbação à aproximação adiabática.

A probabilidade de adsorção é calculada em função da energia cinética do átomo incidente através da regra de ouro de Fermi. Os resultados, mostrando que a probabilidade de adsorção decai rapidamente acima de uma energia cinética característica, são interpretados fisicamente.

## ABSTRACT

A new procedure that calculates sticking coefficients for atomic beams incident upon metallic surfaces is discussed. A model Hamiltonian describing the normal incidence of an adatom and its interaction with the conduction electrons of the adsorbate is introduced. The Hamiltonian accounts for two couplings: (1) the overlap between the atomic orbital and the metallic conduction states, allowing charge transfer between incident particle and adsorbate, and (2) the image potential associated with the ionized adatom.

The electronic and nuclear parts of the model Hamiltonian are diagonalized separately, the former by renormalization group techniques and the second by numerical integration of the Schrödinger equation for the nuclear motion. Through the perturbative treatment, the first order corrections to the adiabatic approximation, are presented. The results, showing that the sticking coefficient diminishes rapidly above a characteristic kinetic energy of the incident atom, are interpreted.

# CAPÍTULO I

# INTRODUÇÃO

## 1. Adsorção Química

A interação de átomos e moléculas com superfícies metálicas, e em particular a adsorção - captura de átomos ou moléculas pela superfície - têm merecido atenção crescente de pesquisadores experimentais e teóricos. A adsorção física, caracterizada por uma adesão fraca (forças de van der Waals, com energias de ligação da ordem de 30 meV) tem sido estudada principalmente para caracterizar superfícies e para determinar os potenciais de interação de átomos ou moléculas com as mesmas. Sistemas de adsorção física - gases nobres em grafite, por exemplo - têm além disso servido de bancada de trabalho para pesquisas de transição de fase em sistemas bi-dimensionais.

Muito mais importante tecnologicamente (e para os propósitos deste trabalho) é a adsorção química. Ao contrário da física, esta se caracteriza por uma adesão forte à superfície (energias de ligação da ordem de eletron-Volts). Neste tipo de adsorção, ocorre uma ligação química entre o adsorvido e os átomos do metal. Esta ligação é consequência da superposição dos orbitais eletrônicos da impureza com os orbitais eletrônicos da superfície metálica, permitindo o estabelecimento de uma dinâmica de transferência de carga metal-adsorvido.

Desde que se comprovou, vinte anos atrás, que a adsorção química é indispensável para catálise heterogênea, o estudo da adsorção química tem sido intenso. Outra razão para isso é o interesse tecnológico no problema da corrosão de metais. Mais ainda, independente de aplicações, a adsorção química desperta interesse acadêmico por se constituir em problema de impurezas em metais, um rico campo de provas para desenvolvimento

de técnicas teóricas. É para ela que as atenções deste trabalho são dedicadas.

Em termos gerais, o problema da adsorção química divide-se em dois aspectos: um é o problema da cinética do adsorvido em contato com o metal e o outro o das propriedades eletrônicas e vibrações do sistema adsorvido - hospedeiro. Nosso interesse concentra-se no primeiro, mas cabe fazer considerações rápidas sobre o segundo. As propriedades da ligação química de um átomo ou molécula com uma superfície metálica tem sido intensamente estudadas tanto experimentalmente como teoricamente. Técnicas como espectroscopia de raios-X (XPS) e ultravioleta (UPS), espectroscopia de infravermelho (IRF), espectroscopia de eletrons (LEED, EELS) fornecem dados experimentais fundamentais como energia de ligação adsorvido-metal, freqüência de vibração dos adsorvidos, geometria dos adsorvidos na superfície. Interpretados por modelos teóricos simples e alguns cálculos de primeiros princípios, estes têm gradativamente fornecido elementos para compreensão da adsorção. Neste trabalho, sem procurar aprimorar ou desenvolver cálculos dessa natureza, estaremos apoiados em vários conceitos gerais extraídos desses estudos. Uma abordagem ampla das propriedades físicas assim como das técnicas experimentais e dos aspectos teóricos da adsorção, encontra-se nas referências (1),(2) e (3).

O outro aspecto do processo de adsorção é o cinético, compreendendo três tópicos: (i) captura da partícula incidente pela superfície metálica, (ii) mobilidade do adsorvido na superfície e (iii) adsorção. O primeiro, a etapa que precede a adsorção, constitui o interesse central deste trabalho. Durante a etapa de incidência da partícula, a interação da mesma com o metal permite dissipação da sua energia cinética e causa rearranjo na estrutura eletrônica do proto-adsorvido e da superfície metálica. Os principais fatores que contribuem para dissipar a energia cinética da partícula incidente são:

(i) excitação de modos elásticos no metal, (ii) excitação de modos vibracionais e rotacionais da partícula incidente e (iii) excitações eletrônicas no metal. Se, aliada a esses mecanismos, houver também uma transferência de carga partícula-metal, a probabilidade de que ocorra uma colisão reativa e a adsorção química da partícula incidente é grande. Compreender a cinética de interação de partículas de uma fase gasosa com uma superfície metálica significa identificar e compreender esses mecanismos.

A grandeza física que quantifica o estudo da captura de partículas interagentes com superfícies de metais é a probabilidade de adsorção ou coeficiente de adesão ("Sticking coefficient"). Essa grandeza,obtida experimentalmente, mede a probabilidade de que uma partícula seja capturada ao colidir com a superfície. Este trabalho objetiva calcular a probabilidade de adsorção de um átomo incidente normalmente a uma superfície metálica. Em particular, consideramos as excitações eletrônicas no metal (pares eletron - buraco) como o mecanismo responsável pela transferência de energia cinética da partícula incidente. Com a introdução de um modelo simplificado, elaboraremos um método de cálculo do coeficiente de adesão.

## 2. Aspectos Experimentais: Medida da Probabilidade de Adsorção

Já em 1933, Langmuir[4], estudando a cinética de interação de Cs em substrato de W, obteve experimentalmente a taxa de adsorção de Cs e, consequentemente, a probabilidade de adsorção. Com alguns refinamentos, a técnica de medida por ele introduzida, é ainda hoje frequentemente utilizada no estudo da cinética de adsorção. Os pormenores da técnica de medida podem ser encontradas nas referências [5 e 6]. O princípio consiste em expor o substrato metálico ao gás cuja cinética de adsorção se deseja estudar num recepiente de volume constante e cuja pressão se possa controlar. O recepiente e o aparato é

esquematizado na Figura 1.1. Inicialmente a pressão do recepiente (A) é mantido constante através de um fluxo de gas entrando em (B) e saindo em (C). Estes fluxos são mantidos constantes durante a medida. O substrato (D) na forma de filamento (que é mantido a temperaturas elevadas para garantir que a superfície esteja limpa) é resfriado rapidamente. As partículas do gás são então gradativamente adsorvidas pelo substrato causando uma queda na pressão que é registrada em (E).

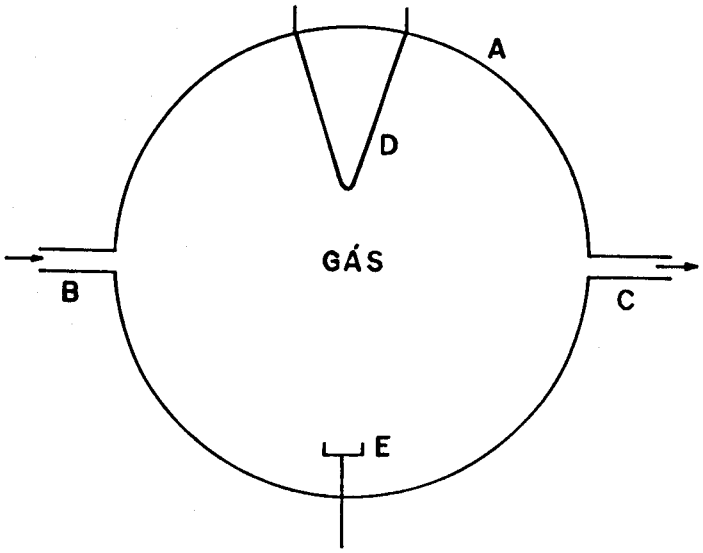


Fig.1.1- Esquema simplificado do aparato experimental para medida da probabilidade de adsorção. A: câmara, B e C:válvulas de entrada e saída do fluxo de gás, mantidos sempre constantes. D: substrato metálico em forma de filamento, E: medidor de pressão.

Com auxílio da lei de conservação de massa o transiente de pressão fórnece da taxa de partículas adsorvidas e con

sequentemente a probabilidade de adsorção. A probabilidade de adsorção depende do número de partículas adsorvidas na superfície. Como ilustração dos resultados obtidos utilizando o princípio de medida descrito acima, a Figura 1.2 mostra a dependência temporal do número de moléculas de Nitrogênio absorvidas em Tungstênio na curva 1 e na curva 2 o número de moléculas que incidem por centímetro quadrado por minuto em função do tempo. A Figura 1.3 mostra a dependência da probabilidade de adsorção em função da concentração de partículas adsorvidas na superfície. Estes resultados foram obtidos por Erlich [6]. As conclusões imediatas que se obtêm desses resultados é que num intervalo de tempo de vinte minutos, uma superfície de W à temperatura ambiente fica completamente suja, isto é, atinge a concentração de saturação que é da ordem de $2 \times 10^{+14}$ moléculas/cm$^2$. A queda da probabilidade de adsorção com a concentração de adsorvidos mostra a influência da redução gradativa de sítios disponíveis para a adsorção. Já a uma concentração de $1{,}6 \times 10^{+14}$ moléculas/cm$^2$ a probabilidade de adsorção é praticamente nula, isto é, as moléculas não são mais adsorvidas.

A dependência da probabilidade de adsorção com a concentração de adsorvidos, fornece ainda informações mais específicas. Por exemplo [5,6], um valor constante da probabilidade, independente da concentração, indica a presença de um estado precursor, isto é, um estágio inicial em que a molécula é adsorvida fisicamente para depois ser adsorvida quimicamente. Isto em geral ocorre a baixas concentrações e a probabilidade de adsorção é máxima nesses casos. Se, por outro lado, a probabilidade tem dependência parabólica com a concentração, a adsorção da molécula é dissociativa, isto é, passa por um estágio em que a ligação química da molécula é quebrada e posteriormente os átomos resultantes são adsorvidos.

Um método alternativo de medida, usando feixes atômicos ou moleculares, é bem mais recente. Com o desenvolvimento

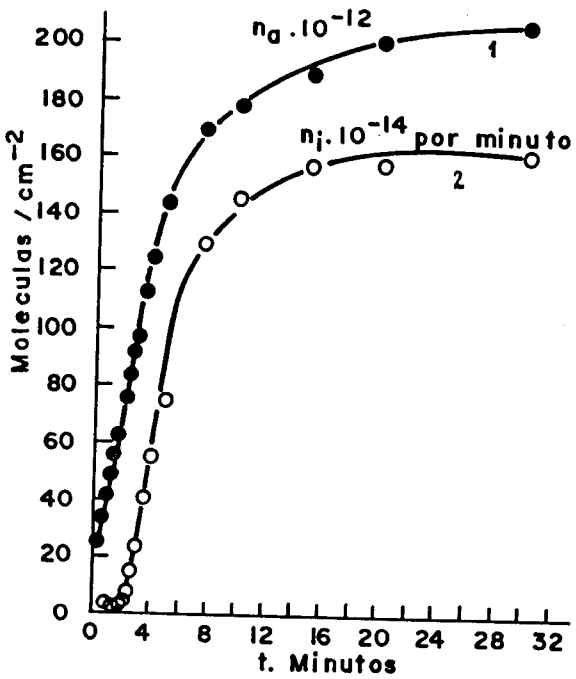


Fig.1.2- Adsorção de nitrogênio a 298°K. Em (1), a curva mostra a dependência da adsorção em função do tempo Em (2) se mostra o número de moléculas que incidem no substrato. $n_a$ é o número de moléculas adsorvidas e $n_i$ o número de moléculas incidentes num centímetro quadrado por minuto.

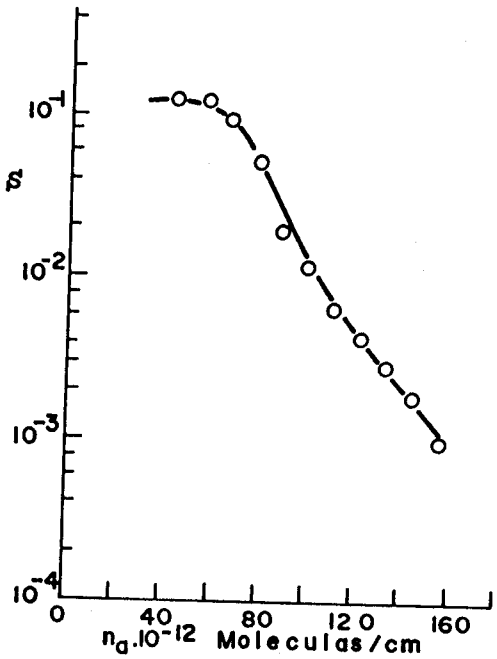


Fig.1.3- Probabilidade de adsorção em função do número de moléculas adsorvidas a temperatura de 298°K.

de técnicas de alto-vácuo assim como dos sofisticados instrumentos de medida, tornou-se possível o uso de feixe de partículas (átomos, moléculas ou íons) para o estudo da adsorção química. A técnica consiste em expor a superfície metálica ao feixe de partículas e medir simultaneamente o número de partículas adsorvidas durante o tempo de exposição ao feixe ($\sim 10^{-2}$ s). Sabendo-se o número de partículas incidentes sobre a superfície neste intervalo de tempo, tem-se a probabilidade de adsorção. A probabilidade é em geral medida em função da energia cinética das partículas do feixe incidente. Na Figura 1.4 mostra-se o resultado obtido por Auerbach e colaboradores [7] para adsorção de $N_2$ em W (110)(empiricamente a forma de "S" para probabilidade caracteriza adsorção dissociativa de moléculas).

O interesse em se estudar a interação de moléculas com superfícies (mais importante para a catálise) tem relegado a segundo plano medidas com feixes atômicos (os resultados que se encontram referem-se quase que exclusivamente a gases raros, empregados em estudos de adsorção física ou de espalhamento). Essa circunstância impede, infelizmente, que os resultados que serão obtidos neste trabalho - os quais discriminam a probabilidade de adsorção de feixes atômicos em função da sua energia - sejam comparados com resultados experimentais. O cálculo da probabilidade da adsorção de moléculas constitui-se, assim, numa atraente extensão deste trabalho. Conforme o capítulo VI mostra, há excelentes perspectivas para execução desse trabalho.

## 3. Aspectos Teóricos

Como descrito na seção 1 deste capítulo, a adsorção química de átomos ou moléculas depende de mecanismos de transferência da energia cinética da partícula incidente para o metal, assim como da simultânea transferência de carga. Um mecanismo eficiente de transferência é a excitação de pares ele-

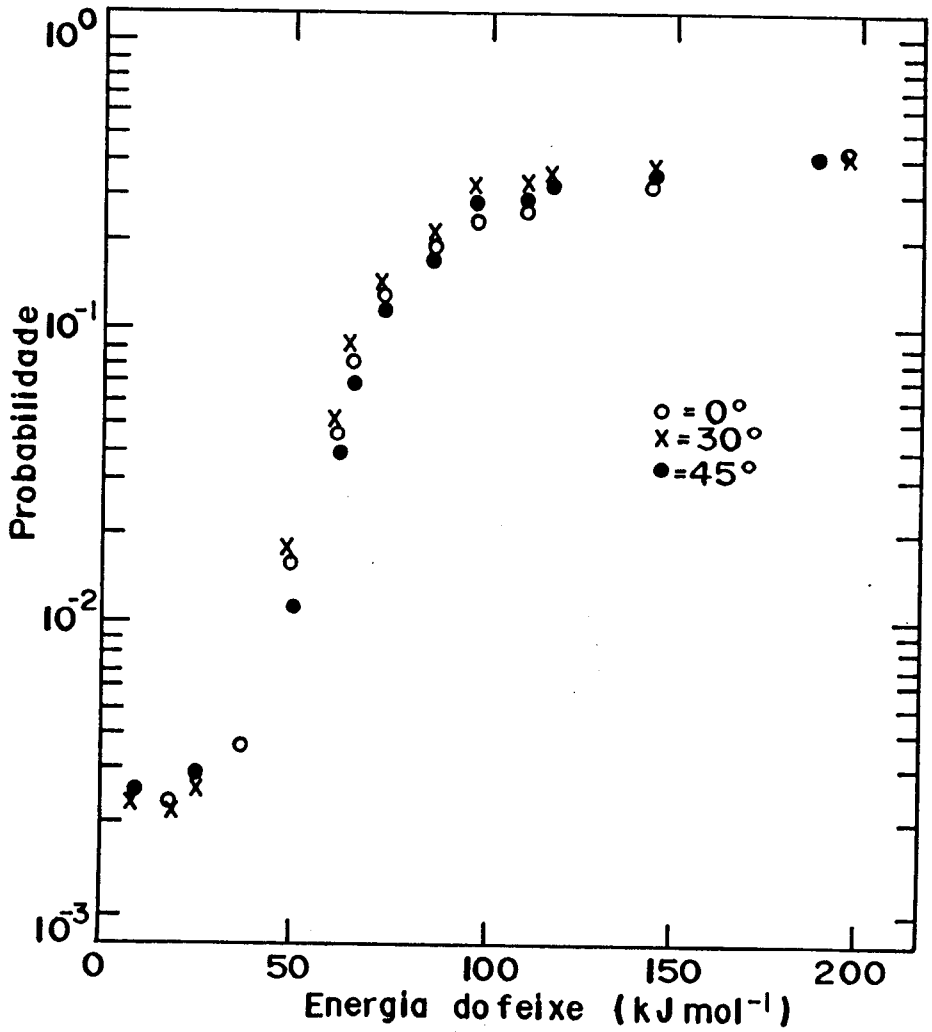


Fig.1.4- Probabilidade de adsorção de $N_2$ em W(110) em função da energia do feixe molecular com o substrato a temperatura de 800°k.

tron - buraco na banda de condução. A importância dessas excitações tem sido considerada na interpretação do alargamento de linha associado a vibração de átomos e moléculas adsorvidas presentes em medidas experimentais de espectroscopia eletrônica (EELS) ou espectroscopia de infravermelho [8], no decaimento de moléculas excitadas nas redondezas da superfície [9] ou ainda no decaimento de átomos ou moléculas que colidem com a superfície metálica [10]. Este último caso é o de nosso interesse e dedicaremos a ele uma discussão mais detalhada.

Nos últimos anos, alguns trabalhos foram dedicados ao problema de excitações de pares eletron-buraco em problemas

de adsorção. Nørskov e Lundqvist [11] apresentaram um hamiltoniano que generaliza o modelo ressonante frequentemente usado para descrever as propriedades eletrônicas de sistemas de adsorção. O hamiltoniano desse último modelo é

$$H = E_a a^\dagger a + \sum_k E_k C_k^\dagger C_k + \sum_k V_k (C_k^\dagger a + a^\dagger C_k) \quad . \qquad (1.1)$$

onde $E_a$ representa a energia do orbital da partícula livre, $E_k$ a energia dos eletrons da superfície metálica e $V_k$ a interação que acopla o orbital atômico aos orbitais do metal. Na Figura 1.5, mostra-se pictoricamente um átomo ou molécula adsorvida na superfície. O metal é representado por uma banda de condução e o orbital atômico, agora alargado em relação ao or-

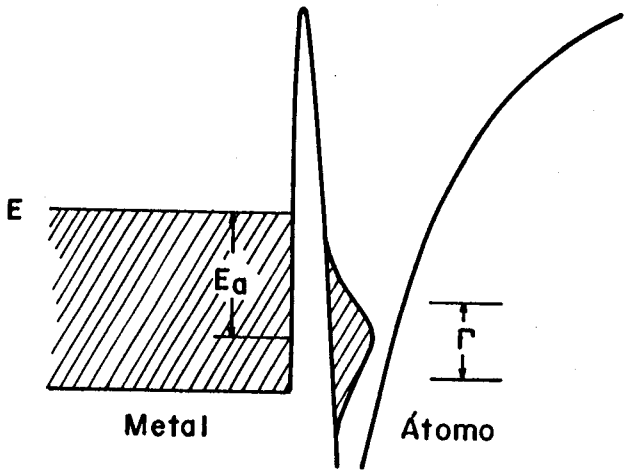


Fig.1.5- Esquema representativo de uma partícula adsorvida numa superfície metálica.

bital do átomo livre, situado abaixo do nível de Fermi. O alargamento do orbital atômico, consequência da superposição introduzida pelo acoplamento $V_k$, é medido pelo parâmetro $\Gamma = \sum_k V_k^2 \delta(E_a - E_k)$, segundo a regra áurea de Fermi.

Nørskov e Lundqvist generalizaram a Equação (1.1)propondo o hamiltoniano

$$H = E_a(R(t))a^\dagger a + \sum_k E_k C_k^\dagger C_k +$$

$$+ \sum_k V_k(R(t)) \, (C_k^\dagger a + a^\dagger C_k) \qquad (1.2)$$

onde $E_a(R(t))$ é a energia do orbital atômico ou molecular $\phi_a$ do proto-adsorvido, $E_k$ a energia cinética dos eletrons da banda e $V_k(R(t))$ o parâmetro de acoplamento do orbital incidente com os estados eletrônicos do metal $\phi_k$. A energia $E_a(R(t))$ e o acoplamento $V_k(R(t))$ dependem do tempo via trajetória clássica percorrida pela partícula incidente $R = Vt$. Longe da superfície, o orbital $\phi_a$ se encontra desocupado e acima do nível de Fermi $E_F$. Nas proximidades da superfície, o orbital $\phi_a$ desloca-se para baixo, de modo que, após cruzar o nível de Fermi, fica preenchido e ligado à superfície.

A energia cinética da partícula é transferida para os eletrons da banda durante o rebaixamento do nível $E_a(R(t))$, que é responsável pela excitação de pares eletron-buraco no metal. A interpretação da adsorção dada por esses autores é apresentada pictoricamente na Figura 1.6 onde se mostra o preenchimento e o rebaixamento gradativo do orbital da partícula incidente. No estado final, a ocupação de $\phi_a$ é grande, simulando o preenchimento de um orbital ligante.

A probabilidade de adsorção obtida com esse modelo está diretamente associada à probabilidade de excitação de pares eletron - buraco. Os autores utilizaram-se de uma técnica

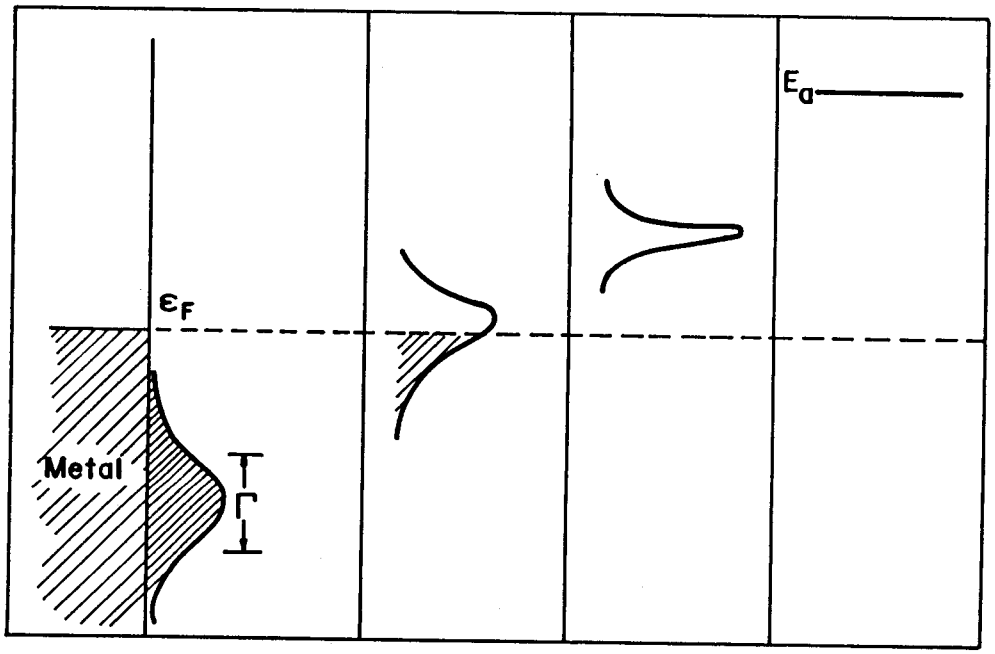


Fig.1.6- Preenchimento gradativo do orbital da partícula incidente causado pelo rebaixamento desse orbital à medida que o mesmo se aproxima do metal. No final do processo, a partícula encontra-se completamente adsorvida.

perturbativa desenvolvida por A.Blandin e colaboradores[12] para solucionar o modelo e calcular a probabilidade. A aproximação clássica do movimento da partícula incidente limita a validade do modelo a energias cinéticas altas na região espacial em que o orbital $\phi_a$ cruza o nível de Fermi. A conclusão obtida é que a probabilidade de excitação de pares é grande, e este fato vem confirmar a importância deste tipo de excitação no processo de adsorção.

Posteriormente, Schonhammer e Gunnarsson [13] trataram o mesmo modelo usando um formalismo diferente do caso anterior. Esses autores estudaram o caso em que o proto-adsorvido incide lentamente sobre a superfície numa trajetória clássica.

Esta condição é imposta pela aproximação bosônica [14] utilizada pelos autores onde um par eletron - buraco é substituído por um boson. Esta aproximação é válida somente nos casos de baixas energias de excitações eletrônicas. Também neste caso a probabilidade de adsorção está diretamente associada à probabilidade de excitação de pares eletron - buraco. O resultado obtido mostra que mesmo no regime de baixas energias de incidência do proto-adsorvido, a probabilidade de excitação de pares é grande, (isto é, próxima da unidade) demonstrando assim a importância dessas excitações no processo de adsorção. Esta aproximação é válida somente nos casos em que o proto-adsorvido é "pesado" o suficiente para que seu movimento possa ser tratado na aproximação clássica. Pode-se ainda citar o trabalho de Brako e Newns [15] que trataram o mesmo modelo, porém consideram a variação da energia $E_a(R(t))$ como sendo uma perturbação externa, as excitações eletrônicas no metal sendo também tratados na aproximação bosônica. Neste caso, também se confirma a importância das excitações eletron - buraco.

As dificuldades em se resolver os modelos acima reside na dependência temporal das interações eletrônicas, contornadas através das aproximações mencionadas. O tratamento quântico completo dos modelos acima se torna então um objetivo extremamente complicado. Apesar disso, estes trabalhos contribuiram conceitualmente para compreensão da cinética de adsorção.

Merece atenção também um tratamento sob ponto de vista diferente dado por Metiu e Gadzuk [16] ao mesmo problema. Estes autores distinguem a priori os estados iniciais e os finais da partícula incidente. A Figura 1.7, mostra os potenciais que descrevem estes estados. O potencial 1 fornece o contínuo de estados iniciais possíveis e o potencial 2 fornece os estados finais de partícula adsorvida. $K_i$ é a energia cinética da partícula incidente e $\lambda_0, \lambda_1 \ldots \lambda_n$ são os estados ligados do potencial 2 que descrevem o estado final

da partícula adsorvida. Se a partícula incide sob ação do potencial 1 , ao passar pelo ponto $R_c$ onde os dois potenciais se cruzam, há uma probabilidade de transição da partícula do estado inicial $K_i$ para um final $\lambda_n$ . O potencial 2 é obtido através do hamiltoniano (que a princípio deveria ser obtido de primeiros princípios considerando as interações eletron-eletron no metal e no adsorvido, mas que na prática é proposto fenomenologicamente) que descreve os eletrons no estado final. A energia desses eletrons depende da posição da partícula e é exatamente dada pelo potencial eletrônico 2. O contínuo de excitações possíveis na banda de condução transforma as linhas que aparecem na Fig.1.7 nas faixas energéticas indicadas na Fig.1.8. Em particular, o potencial $V_{min}(R)$ corresponde à banda de condução no seu estado fundamental e $V_{max}(R)$ a banda no estado mais excitado.

A probabilidade de transição da partícula do estado inicial $K_i$ para o final adsorvido é então proporcional ao quadrado da superposição da função de onda $|K_i>$ da partícula incidente com a função de onda $|\lambda_n>$ do estado final. Essa superposição $<\lambda_n|K_i>$ , é naturalmente, o fator de Franck-Condon.

A dificuldade neste tipo de tratamento provém do contínuo das energias de excitações eletron-buraco, que torna o cálculo impraticavelmente oneroso. A priori, os autores se limitam a explorar relações formais, sem obter resultados específicos para o coeficiente de adesão. O trabalho no entanto, fornece uma visão alternativa importante da cinética de adsorção. Conforme se verá no Capítulo V, alguns dos conceitos descritos acima reaparecem no nosso tratamento do problema.

A descrição da adsorção e do papel desempenhado pelas excitações eletron-buraco, põe em evidência as dificuldades do problema da cinética de adsorção. Mesmo para modelos mais simples como os apresentados no início da seção, a solu-

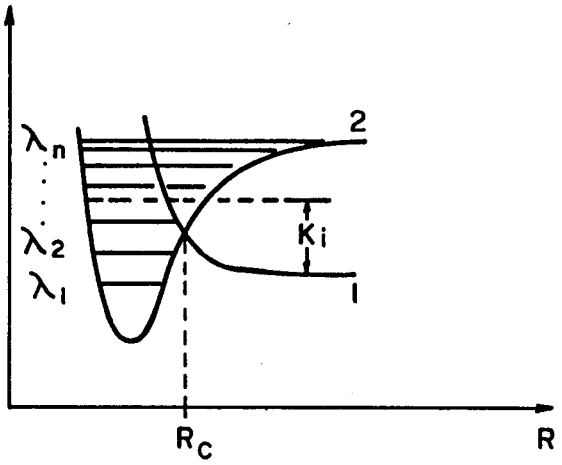


Fig.1.7- Potenciais de interação da partícula incidente em função da distância que a separa da superfície. Os potenciais 1 e 2 definem os estados iniciais $|K_i>$ da partícula incidente e os finais $|\lambda_n>$ da partícula capturada.

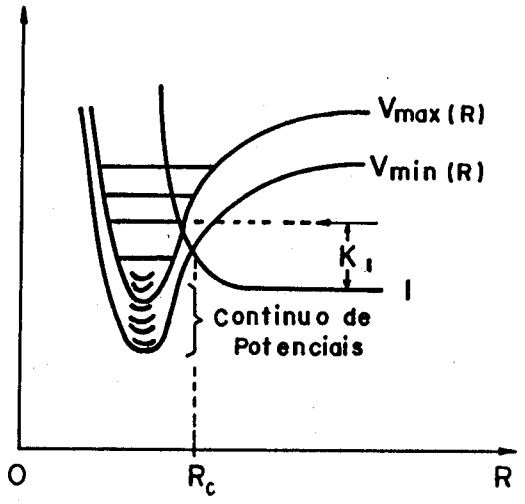


Fig.1.8- Os estados finais de partícula adsorvida são dadas por potenciais eletrônicos que formam um contínuo devido ao contínuo da energia dos eletrons no metal.

ção desses problemas se restringe a limites especiais. Isso se deve ao nó que o problema de muitos corpos definido pelas múltiplas excitações na banda de condução representa. Para desatar esse nó, técnicas de cálculo mais poderosas são necessárias. Foi justamente essa reflexão que norteou a execução do presente trabalho, o qual procura adaptar a técnica do grupo de renormalização ao cálculo do coeficiente de adesão em um modelo simples.

## 4. Objetivo e Organização do Trabalho

Neste trabalho de tese, tratamos o problema abordado na seção anterior com um modelo mais elaborado (ainda que simples). Explicitamente o trabalho procura um novo método de cálculo para o coeficiente de adesão através de um tratamento quântico completo do processo de adsorção de uma partícula em um metal. De maneira sintetizada, as principais etapas nesse sentido consistiram na elaboração de um modelo teórico cujo hamiltoniano é dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dR^2} + E_a a^\dagger a + \sum_k E_k C_k^\dagger C_k +$$

$$+ \sum_k V(R)\,(C_k^\dagger a + a^\dagger C_k) +$$

$$+ \sum_{k'k} U(R)\, C_{k'}^\dagger C_k a a^\dagger$$

onde

$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dR^2}$ : energia cinética da partícula incidente

$E_a$ : energia de um eletron no orbital atômico da partícula incidente

$E_k$ : energia cinética dos eletrons da banda de condução

$V(R)$ : parâmetros de acoplamento do orbital atômico da partícula incidente aos orbitais eletrônicos do metal

$U(R)$ : potencial de carga imagem

$a^{\dagger}$, $C_k$ : operadores fermiônicos associados ao orbital atômico da partícula incidente e aos orbitais eletrônicos do metal respectivamente

$R$ : distância que separa a partícula incidente da superfície.

Este hamiltoniano descreve um átomo se movendo frente a uma superfície metálica onde interage com a mesma através da superposição de orbitais associados aos operadores $a$ e $C_k$. Através da transferência de carga estabelecida por esta interação, a partícula incidente, quando ionizada, fica sob ação do potencial de sua carga imagem podendo então ser adsorvida na superfície.

Para tratar a parte eletrônica do hamiltoniano, utilizamos a técnica de grupo de renormalização introduzida por

Wilson na solução do problema do efeito Kondo [17]. O hamiltoniano da parte eletrônica é então escrita numa nova base, propícia para diagonalização numérica, onde o mesmo é dado por

$$H_{el} = \tilde{E}\, a^{\dagger} a + \sum_{n} \epsilon_n (f_n^{\dagger} f_{n+1} + f_{n+1}^{\dagger} f_n) +$$

$$+ \tilde{V}(R)(f_0^{\dagger} a + a^{\dagger} f_0) + \tilde{U}(R)\, f_0^{\dagger} f_0 a a^{\dagger}$$

Com a diagonalização deste hamiltoniano, cujos autovalores $\eta_\mu(R)$ e auto-vetores $|\mu, R>$ são funções do parâmetro R, somos levados ao estudo do sistema de equações para as funções de onda da parte nuclear da partícula incidente $|\Psi_\mu(R)>$ dada por

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + \eta_\mu(R) \right\} |\Psi_\mu(R)> +$$

$$\sum_{\mu'} \Omega_{\mu\mu'}(R) |\Psi_{\mu'}(R)> = E |\Psi_\mu(R)>$$

onde

$$\Omega_{\mu\mu'} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[ 2 < \mu, R| \left(\frac{d}{dR}\right) |\mu', R> \frac{d}{dR} + \right.$$

$$\left. < \mu, R| \left(\frac{d^2}{dR^2}\right) |\mu', R> \right]$$

Este sistema de equações fornece a descrição completa do movimento da partícula. Os elementos de matriz $\Omega_{\mu\mu'}(R)$ serão tratados como perturbação e neste caso, o sistema acima se torna um sistema de equações de Schrödinger desacopladas. Estas fornecem os estados iniciais $|\psi_{\varepsilon}^{(o)}(R)>$ e os estados finais $|\psi_{\mu}^{(o)}(R)>$ e, através da regra de ouro de Fermi, a probabilidade de adsorção é calculada tomando os elementos $\Omega_{\mu\mu'}(R)$ como perturbação.

Os passos assim seguidos encontram-se detalhados nos capítulos que se seguem e que estão organizadas da seguinte forma: no Capítulo II, apresentamos o modelo quântico da cinética de adsorção de um átomo sobre uma superfície metálica. Paralelamente, uma discussão qualitativa da adsorção é efetuada com base no modelo apresentado e por fim, adiantamos de maneira introdutória o procedimento a ser adotado para a solução do modelo. No Capítulo III, tratamos separadamente a parte eletrônica do hamiltoniano do modelo introduzindo a técnica de grupo de renormalização. No Capítulo IV apresentamos uma discussão da não-adiabaticidade no contexto da adsorção química e descrevemos o procedimento adotado para o cálculo da probabilidade de adsorção. No Capítulo V apresentamos uma discussão dos resultados obtidos através do método, e por fim, no Capítulo VI são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.

# CAPÍTULO II

## MODELO TEÓRICO PARA ADSORÇÃO QUÍMICA

### 2.1. Apresentação do Problema

Quando se expõe uma superfície metálica a um feixe de átomos ou moléculas, por exemplo, hidrogênio em superfície de platina[18], verifica-se que a cada 10 átomos que incidem na superfície, em média um é capturado pela mesma estabelecendo uma ligação química cuja energia é da ordem de alguns eletron-Volts. A taxa de captura através de ligação química depende da temperatura do substrato, do ângulo de incidência do proto-adsorvido, assim como das características da superfície. Verificações experimentais como essa são comuns na literatura, e no entanto, a compreensão do fenômeno não está completamente estabelecida. O problema colocado, é compreender a etapa que precede o estabelecimento da ligação química propriamente dita, isto é, compreender como o átomo evolui de seu estado livre para o estado adsorvido, assim como identificar quais mecanismos participam desse processo dinâmico possibilitando que o proto-adsorvido perca sua energia cinética inicial e fique irreversivelmente capturado.

Sob ponto de vista teórico, vários trabalhos foram dedicados à compreensão do fenômeno e algum progresso nesse sentido tem sido alcançado como descrito no Capítulo I. Sabe-se que a ligação química estabelecida pode ser entendida através de um processo ressonante em que eletrons do proto-adsorvido saltam para o metal e vice-versa. Essa dinâmica de troca de eletrons mantém o adsorvido preso à superfície. O processo dinâmico de captura tem sido tratado com base nessa ligação ressonante sendo que para isso admite-se que a interação átomo-metal responsável pela ligação ressonante cresce com o tempo à medida

que o proto-adsorvido se aproxima da superfície [11]. A probabilidade de adsorção nesses modelos foram calculados em função da perda de energia cinética do proto-adsorvido. Essa perda pode ser explicada observando-se que, durante a aproximação do proto-adsorvido da superfície, parte da energia cinética do mesmo se dissipa na excitação de pares eletron-buraco. Dentro dessa visão, a probabilidade de adsorção está diretamente associada à probabilidade de excitação de pares eletron-buraco no metal.

Ainda que muito esforço tenha sido empenhado até que a compreensão do fenômeno chegasse a esse ponto, o problema continua aberto dado que os resultados teóricos obtidos provêm de modelos bastante simplificados, como por exemplo, tratamento clássico do movimento do proto-adsorvido.

## 2.2. Modelo

Embora o estudo da adsorção química englobe a adsorção química de simples átomos até moléculas mais complexas, neste trabalho nos limitamos ao estudo da adsorção de um átomo na sua forma mais simplificada composto por um núcleo e um orbital ocupado por um só eletron. Também será considerada apenas a incidência normal, o movimento do átomo sendo tratado como unidimensional, e a superfície metálica será suposta completamente lisa. O spin dos eletrons será desconsiderado neste trabalho.

O processo de adsorção será descrito por um modelo no qual o hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = T + H_a + H_c + H_{ac} + H_I \qquad (2.1)$$

onde

$$T = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dR^2} \tag{2.2}$$

é o operador energia cinética do átomo cuja massa é M e R é sua distância da superfície.

O termo $H_a$ descreve o eletron no orbital atômico e é dado por

$$H_a = E_a a^\dagger a \tag{2.3}$$

onde a é o operador fermiônico de aniquilação associado ao orbital atômico $\phi_a$ de energia $E_a$ .

A superfície metálica é representada por uma banda semipreenchida, a energia cinética dos eletrons sendo dada pelo operador

$$H_c = \sum_k E_k C_k^\dagger C_k \tag{2.4}$$

onde $C_k$ é o operador fermiônico que aniquila um eletron no orbital $\phi_k$ da banda cuja energia é $E_k$.

O próximo termo é dado por

$$H_{ac} = \sum_k V(R)(c_k^\dagger a + a^\dagger c_k) \tag{2.5}$$

e é responsável pelo acoplamento do átomo com o orbital de Wanier $\sum_k C_k$ centrado no pé da perpendicular que une o átomo ao metal. $H_{ac}$ é o termo responsável pela hibridização do orbital $\phi_a$ com os estados de Bloch $\phi_k$ do metal. V(R), su-

posto independente de k, mede esse acoplamento, seu valor, dependendo da distância em que o átomo se encontra da superfície, será tanto maior quanto mais o átomo se aproxima da superfície uma vez que a superposição entre $\phi_a$ e os orbitais $\phi_k$ aumenta. O papel desempenhado por $H_{ac}$ é fundamental no modelo. Isso pode ser compreendido se considerarmos uma situação em que o átomo esteja fixo na superfície metálica e seja descrito pelo hamiltoniano.

$$\tilde{H} = E_a\, a^{\dagger}a + \sum_k E_k\, C_k^{\dagger}\, C_k + \sum_k V_0 (C_k^{\dagger} a + a^{\dagger} C_k)$$

onde $V_0 = V\ (R = 0)$. Este hamiltoniano, quadrático nos operadores, pode ser diagonalizado analiticamente. Diagonalizado $\tilde{H}$, importa calcular a densidade de estados $\rho_a\ (\varepsilon)$ em torno da energia $E_a$, que é dada por [15]

$$\rho_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi}\ \frac{\Gamma}{(\varepsilon - E_a)^2 + \Gamma^2}$$

com $\Gamma = \pi\rho(\varepsilon_F)\, V_0^2$ onde $\rho(\varepsilon_F)$ é a densidade de estados da banda com $V_0 \to 0$. Note-se que no caso em que $V_0 = 0$, o orbital $\phi_a$ tem uma energia definida, $\rho_a(\varepsilon)$ sendo uma função delta centrada em $E_a$, e sua ocupação $n_a = \langle a^{+}a \rangle$ se conserva. Para o caso em que $V_0 \neq 0$ $n_a$ não mais se conserva e a densidade $\rho_a(\varepsilon)$ indica que a interação $V_0$ introduz uma incerteza na energia do orbital $\phi_a$. A consequência disso é que a ocupação do orbital $\phi_a$ tem agora um tempo de vida, isto é, um eletron do metal que passe a ocupar esse orbital, permanecerá aí por um intervalo de tempo da ordem de $\hbar\, \Gamma^{-1}$ voltando depois à banda. Assim, o termo $H_{ac}$ garante um mecanismo que mantém o orbital $\phi_a$ conectado aos estados de Bloch via troca de eletrons. Esse mecanismo ressonante permite descrever a ligação química do adsorvido com o substrato.

Este modelo ressonante, embora simples, tem permitido interpretar resultados experimentais de vários tipos de espectroscopia [1] de átomos ou moléculas adsorvidas em superfícies metálicas.

O último termo do hamiltoniano é dado por

$$H_I = \sum_{kk'} U(R)\, C^{\dagger}_{k'} C_k\, aa^{\dagger} \tag{2.6}$$

e através dele introduzimos a ação do potencial imagem no problema de adsorção. Este potencial atua somente nos instantes em que o orbital $\phi_a$ se encontra desocupado ($aa^{\dagger} = 1$) e introduz a contribuição das excitações eletrônicas do metal no processo de adsorção. Estas excitações se manifestam quando os eletrons do metal se reacomodam na tentativa de blindar o potencial iônico subitamente gerado quando um eletron salta do orbital $\phi_a$ para o metal. Em tais circunstâncias, estabelece-se uma força atrativa entre o ion e a superfície que tende a atar o ion ao metal.

Podemos agora fazer uma descrição qualitativa do processo de adsorção através do modelo proposto. Para simplificar a discussão, consideremos o movimento do átomo clássico, de modo que o operador $T$ dado em (2.2) será substituído pela energia clássica $T_c$. O hamiltoniano neste caso é

$$\mathcal{H}' = E_a a^{\dagger} a + \sum_k E_k C^{\dagger}_k C_k + \sum_k V(R)(C^{\dagger}_k a + a^{\dagger} C_k) +$$

$$+ \sum_{kk'} U(R)\, C^{\dagger}_{k'} C_k\, aa^{\dagger}$$

onde $\mathcal{H}' = \mathcal{H} - T_c$

Considere-se inicialmente a interação $V(R)$ desprezível. Neste caso, a diagonalização de $\mathcal{H}'$ pode ser efetuada se-

gundo a ocupação do orbital $\phi_a$ seja $n_a = 1$ ou $n_a = 0$, uma vez que $a^\dagger a$ comuta com $\mathcal{H}'$. No subespaço em que $a^\dagger a = 1$, temos o hamiltoniano

$$\mathcal{H}'_1 = E_a + \sum_k E_k C_k^\dagger C_k$$

Considerando o estado fundamental dos eletrons da banda como a origem da escala de energia, o estado fundamental do sistema átomo-metal no subespaço de carga $a^\dagger a = 1$ é $E_a$. No subespaço de carga $a^\dagger a = 0$, o hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_k E_k C_k^\dagger C_k + \sum_{kk'} U(R)\, C_k^\dagger C_k$$

Da mesma forma, tomando-se a energia do estado fundamental da banda livre como a origem da escala de energia a energia do estado fundamental será proporcional a U(R). Seja essa energia U'(R). Na Fig. 2.1 são mostrados lado a lado os auto-estados de $\mathcal{H}_1$ e $\mathcal{H}_0$ no caso em que V(R) = 0. As energias dos estados fundamentais $E_a$ e U'(R) dos subespaços de carga $a^\dagger a = 1$ e $a^\dagger a = 0$ são representadas pelos traços fortes e os excitados pelas linhas fracas. Partindo dessas considerações, podemos agora iniciar a análise da adsorção incluindo o parâmetro V(R) no problema. Quando se introduz o termo V(R), os estados dos subespaços $a^\dagger a = 1$ e $a^\dagger a = 0$ se acoplam. Dependendo da escala de energia na qual estamos analisando o problema esse acoplamento pode ou não ser efetivo. Como mostra a Fig. 2.1, se $\Gamma \ll |U'(R) - E_a|$, como é o caso em que o átomo se encontra muito distante ($U'(R) \sim 0$) ou muito próximo da superfície ($|U'(R)| \to \infty$), os estados dos subespaços $a^\dagger a = 1$ e $a^\dagger a = 0$ continuam desacoplados. O acoplamento é efetivo quando $\Gamma \gg |U'(R) - E_a|$ e essa situação ocorre quando o átomo se encontra numa posição intermediária, onde $U'(R) \sim E_a$. Nestas condições, os estados de orbital atômico $\phi_a$ ocupado entram em ressonân-

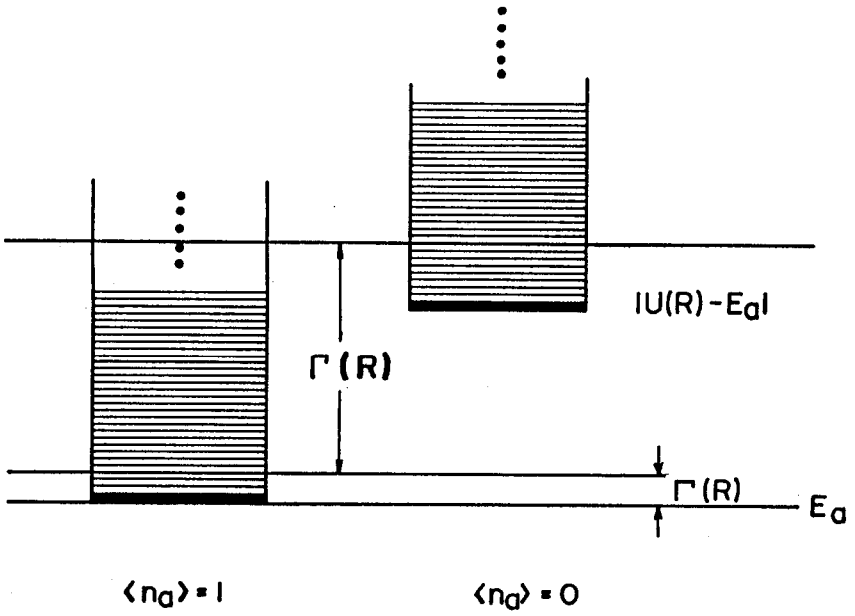


Fig.2.1- Autoestados de $\mathcal{H}'$onde nos subespaços $a^{\dagger}a = 1$ e $a^{\dagger}a = 0$ resultam nas duas bandas desacopladas acima ($\Gamma = 0$). As energias dos estados fundamentais são representadas pelos traços mais fortes. Também são mostradas as escalas de energia do problema. No caso em que $\Gamma \neq 0$, e $\Gamma(R) << |U'(R)-E_a|$, as bandas continuam praticamente desacopladas. No caso em que $\Gamma(R) \sim |U'(R) - E_a|$, as bandas encontram-se em ressonância, possibilitando a passagem da configuração de orbital $\Phi_a$ cheio para vazio e vice-versa.

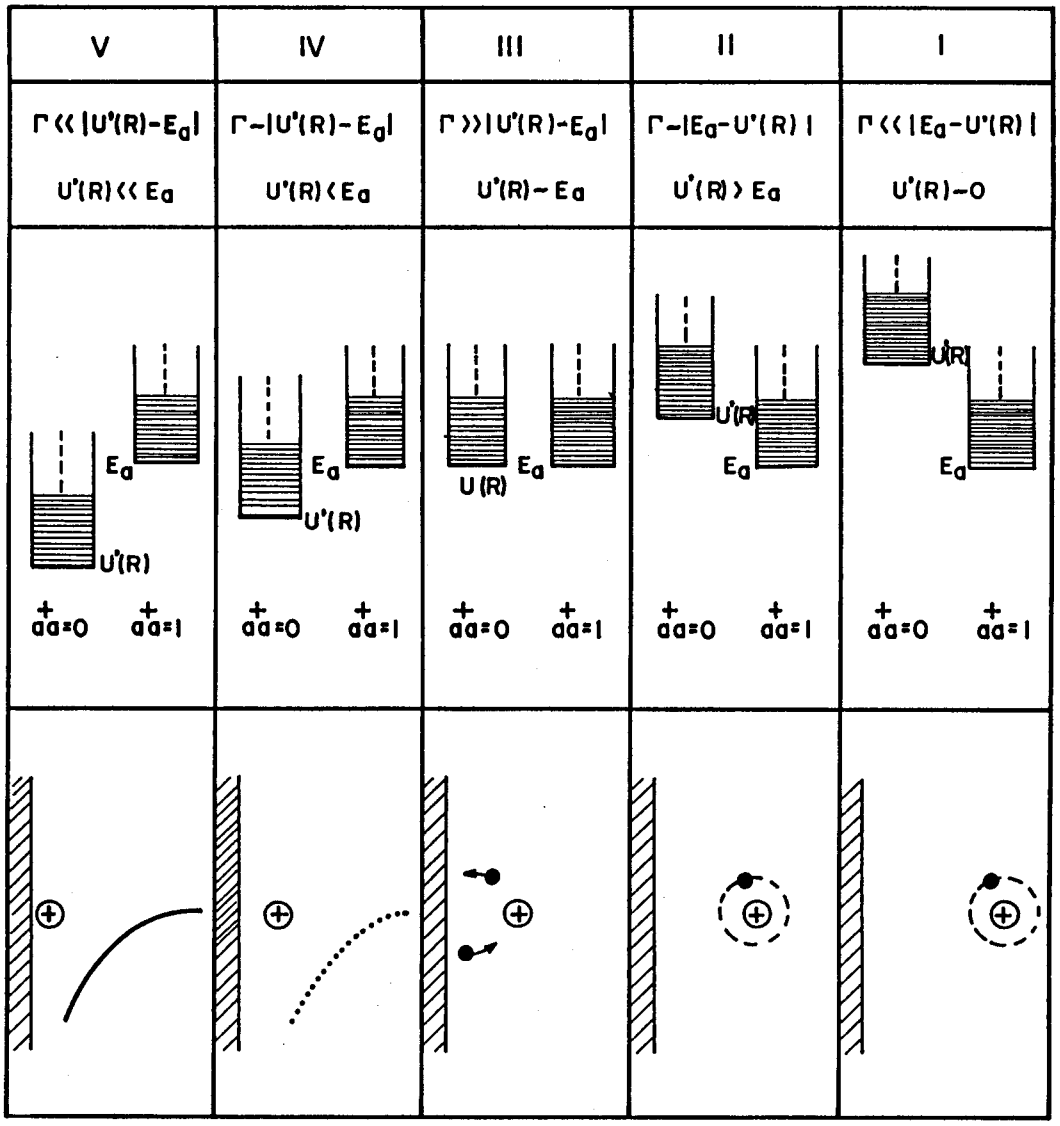


Fig.2.2- Algumas das etapas da adsorção. A etapa inicial é mostrada na coluna I e a final na coluna V. Na primeira linha observa-se a competição das escalas de energias $\Gamma(R)$ e $|U'(R)-E_a|$. Acompanhando as colunas pode ser observada a evolução dos estados eletrônicos de configuração de carga $a^{\dagger}a=1$ e $a^{\dagger}a=0$ representadas pelas bandas hachuriadas. Na borda inferior, uma visão pictórica da evolução do átomo em direção à superfície metálica.

cia com os de orbital desocupado permitindo que um eletron salte do orbital $\phi_a$ para o metal e vice-versa.

A probabilidade de adsorção está diretamente condicionada à ocorrência dessa ressonância em uma certa região entre a superfície e a posição inicial do átomo onde $0 < \Gamma \leq |U'(R) - E_a|$. Caso o sistema átomo-metal saia dessa região numa configuração eletrônica em que o orbital atômico $\phi_a$ esteja ocupado, então a probabilidade do átomo ser refletido é grande. Porém, se $\phi_a$ estiver desocupado, devido ao potencial imagem, o átomo pode vir a ser adsorvido. Na Fig. 2.2 estão apresentadas pictoricamente algumas das etapas da adsorção, conforme o átomo se aproxima do metal. No topo de cada uma das colunas são apresentadas a competição das escalas de energia $\Gamma$ e $|U'(R)-E_a|$ durante o processo traduzidas logo abaixo pelas disposições das bandas formadas pelos estados dos subespaços $a^\dagger a = 1$ e $a^\dagger a = 0$. Na base da figura são mostradas as interações átomo-metal correspondente a cada uma dessas etapas.

O início do processo de adsorção, registrado na coluna I da Fig. 2.2, se dá quando o átomo se encontra longe da superfície e desacoplado do metal. A interação átomo-metal começa efetivamente quando $\Gamma \sim |E_a - U'(R)|$ com $U'(R) < E_a$, como mostrado na Coluna II. A partir desse momento o sistema átomo-metal, que se encontrava no estado fundamental com o orbital $\phi_a$ ocupado, pode passar a um estado excitado onde $\phi_a$ pode estar ocupado ou não. Na coluna III é mostrada a situação em que as configurações de orbital $\phi_a$ ocupado e desocupado tem as mesmas chances de ocorrer. Quando $\Gamma >> |U'(R) - E_a|$, a dinâmica de troca de carga átomo-metal é máxima. Na coluna IV, as transições eletrônicas começam a diminuir. A partir desse momento, o átomo pode prosseguir seu movimento com o orbital ocupado ou desocupado. Neste último caso, o processo de adsorção entra na etapa final (coluna V) na qual o átomo fica sob ação do potencial imagem, muito intenso nas proximidades da superfície, e pode ser capturado. Essa captura depende ainda da

quantidade de energia cinética cedida pelo átomo para as excitações eletrônicas do metal. A adsorção ocorre se a energia transferida for superior à energia cinética inicial do átomo.

Estes são os principais aspectos do modelo. Cabe observar que a análise qualitativa restringiu-se somente à evolução dos estados eletrônicos em função da posição do átomo em relação à superfície do metal, isto é, do caso particular em que os estados eletrônicos são desacoplados da função de onda do núcleo atômico. Para se obter a solução quantitativamente correta, é necessário introduzir-se o operador energia cinética T. A solução do problema será então obtido diagonalizando-se o hamiltoniano total $\mathcal{H}$ numericamente, procedimento que é descrito na próxima seção.

## 2.3. Procedimento Para Solução do Hamiltoniano

Para diagonalizar-se numericamente o Hamiltoniano, o primeiro passo é separar sua parte eletrônica da parte nuclear. Assim, seja

$$\tilde{\mathcal{H}}(R) = E_a a^\dagger a + \sum_k E_k C_k^\dagger C_k + \sum_k V(R)\,(C_k^\dagger a + a^\dagger C_k) + \sum_{kk'} U(R)\, C_{k'}^\dagger C_k\, a a^\dagger \qquad (2.7)$$

o Hamiltoniano que descreve os eletrons do sistema átomo-metal. Com isso, o Hamiltoniano total é dado por

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \tilde{\mathcal{H}}(R) \qquad (2.8)$$

A seguir, o Hamiltoniano eletrônico $\tilde{\mathcal{H}}(R)$ é diagonalizado, R considerado um parâmetro, através da técnica de grupo de renormalização introduzida por Wilson [17] na solução do

problema de Kondo. A técnica será descrita no Capítulo III deste trabalho. Entretanto, supondo que se conheçam previamente os auto-estados e os auto-valores de $\tilde{\mathcal{H}}(R)$, a solução $|\phi(R)>$ de $\mathcal{H}$ pode ser expandida na base diagonal de $\tilde{\mathcal{H}}(R)$ através da relação

$$|\phi(R)> = \sum_{\mu} |\psi_{\mu}(R)> |\mu,R> \qquad \mu = 1,2,3,... \tag{2.9}$$

onde $|\psi_{\mu}(R)>$ é a função de onda do núcleo atômico e $|\mu,R>$ é auto-estado de $\tilde{\mathcal{H}}(R)$ e satisfaz

$$\tilde{\mathcal{H}}(R)|\mu,R> = \eta_{\mu}(R)|R,\mu> \qquad \mu = 1,2,3,... \tag{2.10}$$

sendo $\eta_{\mu}(R)$ o auto-valor correspondente. Levando $|\phi(R)>$ em (2.8) resulta o sistema de equações de segunda ordem acopladas

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dR^2} + \eta_{\mu}(R) + \sum_{\mu'} A_{\mu\mu'}(R)\frac{d}{dR} + B_{\mu\mu'}(R) \right\} |\psi_{\mu}(R)> = E|\psi_{\mu}(R)>$$

$$\mu = 1,2,3,... \tag{2.11}$$

onde

$$A_{\mu\mu'}(R) = \left(-\frac{\hbar^2}{M}\right) < \mu' R| \left(\frac{d}{dR}\right) |\mu,R>$$

$$B_{\mu\mu'}(R) = -\left(\frac{\hbar^2}{2M}\right) < R,\mu' | \left(\frac{d^2}{dR^2}\right) | R,\mu > \qquad (2.12)$$

e o cálculo de $|\psi_\mu(R)>$ nos leva à solução do problema. Os elementos de matriz $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$ são os termos responsáveis pelas transições eletrônicas à medida que o átomo se move. Uma forma alternativa de expressá-los é

$$A_{\mu\mu'}(R) = \left(-\frac{\hbar^2}{M}\right) \frac{<\mu,R| \dfrac{d\tilde{H}(R)}{dR} |\mu',R>}{\eta_{\mu'}(R) - \eta_\mu(R)} \quad \mu \neq \mu'$$

$$B_{\mu\mu'}(R) = \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\right) \frac{<\mu,R| \dfrac{d^2\tilde{H}(R)}{dR^2} |\mu',R>}{\eta_{\mu'}(R) - \eta_\mu(R)},$$

$$\mu \neq \mu' \qquad (2.13)$$

Para resolver o sistema (2.11), os elementos de matriz não diagonais $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$ serão tomados como perturbação. Os elementos de matriz parecem divergir, contudo, isso não ocorre quando o hamiltoniano eletrônico é diagonalizado através da técnica de grupo de renormalização. Ao contrário, verifica-se que são pequenos e podem ser tratados como perturbação. Assim, tomando $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$ $(\mu \neq \mu')$ nulos, tem-se as equações não perturbadas

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + W_\mu(R) \right\} |\psi_{\mu n}(R)> = E_{\mu n} |\psi^{(o)}_{\mu n}(R)>$$

$$W_\mu(R) = \eta_\mu(R) - B_{\mu\mu}(R) \qquad (2.14)$$

onde o elemento de matriz diagonal $B_{\mu\mu}(R)$ é incluído no Hamiltoniano não perturbado.

O elemento de matriz diagonal $A_{\mu\mu}(R)$ é nulo. Portanto o problema agora reduz-se à solução da equação de Schrödinger onde o potencial $W_\mu(R)$ é dado pela energia eletrônica $\eta_\mu(R)$ e pelo elemento de matriz diagonal $B_{\mu\mu}(R)$. Na equação acima, $|\psi_{\mu n}^{(o)}(R)>$ é a auto-função do n-ésimo estado e $E_{\mu n}^{(o)}$ é sua energia.

Na Fig. 2.3. adiantamos, a título de ilustração, alguns resultados. São mostrados dois dos potenciais $W_\mu(R)$ obtidos com a diagonalização do Hamiltoniano eletrônico $\tilde{H}(R)$. O potencial $W_0(R)$ provém da evolução do estado eletrônico $\eta_0(R)$ que, no início, longe da superfície ($R \to \infty$), correspondia ao estado eletrônico em que o sistema átomo-metal se encontra no estado fundamental, isto é, banda ocupada abaixo do nível de Fermi e orbital atômico $\phi_a$ ocupado, e $W_1(R)$ provém daquele em que o sistema átomo-metal se encontrava no primeiro estado excitado.

No topo da Fig.2.3. ainda são mostrados os estados estacionários do átomo na presença do potencial $W_0(R)$ com energias $E_{on}^{(o)} > 0$, isto é, estados de espalhamento do átomo cuja função de onda tem a forma apresentada na Fig. 2.3 e indicada por $|\psi_{on}^{(o)}(R)>$ . Pode-se interpretar essa função de onda como aquela que descreve a situação em que o átomo é ionizado durante a incidência (eletron salta para o metal) e neutralizado (eletron retorna ao orbital $\phi_a$) depois de ser refletido na superfície sem que haja excitação dos eletrons do metal. Já no caso do potencial $W_1(R)$, são mostrados os estados ligados do átomo e as funções de onda tem a forma da função $|\psi_{1n}^{(o)}(R)>$ mostrada na Figura. Esta é a situação em que o átomo se encontra presa à superfície depois da transferência de sua energia cinética às excitações eletrônicas no metal.

Conforme a Fig. mostra, alguns dos estados ligados

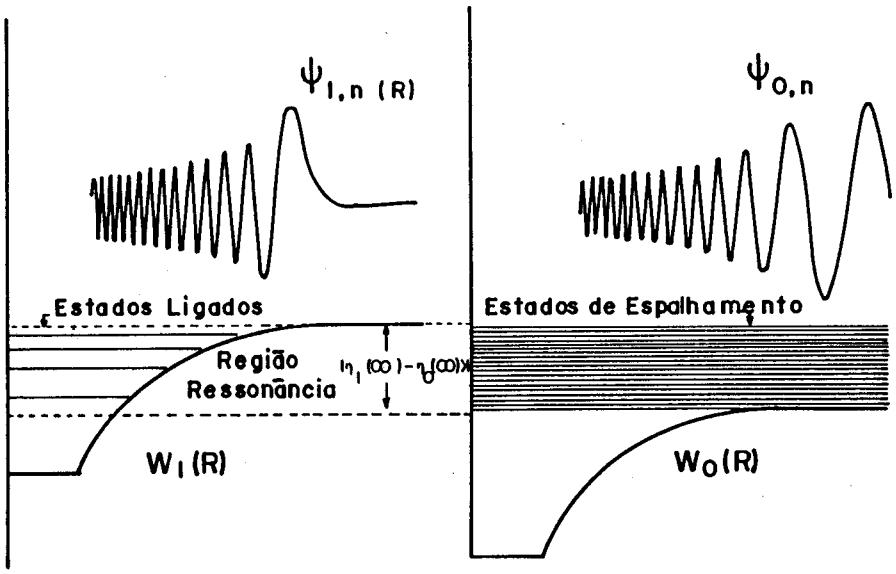


Fig.2.3- Potenciais eletrônicos $W_0(R)$ e $W_1(R)$ obtidos diagonalizando-se $\tilde{H}(R).W_0(R)$ origina-se da evolução do estado fundamental $\eta_0(R)$ dos eletrons quando o átomo se encontra distante da superfície. $W_1(R)$ por sua vez provém do 1º estado excitado dos eletrons. A diferença $\eta_1(\infty)-\eta_0(\infty)$ define a escala de energia em que os estados de espalhamento de $W_0(R)$, que formam um contínuo, se encontram em ressonância com os estados ligados de $W_1(R)$ indicando que um átomo que incide com energia cinética nesse intervalo tem possibilidades de ser capturado. No topo da figura, um estado ligado $\psi_{1,n}$ (R) de $W_1(R)$ e $\psi_{0,n}$, de espalhamento, do potencial $W_0(R)$.

do potencial $W_1(R)$ se encontram em ressonância com os estados de espalhamento de $W_0(R)$. Assim, o átomo pode passar de um estado livre para um ligado. A probabilidade de que isso ocorra é obtido calculando-se os elementos de matriz de perturbação entre os estados de espalhamento de $W_0(R)$ e os estados ligados de $W_1(R)$ impondo-se que a energia total do sistema se conserve. O cálculo dessa probabilidade e sua discussão serão apresentados no Capítulo V.

O modelo será resolvido seguindo as idéias sintetizadas nesta etapa introdutória. A medida que avançarmos na apresentação do trabalho, os aspectos conceituais do procedimento adotado para solução do modelo serão discutidos com maiores detalhes. Por razões de organização do trabalho, estas discussões serão apresentadas nos Capítulos IV e V.

# CAPÍTULO III

# GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO

## 3.1. Introdução

A diagonalização do hamiltoniano eletrônico $\tilde{H}(R)$ é a primeira etapa de cálculo para a solução do modelo. Neste capítulo, será apresentada a técnica de grupo de renormalização com a qual $\tilde{H}(R)$ é tratada numericamente. As idéias assim como as discussões que serviram de suporte para sua elaboração podem ser encontradas pormenorizadamente no trabalho de Wilson [17] onde a técnica foi aplicada na solução do problema de Kondo. Aqui, vamos nos restringir mais à técnica numérica assim como aos conceitos fundamentais necessários para sua aplicação. O sucesso da técnica de grupo de renormalização pode ser constatado no tratamento de outros problemas tais como o problema da singularidade na absorção de Raios-X em metais [20] e os cálculos da susceptibilidade magnética e corrente de fotoemissão no modelo de Anderson para impurezas em metais [21,22].

## 3.2. Definição de uma Base

A idéia central é a construção de uma base finita no qual o hamiltoniano eletrônico $\tilde{H}(R)$ possa ser expresso e diagonalizado numericamente. Para que esta base seja obtida, há duas etapas a se considerar: a primeira consiste na discretização logarítmica da banda de condução e a segunda a introdução de uma transformação que nos leve à base desejada. Por conveniência, o hamiltoniano $\tilde{H}(R)$ será expresso na forma

$$\tilde{H}(R) = E_a a^{\dagger} a + \int_{-D}^{+D} d\,k\,k\,C_k^{\dagger} C_k +$$

$$+\rho^{1/2}\, V(R) \int_{-D}^{+D} dk(C_k^{\dagger} a + a^{\dagger} C_k) +$$

$$+ U(R) \int_{-D}^{+D} dk' \int_{-D}^{+D} dk\; C_{k'}^{\dagger} C_k\, a a^{\dagger}$$

onde D é a meia largura de banda, $\rho$ é a densidade de estados em torno do nível de Fermi $\varepsilon_F$ que será tomado como a origem ( $\varepsilon_F = 0$) da escala de energia. A relação de dispersão $\varepsilon_k$ foi tomado como $\varepsilon_k \sim k$ adotando o sistema de unidades em que $V_F = 1$. Se as energias forem medidas em relação a D, tem-se

$$\tilde{\mathcal{H}}(R) = D \left\{ \frac{E_a}{D} a^{\dagger} a + \int_{-1}^{+1} k\, C_k^{\dagger} C_k\, dk + \right.$$

$$+ \left[ \frac{\Gamma(R)}{\pi D} \right]^{1/2} \int_{-1}^{+1} dk(C_k^{\dagger} a + a^{\dagger} C_k) +$$

$$\left. + \frac{U(R)}{D} \int_{-1}^{+1} dk' \int_{-1}^{+1} dk\; C_{k'}^{\dagger} C_k\, a a^{\dagger} \right\} \qquad (3.1)$$

onde $\Gamma(R) = \pi\rho\, [V(R)]^2$ e $\rho = 1/D$.

A discretização da banda é efetuada substituindo o contínuo k por um conjunto de pontos $k_m$ dispostos numa escala logarítmica de modo que

$$k_m = \pm \Lambda^{-m} D \qquad m = 0,1,2,\ldots$$

onde $\Lambda$ é um parâmetro auxiliar e deve satisfazer $\Lambda > 1$. A Figura 3.1 mostra a seqüência dos pontos $k_m$. Simultaneamente, define-se uma base composta pelos operadores $a_m$ e $b_m$ de modo que

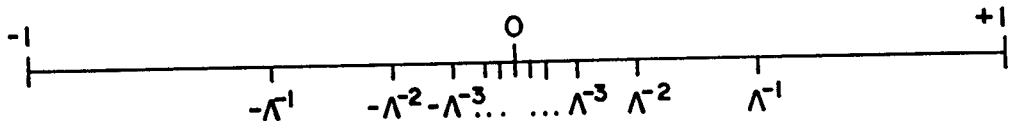


Fig.3.1- Discretização da banda numa escala logarítmica.

$$C_k = \sum_{m=0}^{\infty} \psi_m(k)\, a_m + \psi_m(-k)\, b_m \qquad (3.2)$$

onde $\psi_m(k)$ e $\psi_m(-k)$ são as funções de onda de um eletron com energia k e -k onde

$$\psi_m(\pm k) = \frac{\Lambda^{m/2}}{(1-\Lambda^{-1})^{1/2}} \; ; \qquad \begin{array}{ll} \Lambda^{-(m+1)} < k < \Lambda^{-m} & , k > 0 \\ -\Lambda^{-m} < k < -\Lambda^{-(m+1)} & , k < 0 \end{array}$$

Os operadores $a_m$ e $b_m$ são os operadores fermiônicos associados a essas funções de onda e satisfazem as relações de comutação

$$\{ a_m , a_{m'} \} = \{ a_m^\dagger , a_{m'}^\dagger \} = 0$$

$$\{ b_m , b_{m'} \} = \{ b_m^\dagger , b_{m'} \} = 0$$

$$\{ a_{m'}^\dagger , a_m \} = \{ b_{m'}^\dagger , b_m \} = \delta_{mm'}$$

Levando (3.2) em (3.1)

$$\int_{-1}^{+1} k\, C_k^{\dagger} C_k \, dk = \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-m} \left(a_m^{\dagger} a_m - b_m^{\dagger} b_m\right) \qquad (3.3)$$

onde

$$\int_{-1}^{+1} C_k \, dk = \left(1-\Lambda^{-1}\right)^{1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-m/2} \left(a_m + b_m\right) \qquad (3.4)$$

O hamiltoniano $\tilde{H}(R)$ na base dos operadores $a_m$ e $b_m$ é dado por

$$\tilde{H}(R) = D \Bigg\{ \frac{E_a}{D} a^{\dagger} a + \frac{(1+\Lambda^{-1})}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-m} \left(a_m^{\dagger} a_m - b_m^{\dagger} b_m\right)$$

$$+ \left[\frac{\Gamma(R)}{D\pi}\right]^{1/2} \left(1-\Lambda^{-1}\right)^{1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-m/2} \Big[ (a_m^{\dagger} + b_m^{\dagger}) a +$$

$$a^{\dagger}(a_m + b_m) \Big] + \frac{U(R)}{D} \left(1-\Lambda^{-1}\right) \sum_{m,m'} \Lambda^{-(m+m')/2}$$

$$(a_m^{\dagger} + b_m^{\dagger})(a_{m'} + b_{m'}) a\, a^{\dagger} \Bigg\} \qquad (3.5)$$

Dado o hamiltoniano na base discreta, a próxima etapa é construir a partir dela uma base no qual $\tilde{H}(R)$ possa ser tratado numericamente. Para tanto, define-se uma transformação dada por

$$f_n = \sum_{m=0}^{\infty} \left(U_{nm}\, a_m + V_{nm}\, b_m\right)$$

onde

$$\{ f_{n'}^{\dagger} , f_n \} = \delta_{nn'}$$

$$\{ f_n , f_{n'} \} = \{ f_{n'}^{\dagger} , f_n^{\dagger} \} = 0$$

e o hamiltoniano, escrito nessa base, fica sendo

$$\tilde{H}(R) = D \left\{ \left( \frac{E_a}{D} \right) a^{\dagger} a + \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n (f_n^{\dagger} f_{n+1} + f_{n+1}^{\dagger} f_n ) + \left[ \frac{2\Gamma(R)}{\pi D} \right]^{1/2} (f_0^{\dagger} a + a^{\dagger} f_0) + \frac{2U(R)}{D} f_0^{\dagger} f_0 a a^{\dagger} \right\} \left( \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \right) \tag{3.7}$$

Definindo ainda $f_0$ como sendo

$$f_0 = \left( \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \right)^{1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-m/2} (a_m + b_m) \tag{3.8}$$

e comparando o hamiltoniano em (3.5) com o dado em (3.7), os coeficientes $\epsilon_n$ assim como $U_{nm}$ e $V_{nm}$ são determinados[17]. Os coeficientes $\epsilon_n$ em (3.7) são dados por [17]

$$\epsilon_n = [ 1 - \Lambda^{-(n+1)} ][ 1 - \Lambda^{-(2n+1)} ]^{-1/2} [ 1 - \Lambda^{-(2n+3)} ]^{-1/2} \left[ \frac{1+\Lambda^{-1/2}}{2} \right] \Lambda^{-n/2}$$

Para valores de n tais que $n >> 1$, é válida a relação assintótica dada por

$$\varepsilon_n \simeq \left(\frac{1+\bar{\Lambda}^{1}}{2}\right) \bar{\Lambda}^{n/2}$$

Todo o procedimento pode ser resumido pela Figura 3.2. O contínuo da banda é substituído por um conjunto de níveis discretos numa escala logarítmica de energia. Nestas condições, o hamiltoniano $\tilde{H}(R)$ encontra-se expresso numa base apropriada onde a série pode ser truncada e $H(R)$ diagonalizado numericamente. As consequências da discretização ficarão claras no processo de diagonalização do hamiltoniano $H(R)$ que será descrito a seguir.

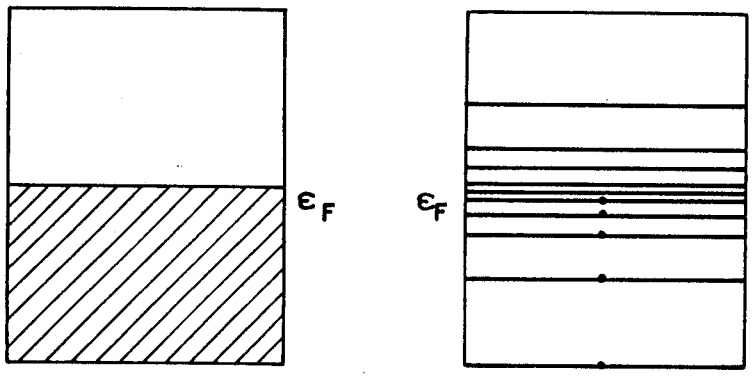


Fig.3.2- A banda contínua de meia-largura D e a discretizada logaritmicamente.

### 3.3. Diagonalização de $\tilde{H}(R)$

A diagonalização do hamiltoniano eletrônico $\tilde{H}(R)$ num ponto R qualquer é efetuada definindo-se inicialmente uma seqüência de hamiltonianos $H_N(R)$ definida por

$$H_N(R) = \Lambda^{(N-1)/2} \left\{ \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n) + \tilde{E}_a a^\dagger a \right.$$

$$\left. + \tilde{\Gamma}^{1/2} (f_0^\dagger a + a^\dagger f_0) + \tilde{U} f_0^\dagger f_0 a a^\dagger \right\} \qquad (3.9)$$

onde

$$\tilde{E}_a = \left( \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \right) \frac{E_a}{D}$$

$$\tilde{\Gamma} = \left( \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \right) \frac{2\Gamma(R)}{\pi D} \qquad (3.10)$$

$$\tilde{U} = \left( \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \right) \frac{2U(R)}{D}$$

O hamiltoniano inicial $\tilde{H}(R)$ é recuperado com a operação

$$\tilde{H}(R) = \lim_{N \to \infty} \Lambda^{-(N-1)/2} H_N(R)$$

O fator $\Lambda^{N-1/2}$ na equação (3.9) é introduzido por conveniência. A consequência disso é que a menor energia no espectro de $H_N(R)$ é da ordem da unidade. Isto pode ser verificado lem-

brando que $\varepsilon_n$ converge assintoticamente segundo o fator $\Lambda^{-n/2}$.

O hamiltoniano $H_N(R)$ é diagonalizado numericamente com auxílio da relação de recorrência.

$$H_{N+1}(R) = \Lambda^{1/2} H_N(R) + \Lambda^{N/2} \varepsilon_N (f_N^\dagger f_{N+1} + f_{N+1}^\dagger f_N) \tag{3.11}$$

que é satisfeita para toda a sequência de hamiltonianos definida em (3.9). Essa relação permite então a diagonalização iterativa de $\tilde{H}(R)$. A equação (3.11) define um processo em que $H_{N+1}(R)$ é diagonalizado na base constituída pelo produto direto dos auto-estados de $H_N(R)$ com o operador $f_{N+1}^\dagger$. Esse processo iterativo tem início com a diagonalização de $H_0$ dado por

$$H_0 = \tilde{E}_a a^\dagger a + \tilde{\Gamma}^{1/2} (f_0^\dagger a + a^\dagger f_0) + \tilde{U} f_0^\dagger f_0 a a^\dagger \tag{3.12}$$

que pode ser diagonalizado analiticamente.

Em vista do grande número de estados envolvidos numa iteração N, introduz-se um operador $Q_N$ definido por

$$Q_N = \sum_{n=0}^{N} (f_n^\dagger f_{n-1}) + (a^\dagger a - 1),$$

que, comutando com $H_N$, simplifica a diagonalização numérica. A carga eletrônica do sistema, medida pelo operador $Q_N$, é portanto conservada.

O número de iterações a serem executadas depende da escala de energia das excitações eletrônicas na qual estamos interessados. Por exemplo, se na propriedade física analisada

a escala de energia importante for a energia térmica, então o número de iterações deve satisfazer a condição

$$D\Lambda^{-N/2} \ll k_B T$$

Essa condição garante que a propriedade física calculada não contenha erros numéricos devido ao truncamento da série original $\tilde{H}(R)$ dada em (3.7). No nosso caso, a escala de energia relevante é definida pelo parâmetro $\Gamma$. Portanto a condição acima é substituída pela condição

$$D\Lambda^{-N/2} \ll \Gamma$$

A diagonalização de $H_N(R)$ deve ser efetuada para todo valor de R. Portanto, substituindo R por uma malha de pontos $\{R_1, R_2, \ldots R_M\}$ espaçados igualmente por um parâmetro $\delta$, $H_N(R)$ deve ser diagonalizado em todos os pontos dessa malha através do processo iterativo até agora descrito.

Nos casos em que a dimensão da matriz $H_N(R)$ não for grande, isto é, $N < 8$, pode-se estabelecer um processo alternativo de diagonalização mais conveniente. Neste caso, temos uma seqüência de Hamiltonianos $H_N(R_j)$ na malha de pontos e podemos estabelecer uma relação de recorrência dada por

$$H_N(R_j) = H_N(R_i) + \Delta H_N \tag{3.13}$$

onde

$$\Delta H_N = \Lambda^{(N-1)/2}\left\{\left[\tilde{\Gamma}(R_j)\right]^{1/2} - \left[\tilde{\Gamma}(R_i)\right]^{1/2}\right\}(f_0^\dagger a + a^\dagger f_0)$$
$$+\Lambda^{(N-1)/2}\left[\tilde{U}(R_j) - \tilde{U}(R_i)\right] f_0^\dagger f_0 a a^\dagger \tag{3.14}$$

e $\tilde{\Gamma}(R_j)$ assim como $\tilde{U}(R_j)$ são dados em (3.10). Conhecidos os auto-estados e as energias correspondentes de $H_N(R_i)$ no ponto

$R_i$, pode-se conhecer os auto-estados de $H_N(R_j)$ em qualquer outro ponto $R_j$ da malha. Supondo que $|\alpha, R_i>$ seja auto-estado de $H_N(R_i)$, isto é,

$$H_N(R_i)|\alpha, R_i> = \eta_\alpha(R_i)|\alpha, R_i>$$

então os auto-estados de $H_N(R_j)$ podem ser calculados através do sistema

$$\left[\lambda(R_j) - \eta_\alpha(R_i)\right] C_\alpha - \sum_\beta C_\beta (\Delta H_N)_{\alpha\beta} = 0 \qquad (3.15)$$

onde

$$(\Delta H_N)_{\alpha\beta} = <\alpha, R_i|\Delta H_N|\beta, R_j>$$

e $C_\alpha$ são as projeções dos estados $|\alpha, R_i>$ sobre os estados $|R_j>$. $\lambda(R_j)$ são os auto-valores de $H_N(R_j)$ a serem determinados. Por esse esquema, $H_N(R)$ pode ser diagonalizado para todos os pontos da malha. Esse procedimento alternativo possibilita um custo computacional bem menor.

Como exemplo, podemos adiantar o caso em que $N = 4$. Dá-se início ao processo de diagonalização de $H_N(R)$ diagonalizando esse hamiltoniano no ponto $R = R_0$ onde $\tilde{\Gamma}(R)$ e $\tilde{U}(R)$ são nulos. Assim

$$H_4(R_0) = \Lambda^{3/2} \left[\tilde{E}_a a^\dagger a + \sum_{n=0}^{3} \epsilon_n (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n)\right]$$

que, sendo quadrático nos operadores, pode ser expresso na forma de produto escalar

$$H_4(R_0) = \Lambda^{3/2} F^T \tilde{H}_4 F$$

onde F é o vetor (a, $f_0$, $f_1$, $f_2$, $f_3$, $f_4$) e $\tilde{H}_4$ a matriz cujos elementos não nulos são dados por

$$(H_4)_{n,n+1} = (H_4)_{n+1,n} = \Lambda^{3/2} \epsilon_n ; \; n=0,1,2,3$$

$$(H_4)_{0,0} = \Lambda^{3/2} \tilde{E}_a$$

O número de estados de uma partícula obtida com a diagonalização de $\tilde{H}_4$ é 6 e sendo a carga $Q_4 = 4$, então o número de configurações de muitos-corpos é 6!/4!2! = 15. Calculando os elementos de matriz de $\Delta H_N$ na equação (3.14) entre esses estados, os auto-estados e os respectivos auto-valores de $H_4$ ($R_j$) podem ser calculados através da equação (3.15) para toda malha sendo que em cada ponto, a matriz a ser diagonalizada tem dimensão 15 x 15. Na Fig.3.3, apresentamos os auto-valores de $H_4(R)$ e sua dependência com a coordenada R.

Deve-se observar que para $N > 8$, esse processo é inadequado pois a diagonalização envolveria matrizes cujas dimensões tornam-na impraticável. Nestes casos, a diagonalização deve ser efetuada através do processo iterativo definido pela equação (3.11) em cada ponto da malha.

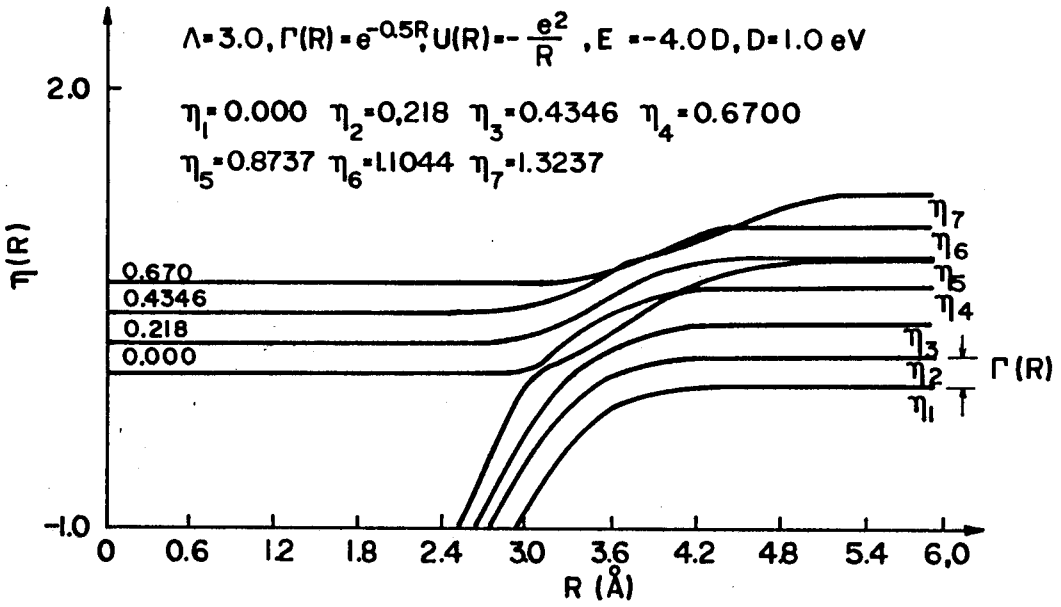


Fig.3.3- Energias dos eletrons do sistema átomo-metal obtidas com a diagonalização iterativa definida pela equação 3.15. Na região $R > 6.0Å$, as primeiras 4 energias $\eta_1 \ldots \eta_4$ correspondem às energias dos eletrons nas configurações de orbital atômico $\phi_a$ ocupado e as $\eta_5 \ldots \eta_1$ correspondem às energias nos quais o orbital atômico está desocupado. Na região $3,0Å<R<5,0Å$ estas configurações se misturam. Na Figura isto se evidencia pelos pontos de degenerescência. Na região $R < 3,0$, as duas configurações se desacoplam sendo que as configurações de orbital $\phi_a$ desocupado tem agora energias menores que as das configurações de orbital $\phi_a$ ocupado.

## 3.4. Análise de Pontos Fixos

Nesta seção, faremos uma análise de pontos fixos do hamiltoniano eletrônico $H_N(R)$. Os pontos fixos de $H_N(R)$ nos dão uma orientação sobre o comportamento dos auto-valores no espaço dos parâmetros $\tilde{E}_a$ ,$\tilde{\Gamma}(R)$ e $\tilde{U}(R)$, orientação essa que permite identificar através dos resultados numéricos as principais etapas do processo de adsorção.

### 3.4.1. Ponto Fixo de Banda Livre

Na equação (3.11), foi definida uma relação de recorrência com a qual o hamiltoniano $H_N(R)$ dado em (3.7) é diagonalizado. Essa relação define uma transformação, chamada transformação de grupo de renormalização, em que os auto-vetores e os auto-valores do hamiltoniano $H_N(R)$ são levados aos auto-vetores e auto-valores de $H_{N+1}(R)$ através da operação

$$H_{N+1}(R) = T\left[H_N(R)\right] \tag{3.16}$$

Um ponto fixo $H^*$ da transformação T é um hamiltoniano que permanece invariante sob a operação $T[H^*]$, isto é, $H^* = T[H^*]$. Embora a transformação T em (3.16) não possua pontos fixos, a transformação

$$H_{N+2}(R) = T^2\left[H_N(R)\right] \tag{3.17}$$

possui.

Isso significa que, para apropriados valores dos parâmetros $\tilde{E}_a$, $\tilde{\Gamma}(R)$ e $\tilde{U}(R)$, os auto-valores de $H_N(R)$ permanecem fixos a cada duas iterações $H_N^*(R) = T^2 H_N^*(R)$ executadas.

Como exemplo dessa propriedade da transformação, consideraremos a diagonalização do hamiltoniano de banda livre $H_N^0$ dado por

$$H_N^0 = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n)$$

que se obtém de $H_N(R)$ em (3.9) tomando $\tilde{E}_a$, $\tilde{\Gamma}$ e $\tilde{U}$ nulos. Este hamiltoniano é quadrático nos operadores e pode ser escrito na forma do produto escalar $f^T . \tilde{H}_N^0 . f$ onde f é o vetor $(f_0, f_1, \ldots, f_N)$ e $\tilde{H}_N^0$ é uma matriz onde os elementos não nulos são dados por

$$(\tilde{H}_N^0)_{n,n+1} = (\tilde{H}_N^0)_{n+1,n} = \Lambda^{(N-1)/2} \epsilon_n ; n=0,1,2\ldots,N-1$$

A diagonalização numérica dessa matriz fornece auto-valores $\lambda_j$ simetricamente dispostas em relação ao nível de Fermi, isto é, se (N + 1) é par, as soluções são $\lambda_j$ e $-\lambda_j$ (j = 1,2,3,..., (N + 1)/2). Se N + 1 é ímpar, tem-se $\hat{\lambda}_j$ e $-\hat{\lambda}_j$ (j = 1,2,... N/2) como soluções acrescido por mais um estado de energia $\hat{\lambda}_0$ que é nulo. O que se verifica numericamente, é que para um dado $\Lambda$ e à medida que N aumenta, os $\lambda_j$ convergem rapidamente para valores fixos $\lambda_j^*$ para N + 1 par e os $\hat{\lambda}_j$ convergem para valores fixos $\hat{\lambda}_j^*$ para N + 1 ímpar. Para j>>1, tem-se $\lambda_j^* = \Lambda^{j-1}$ e $\hat{\lambda}_j^* = \Lambda^{j-(1/2)}$. Nas tabelas I e II são mostrados os auto-valores de $H_N^0$ calculados numericamente para N ímpar e N par respectivamente. Nota-se em cada caso a tendência dos auto-valores convergirem para os auto-valores de ponto fixo.

TABELA III.1- Os auto-valores de $H_N^o$, de banda livre, convergem rapidamente para os de ponto fixo à medida que N cresce.

AUTO-VALORES DE $H_N^o$ PARA N ÍMPAR e $\Lambda = 3,0$

| N \ j | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | -0,832050 | 0,832050 | | | | |
| 3 | | | | -2,998044 | -0,803595 | 0,803595 | 2,998044 | | | |
| 5 | | | -9,000000 | -2,997553 | -0,800442 | 0,800442 | 2,997553 | 9,000000 | | |
| 7 | | -27,000000 | -9,000000 | -2,997495 | -0,800092 | 0,800092 | 2,997495 | 9,000000 | 27,000000 | |
| 9 | -81,000000 | -27,000000 | -9,000000 | -2,997488 | -0,800052 | 0,800052 | 2,997488 | 9,000000 | 27,000000 | 81,000000 |

TABELA III.2-Os auto-valores de $H_N^o$, de banda livre, e para N par, convergem rapidamente para os de ponto fixo à medida que N cresce.

AUTO-VALORES DE $H_N^o$ PARA N PAR e $\Lambda = 3,0$

| N \ j | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | | | | | -1,703184 | 0,000000 | 1,703184 | | | | |
| 3 | | | | -5,196109 | -1,696617 | 0,000000 | 1,696617 | 5,196109 | | | |
| 6 | | | -15,588457 | -5,196098 | -1,695851 | 0,000000 | 1,696051 | 5,196098 | 15,5888457 | | |
| 8 | | -46,765372 | -15,588457 | -5,196097 | -1,695765 | 0,000000 | 1,695765 | 5,196097 | 15,588457 | 46,765372 | |
| 10 | -140,296115 | -46,765372 | -15,588457 | -5,196096 | -1,695755 | 0,000000 | 1,695755 | 5,196096 | 15,588457 | 46,765372 | 140,296115 |

### 3.4.2. Pontos Fixos de $H_N(R)$

O hamiltoniano $H_N(R)$ possui vários pontos fixos que dependem dos valores atribuídos dos parâmetros $\tilde{E}_a$, $\tilde{\Gamma}(R)$ e $\tilde{U}(R)$. Apenas três desses pontos fixos interessam na análise do problema de adsorção. Esses três casos são obtidos para os valores particulares dos parâmetros listados abaixo:

a) $\tilde{E}_a = -\infty$, $\tilde{\Gamma}(R) = 0$, $\tilde{U}(R) = 0$

b) $\tilde{E}_a = +\infty$, $\tilde{\Gamma}(R) = 0$, $\tilde{U}(R) =$ valor finito

c) $E_a = 0$, $\tilde{\Gamma}(R) = \infty$, $\tilde{U}(R) = 0$

Os pontos fixos do hamiltoniano $H_N(R)$ em cada caso serão denotados por

A) $H^*_{N00}$ : Ponto fixo de orbital ocupado

B) $H^*_{N0I}$ : Ponto fixo de orbital ionizado

C) $H^*_{NFA}$ : Ponto fixo de orbital fortemente acoplado

CASO A - PONTO FIXO DE ORBITAL OCUPADO

O hamiltoniano nesse caso é obtido tomando $\tilde{\Gamma}(R)$ e $\tilde{U}(R)$ nulos e $\tilde{E}_a \rightarrow -\infty$. Neste caso, o orbital atômico de energia $\tilde{E}_a$, obrigatoriamente ocupado e desacoplado da banda livre, pode ser ignorado. Assim

$$H_{N00} = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n)$$

No limite de N grande, as soluções de $H_{N00}$ convergem para as soluções de ponto fixo $H^*_{N00}$ que é exatamente o ponto fixo de banda livre discutido na seção anterior.

## CASO B - PONTO FIXO DE ORBITAL IONIZADO

Neste caso o hamiltoniano é

$$H_{NOI}(R) = \Lambda^{(N-1)/2}\left\{\sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n(f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n) + U(R)\, f_0^\dagger f_0\right\}$$

onde a $a^\dagger = 1$ pois sendo $\tilde{\Gamma}(R)$ nulo e $\tilde{E}_a$ infinito, o orbital atômico estará sempre desocupado. Este hamiltoniano é quadrático nos operadores de modo que pode ser escrito como o produto $f^T.\ \tilde{H}_{NOI}(R).f$ onde f é o vetor $(f_0, f_1, \ldots, f_N)$ e $\tilde{H}_{NOI}(R)$ é a matriz cujos elementos não nulos são dados por

$$(\tilde{H}_{NOI}(R))_{n,n+1} = (\tilde{H}_{NOI}(R))_{n+1,n} = \Lambda^{(N-1)/2}\,\epsilon_n$$

$$n = 1,2,\ldots,N-1$$

$$(\tilde{H}_{NOI}(R))_{0,0} = \Lambda^{(N-1)/2}\,\tilde{U}(R)$$

Essa matriz é diagonalizada numericamente tal qual o hamiltoniano de banda livre. Contudo, seus auto-valores não são mais dispostos simetricamente em relação ao nível de Fermi. Essa simetria é destruída pela presença do potencial $\tilde{U}(R)$. Aumentando N, os auto-valores de $H_{NOI}(R)$ convergem para os auto-valores fixos denotados por $\xi_j^*$ no caso em que N + 1 é par e $\hat{\xi}_j^*$ no caso em que N + 1 é ímpar. Os auto-valores $\xi_j^*$ $(\hat{\xi}^*)$ são deslocados dos auto-valores $\lambda_j^*$ $(\hat{\lambda}_j^*)$ de ponto fixo do hamiltoniano de banda livre. Por um cálculo analítico (20) mostra-se que as soluções de ponto fixo para $j >> 1$ são da-

das por

$$\xi_j^*(\pm) = \pm\ \Lambda^{j-1\pm\gamma} \qquad , N + 1 \text{ par}$$

$$\xi_j^*(\pm) = \pm\ \Lambda^{j-(1/2)\pm\gamma} \qquad , N + 1 \text{ ímpar}$$

onde os sinais + ou - indicam respectivamente as energias acima e abaixo do nível de Fermi e

$$\gamma = -\arctan(\pi\alpha_0^2\ \tilde{U}(R)/\ln\Lambda)/\pi$$

$$\alpha_0 = \left(\frac{1-\Lambda^{-1}}{2}\right)^{1/2}$$

Na Tabela III são mostradas as energias calculadas numericamente para $\Lambda = 3.0$ e $\tilde{U}(R) = -0.5$.

**CASO C - PONTO FIXO DE ORBITAL FORTEMENTE ACOPLADO**

O hamiltoniano nesse caso é obtido com $\tilde{E}_a = \tilde{U} = 0$. Tem-se então

$$H_{NFA}\ (R) = \Lambda^{(N-1)/2}\left\{\sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n(f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger\ f_n) + \right.$$

$$\left.\left[\Gamma(R)\right]^{1/2}\ (f_0^\dagger a + a^\dagger f_0)\right\}$$

Na primeira iteração, diagonaliza-se $H_{0FA}$ (R) dado por

$$H_{0FA}\ (R) = \left[\Gamma(R)\right]^{1/2}\ (f_0^\dagger a + a^\dagger f_0)$$

TABELA III- AUTOVALORES DE $H_{N0l}(R)$ PARA $\tilde{U}(R) = 0.5$ e $\Lambda = 3.0$

| N \ j | 3 | 2 | 1 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | -1,118797 | 0,618797 | | |
| 3 | | -3,640760 | -1,051422 | 0,580601 | 2,611580 | |
| 5 | -10,923903 | -3,537473 | -1,039291 | 0,573767 | 2,578378 | 7,848522 |
| 7 | -10,615058 | -3,515433 | -1,036179 | 0,572081 | 2,567441 | 7,752286 |
| 9 | -10,546125 | -3,507333 | -1,035240 | 0,571583 | 2,563752 | 7,720089 |
| 11 | -10,524867 | -3,505018 | -1,034938 | 0,571424 | 2,562515 | 7,709163 |
| 13 | -10,517932 | -3,504251 | -1,034839 | 0,571372 | 2,562102 | 7,705493 |
| 15 | -10,515636 | -3,503996 | -1,034806 | 0,571355 | 2,561964 | 7,704266 |
| 17 | -10,514872 | -3,503911 | -1,034795 | 0,571349 | 2,561918 | 7,703857 |
| 19 | -10,514618 | -3,503883 | -1,034791 | 0,571347 | 2,561903 | 7,703721 |
| 21 | -10,514533 | -3,503873 | -1,034790 | 0,571347 | 2,561898 | 7,703675 |

Tabela III.3-Autovalores de $H_{N0l}(R)$ para N ímpar e $\tilde{U}(R)=-0,5$ onde R é fixo. Verifica-se a convergência dos auto-valores para os autovalores de ponto fixo à medida que N cresce. Percebe-se ainda o deslocamento das energias em relação às energias de banda livre (Tabela I e II) devido a presença do potencial $\tilde{U}(R)$.

Os auto-estados desse hamiltoniano têm energias da ordem de $[\Gamma(R)]^{1/2}$ e no limite $\Gamma(R) \to \infty$ os orbitais associados aos operadores $\underline{a}$ e $\underline{f}_0$ ficam desacoplados do resto da banda devido a suas altas energias. Portanto, tem-se

$$H_{NFA}(R) = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{n=1}^{N-1} \epsilon_n (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n)$$

Se substituirmos $\underline{n}$ por $(n-1)$, $\epsilon_n$ por $\epsilon_{n-1}$ e $f_n$ por $f_{n-1}$, no limite $N \to \infty$ as soluções de $H_{NFA}(R)$ convergem para as soluções de ponto fixo $H^*_{NFA}$. Se $\eta_j$ e $\hat{\eta}_j$ são os auto-valores de $H_{NFA}(R)$ para N par e N ímpar respectivamente, no limite $N \to \infty$ os auto-valores $\eta_j$ (N par) tendem aos auto-valores de ponto fixo de banda livre $\hat{\lambda}^*_j$ (N ímpar) e os auto-valores de $\hat{\eta}_j$ (N ímpar) tendem aos auto-valores de ponto fixo de banda livre $\hat{\lambda}^*_j$ (N par).

Na Tabela IV são mostrados os auto-valores de $H_{NFA}(R)$ para N par calculados numericamente com $\Lambda = 3.0, \tilde{\Gamma}(R)=0.01$ e R fixo. Observa-se aí a convergência para os auto-valores de ponto fixo onde esses auto-valores são também os do ponto fixo de banda livre. Porém, os auto-valores lá obtidos para N ímpar concordam com os aqui obtidos para N par (e vice-versa). Essa conclusão não surpreende porque a substituição $N \to N-1$ feita assim, inverte a paridade de N.

Esses três regimes discutidos ocorrem no processo de adsorção. O regime de orbital ocupado do caso A ocorre quando o átomo se encontra distante da superfície onde $\tilde{\Gamma}(R)$ e $U(R)$ são nulos. O regime de orbital desocupado do caso B ocorre nas proximidades da superfície metálica onde o orbital atômico se encontra desocupado e o núcleo atômico se encontra sob ação do potencial imagem $\tilde{U}(R)$. O regime de acoplamento forte dado em C ocorre numa etapa intermediária onde a dinâmica de troca de eletrons entre o orbital atômico e o metal torna-se mais importante.

TABELA III.4-Auto-valores positivos de $H_{NFA}(R)$ para N par e $\tilde{\Gamma}(R)$ =0,01. À medida que N aumenta, observamos a convergência dos auto-valores para os de ponto fixo. Observamos ainda que os auto-valores de ponto fixo são exatamente os auto-valores de ponto fixo de banda livre para N ímpar.

AUTO-VALORES DE $H_{NFA}(R)$ PARA $\tilde{\Gamma}(R) = 0,01$ e $\Lambda = 3,0$

| N \ j | 0 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,072426 | | | |
| 2 | 0,115124 | 1,713121 | | |
| 4 | 0,194443 | 1,726472 | 5,223450 | |
| 6 | 0,320612 | 1,783116 | 5,277619 | 15,670474 |
| 8 | 0,489031 | 1,935190 | 5,435898 | 15,832999 |
| 10 | 0,647007 | 2,244535 | 5,864849 | 16,307807 |
| 12 | 0,739953 | 2,611751 | 6,763004 | 17,594603 |
| 14 | 0,778838 | 2,844969 | 7,849706 | 20,289028 |
| 16 | 0,792842 | 2,943674 | 8,544584 | 23,549121 |
| 18 | 0,797630 | 2,979214 | 8,839248 | 25,633753 |
| 20 | 0,799240 | 2,991359 | 8,945405 | 26,517747 |
| 22 | 0,799778 | 2,995440 | 8,981689 | 26,836218 |
| 24 | 0,799958 | 2,996805 | 8,993884 | 26,945069 |
| 26 | 0,800018 | 2,997260 | 8,997960 | 26,981652 |
| 28 | 0,800038 | 2,997412 | 8,999319 | 26,993880 |
| 30 | 0,800044 | 2,997462 | 8,999773 | 26,997959 |
| Auto-valores de Banda Livre para N=9 | | | | |
| 9 | 0,800053 | 2,997483 | 9,000000 | 27,00000 |

# CAPÍTULO IV

# APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA E CORREÇÕES PERTURBATIVAS

## 4.1. Introdução

No Capítulo II apresentamos um modelo teórico para descrever o processo de adsorção química assim como uma análise qualitativa do mesmo. Também naquele capítulo introduzimos o procedimento adotado para sua solução. Lá, o hamiltoniano do modelo foi reduzido à solução de um sistema de equações diferenciais acopladas, equações essas que resultaram da hipótese adiabática, de que uma auto-função do hamiltoniano total pudesse ser dado como o produto da função de onda do núcleo atômico pela dos eletrons. Permitiu essa hipótese que pudéssemos tratar o sistema de eletrons separadamente do movimento do núcleo atômico.

No Capítulo III apresentamos o método de diagonalização do hamiltoniano dos eletrons do sistema átomo-metal.

Neste capítulo, apresentamos o método utilizado para estudarmos o movimento nuclear e consequentemente fundamentar a descrição qualitativa da adsorção apresentada no Capítulo II com uma análise mais rigorosa e completa do processo de adsorção química. A linha a ser seguida é adotar inicialmente a aproximação adiabática (conhecida também como aproximação de Born-Oppenheimer) para tratar o movimento do núcleo atômico e posteriormente introduzir correções perturbativas. Essas correções são necessárias porque na aproximação adiabática a probabilidade de adesão é nula. Através delas, calculamos a probabilidade de adsorção e finalizamos o capítulo descrevendo o procedimento numérico adotado para tratar o movimento nuclear.

## 4.2. Aproximação Adiabática

Para dar início à discussão, convém recordar as passagens introdutórias feitas no Capítulo II onde foi apresentado o procedimento para resolvermos o modelo. O hamiltoniano do modelo é dado por

$$H = T + \tilde{\mathcal{H}}(R) \tag{4.1}$$

onde

$$T = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dR^2} \tag{4.2}$$

$$\tilde{\mathcal{H}}(R) = E_a a^\dagger a + \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n) + $$

$$+ [\Gamma(R)]^{1/2} (f_0^\dagger a + a^\dagger f_0) + U(R) f_0^\dagger f_0 a a^\dagger \tag{4.3}$$

A coordenada R dá a posição do átomo em relação à superfície e o hamiltoniano eletrônico $\tilde{\mathcal{H}}(R)$ está já escrito na base de Kondo definida no Capítulo III. A solução proposta para o hamiltoniano dado em (4.1) foi

$$|\phi(R)\rangle = \sum_{\mu} |\psi_\mu(R)\rangle |R, \mu\rangle$$

$$\mu = 1,2,3,\ldots$$

onde $|\mu, R\rangle$ é um auto-estado do hamiltoniano $\tilde{\mathcal{H}}(R)$ com energia $\eta_\mu(R)$ e $|\psi_\mu(R)\rangle$ é a função de onda do núcleo. Surge en

tão o sistema de equações diferenciais quando H em (4.1) é aplicado a $|\phi(R)>$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dR^2} + \eta_\mu(R) + \Omega_{\mu\mu}(R) \right] |\psi_\mu(R)> =$$

$$= E_\mu \, |\psi_\mu(R)> + \sum_{\mu' \neq \mu} \Omega_{\mu\mu'}(R) \, |\psi_\mu(R)> \quad (4.4)$$

onde

$$\Omega_{\mu\mu'}(R) = -\frac{\hbar^2}{2M} \left\{ 2\, A_{\mu\mu'}(R) \frac{d}{dR} + B_{\mu\mu'}(R) \right\} \quad (4.5)$$

$$A_{\mu\mu'}(R) = <\mu, R| \left( \frac{d}{dR} \right) |\mu', R> \quad (4.6)$$

$$B_{\mu\mu'}(R) = <\mu, R| \left( \frac{d^2}{dR^2} \right) |\mu', R> \quad (4.7)$$

As energias eletrônicas $\eta_\mu(R)$ obtidas com a diagonalização de $\mathcal{H}(R)$ desempenham o papel de um potencial no qual se move o núcleo atômico. Os elementos de matriz $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$ descrevem a evolução dos estados eletrônicos devido ao movimento do núcleo. Isto pode ser melhor visto se $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$ for expressa na forma de diferenças finitas.

$$A_{\mu\mu'}(R) \simeq \frac{<\mu,R|\mu',R+\delta> - <\mu,R|\mu',R-\delta>}{2\delta}$$

$$B_{\mu\mu'}(R) \simeq \frac{\langle \mu,R|\mu',R+\delta\rangle - 2\,\delta_{\mu\mu'}\,\langle\mu,R|\mu',R-\delta\rangle}{2\delta^2}$$

onde um estado eletrônico $|\mu', R-\delta\rangle$ pode sofrer transições para um outro estado $|\mu,R\rangle$ quando o núcleo se desloca de $\delta$. Uma forma alternativa de se expressar $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$[22] é

$$A_{\mu\mu'}(R) = \frac{\langle \mu,R|\dfrac{d\,\tilde{\mathcal{H}}(R)}{dR}|\mu',R\rangle}{\eta_{\mu'}(R) - \eta_{\mu}(R)}\ ;\ \mu\neq\mu' \qquad (4.8)$$

$$B_{\mu\mu'}(R) = \frac{\langle \mu,R|\dfrac{d^2\,\tilde{\mathcal{H}}(R)}{dR^2}|\mu',R\rangle}{\eta_{\mu'}(R) - \eta_{\mu}(R)}\ ;\ \mu\neq\mu' \qquad (4.9)$$

A aproximação adiabática se obtém abandonando os elementos de matriz $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$. Isto pode ser feito se o núcleo atômico se locomove lentamente de modo que a mudança da sua posição de um ponto para outro não é sentida pelos eletrons do sistema. Em outras palavras, os eletrons do metal não são excitados e a consequência disso é que os elementos de matriz $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$ dadas na forma em (4.6) e (4.7) são praticamente nulos.

A aproximação adiabática nem sempre é válida. Nos casos em que ocorrem degenerecências nos potenciais eletrônicos $\eta_{\mu}(R)$ ou melhor, quando as energias $\eta_{\mu}(R)$ se interceptam, os elementos de matriz $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$, agora expressos nas formas dadas em (4.8) e (4.9), divergem invalidando a aproximação. Um exemplo disso se encontra num caso muito especial do nosso modelo. Se o parâmetro $\Gamma(R)$ no hamiltoniano $\tilde{\mathcal{H}}(R)$ dado em (4.3) for nulo, as energias eletrônicas $\eta_{\mu}(R)$ se in-

terceptam como mostrado na Figura 4.1. As energias $\eta_\mu$ (R) que independem de R são as energias dos estados associados ao subespaço de orbital atômico ocupado, isto é, $a^\dagger a = 1$ e os dependentes de R associados aos de orbital atômico desocupado ($a^\dagger a = 0$). Este é o caso em que o átomo se encontra desacoplado da banda de condução. Porém, o caso $\Gamma(R) = 0$ não ocorre no modelo uma vez que para o estudo de adsorção é necessário que haja transferência de eletrons entre o átomo e o metal (e vice versa).

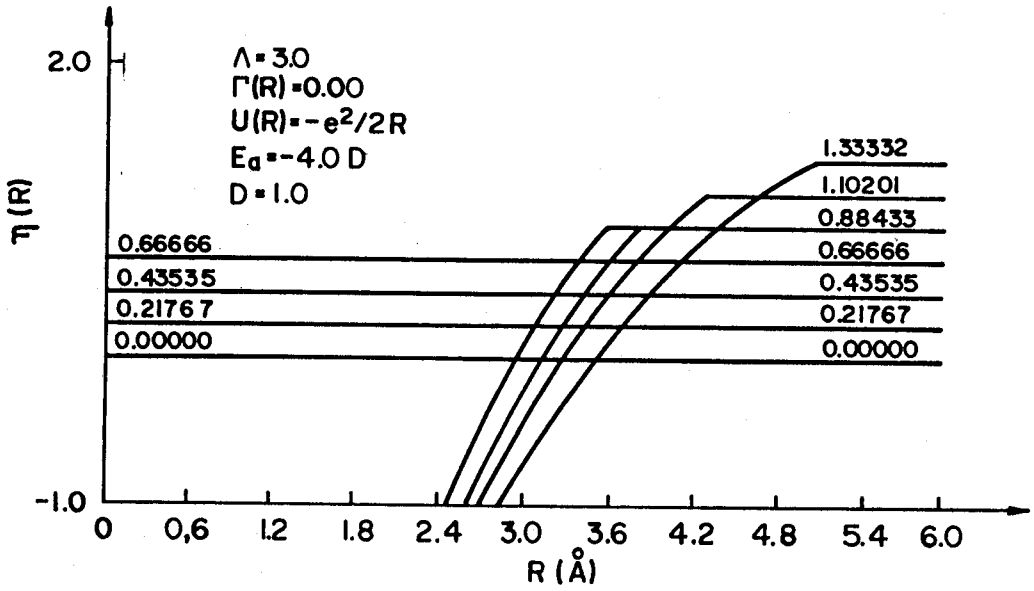


Fig.4.1- Auto-valores de $\tilde{H}$(R) no caso particular em que $\Gamma(R) = 0$. Ocorrem nesse caso vários pontos de intersecção dos auto-valores provocando degenerescências que invalidam a aproximação adiabática.

Um outro aspecto a ser observado é que se tivéssemos tratado o hamiltoniano $\tilde{H}$(R) como introduzido no Capítulo II, onde a energia dos eletrons é dada por uma relação de dispersão contínua k, teríamos dificuldades em adotar a aproximação adiabática. Neste caso, os elementos de matriz $A_{kk'}$ (R) e

$B_{kk'}$ (R) (correspondentes a $A_{\mu\mu'}$ (R) e $B_{\mu\mu'}$ (R)) dependem da diferença $\eta_{k'}$ (R) - $\eta_k$ (R) que pode ser infinitesimalmente pequena podendo então, torná-los divergentes e invalidando a aproximação adiabática. Pelo procedimento adotado neste trabalho, tratando os eletrons do sistema através da técnica de renormalização, esta dificuldade é evitada o que é uma vantagem.

O processo de adsorção química é um processo reativo onde há transferência de carga assim como de energia e, como tal, um processo que envolve excitações eletrônicas na superfície do metal. A aproximação adiabática não é adequada para tratar a adsorção química. Nessa aproximação o núcleo se move lentamente e não é capaz de levar os eletrons de um estado $|\mu,R>$ para um outro $|\mu',R>$. Assim, os elementos de matriz $A_{\mu\mu'}$ (R) e $B_{\mu\mu'}$ (R) são fundamentais pois são eles os responsáveis pelas transições eletrônicas durante o movimento do átomo. Passaremos a denominá-los interações não-adiabáticas.

A inclusão dessas interações introduz a dificuldade de se tornar necessário solucionar o sistema de equações acopladas dado em (4.4). Embora existam técnicas numéricas para resolvê-la [24] adotaremos um procedimento bem mais simples que consiste em tratar as interações não-adiabáticas como perturbações ao caso adiabático. Este procedimento é descrito na seção seguinte.

## 4.3. Probabilidade de Adsorção

O cálculo da probabilidade de adsorção será efetuada via regra de ouro de Fermi aplicado aos estados adiabáticos do núcleo. Estes estados são determinados pelas equações de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dR^2} + \eta_\mu(R) + \Omega_{\mu\mu}(R) \right] | \psi_{\mu,n}(R) > =$$

$$E_{\mu,n} | \psi_{\mu,n}(R) >$$

Os elementos de perturbação são as interações não-adiabáticas.

O primeiro passo nesse sentido, é identificar os estados iniciais e os estados finais desse processo. O estado inicial pode ser identificado observando que a longas distâncias da superfície ($R \to \infty$), o átomo se encontra completamente desacoplado da banda de condução ( $\Gamma(R) = U(R) = 0$ no limite $R \to \infty$). Assim os eletrons da banda se encontram no estado fundamental (estados de uma partícula todos ocupados abaixo do nível de Fermi) e o orbital atômico ocupado com um eletron. Por simplicidade, tomamos a energia do estado fundamental dos eletrons da banda como a origem da escala de energia, e assim, a energia do estado fundamental dos eletrons do sistema átomo-metal (eletron do orbital atômico + eletrons da banda) é $E_a$. A função de onda na região $R \to \infty$ tem a forma assintótica sen (qR) onde q é o seu momentum. Com isso, os estados iniciais do átomo são dados pelos estados de espalhamento calculados através da equação de Schrödinger cujo potencial $\eta_\mu(R)$, no limite $R \to \infty$ é exatamente a energia do estado fundamental (no caso $E_a$). Portanto, a equação que fornece os estados iniciais é a equação de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dR^2} + \eta_0(R) + \Omega_{0,0}(R) \right\} |\psi_{0,\varepsilon}(R)> =$$

$$\varepsilon \, | \psi_{0,\varepsilon}(R) > \qquad (4.10)$$

onde $|\psi_{0,\varepsilon}(R)>$ é um estado do contínuo do potencial $\eta_0(R) + \Omega_{0,0}(R)$. A energia $\varepsilon$ é a energia cinética do átomo quando se encontra longe da superfície.

Por outro lado, os estados finais são os estados ligados dos potenciais eletrônicos $\eta_\mu(R)$ restantes e são fornecidos pelas equações

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dR^2} + \eta_\mu(R) + \Omega_{\mu\mu}(R)\right]|\psi_{\mu,n}(R)> =$$

$$E_{\mu,n}\ |\psi_{\mu,n}(R)> \qquad \mu\neq 0 \qquad (4.11)$$

A energia $E_{\mu,n}$ é medida em relação a $\eta_\mu(R=\infty)$ que é exatamente a energia do estado eletrônico excitado $|\mu,R=\infty>$.

Os estados finais relevantes são os estados que conservam a energia total do sistema, isto é, que satisfazem a relação de conservação de energia.

$$\eta_\mu(\infty) - E_{\mu,n} = \eta_0(\infty) + \varepsilon$$

A Fig. 4.2 procura mostrar quais são esses estados. Convém observar que $\eta_0(\infty) = E_a$ pois estamos considerando a energia do estado fundamental dos eletrons da banda como sendo nula.

Assim, os elementos de matriz relevantes no problema são as interações não-adiabáticas que levam o átomo de seu estado inicial livre $|\psi_{0,\varepsilon}(R)>$ ao final capturado $|\psi_{\mu,n}(R)>$. São eles

$$\Omega_{\mu,0}(R) = -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_{\mu\neq 0}\left[2A_{\mu,0}(R)\frac{d}{dR} + B_{\mu,0}(R)\right]$$

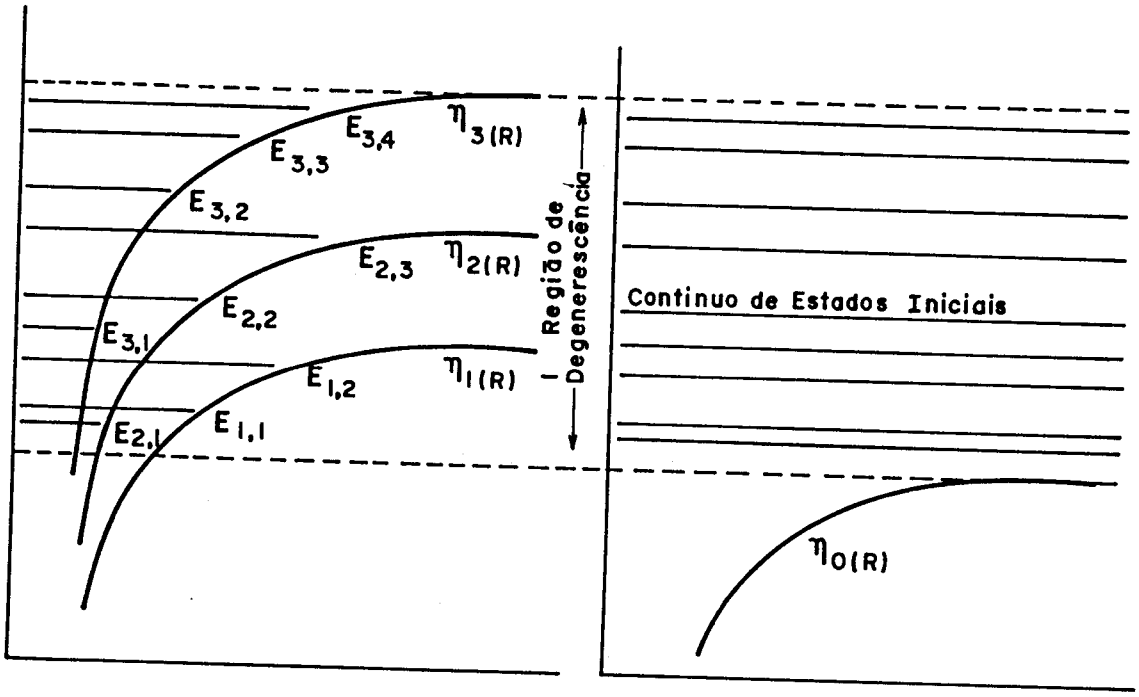


Fig.4.2- Ilustração dos estados finais e iniciais. À esquerda, energias eletrônicas $\eta_1(R)$, $\eta_2(R)$ e $\eta_3(R)$ e os respectivos estados ligados $E_{\mu,n}$, sendo estes os estados finais em que o átomo poderá ser encontrado. À direita, a energia eletrônica $\eta_0(R)$ e os vários estados de espalhamento, sendo estes os estados iniciais do átomo que se encontram em ressonância com os estados finais. Através dos elementos de matriz $\Omega_{0\mu}(R)$ o átomo incidente num dos estados à direita, passa ao estado final de átomo adsorvido à esquerda.

A probabilidade de adsorção é então dada inicialmente pela taxa de transição

$$W(\varepsilon) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mu,n} |\langle\psi_{\mu,n}(R)|C_{\mu,0}(R)|\psi_{0,\varepsilon}(R)\rangle|^2$$

$$\delta(\varepsilon - E_{\mu,n}) \qquad (4.12)$$

onde $\varepsilon$ é a energia cinética inicial e $E_{\mu,n}$ a energia do estado final. Considerando que dentro de uma caixa de comprimento L há um único átomo incidindo sobre a superfície metálica, a densidade de corrente de átomos incidentes é dado por

$$J = \frac{\hbar q}{ML}, \qquad q = \sqrt{2M\varepsilon / \hbar^2}$$

que dividindo a taxa $W(\varepsilon)$ resulta na seção de choque de adsorção química

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{(2M)^{1/2}\pi L}{\hbar^2} \varepsilon^{-1/2} \times$$

$$\sum_{\mu,n} |\langle\psi_{\mu,n}(R)|\Omega_{\mu,0}(R)|\psi_{0,\varepsilon}(R)\rangle|^2 \delta(\varepsilon - E_{\mu,n}) \qquad (4.13)$$

Uma vez obtida a probabilidade de adsorção $\sigma(\varepsilon)$ em função da energia cinética, cabe agora discutirmos a validade do procedimento adotado. Na Figura 4.1, foi apresentado um caso em que os elementos de matriz $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$ divergem. Porém, aquele é um caso particular onde as energias foram obtidas com o parâmetro $\Gamma(R) = 0$. As energias de excitação obtidas lá são da ordem de 0,2 eV. Se introduzirmos um valor de $\Gamma(R)$ da ordem dessa energia, as degenerescências são quebradas

e as energias $\eta_\mu(R)$ típicas são mostradas na Fig.4.3(a). Nesse caso, os elementos de matriz relevantes no problema $A_{\mu,0}(R)$ e $B_{\mu,0}(R)$ são finitos e além disso, pequenos. Na figura 4.3 (b) são mostrados os elementos de matriz $A_{\mu 0}(R)$ e sua dependência com R (os elementos de matriz $B_{\mu 0}(R)$ são desprezíveis). Lá, observa-se que seu valor máximo é da ordem de $10^{-3}$ $\mathring{A}^{-1}$ o que permite tratá-los como perturbação e consequentemente calcular a probabilidade $\sigma(\varepsilon)$.

O que se constata é que o esquema perturbativo é sempre válido e não depende do valor de $\Gamma(R)$ (não nulo) atribuído. Para que possamos considerar menores valores do parâmetro $\Gamma(R)$, também é necessário que se considerem menores energias de excitação dos eletrons $\eta_\mu(R=\infty) - \eta_0(R=\infty)$. Posto assim, os elementos de matriz $A_{\mu,0}(R)$ e $B_{\mu,0}(R)$ continuam a ser finitos. O parâmetro $\Gamma(R)$, assim, determina a escala de energia das excitações eletrônicas que devem ser consideradas no modelo. Isto é fácil de ser compreendido se lembrarmos que $\Gamma(R)$ é a interação de acoplamento entre o orbital atômico e os eletrons do metal que se encontram em estados num intervalo de energia da ordem de $\Gamma(R)$. Portanto, a energia das excitações eletrônicas importante deve ser dessa mesma ordem.

Sendo assim, os elementos de matriz $A_{\mu,0}(R)$ e $B_{\mu,0}(R)$ são sempre pequenos podendo ser considerados como perturbações ao caso adiabático que por sua vez fornecerão os valores da probabilidade $\sigma(\varepsilon)$ corretamente. Finalizando, dado $\Gamma(R)$, determinamos a ordem das energias das excitações importantes no problema. Estas energias entram no problema com a diagonalização de $\tilde{\mathcal{H}}(R)$ e a ordem dessas energias dependem do número de iterações de diagonalização N definida pela transformação de grupo de renormalização dada no Capítulo III e pela equação (3.11)

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \Lambda^{N/2} \varepsilon_N (f_N^\dagger f_{N+1} + f_{N+1}^\dagger f_N)$$

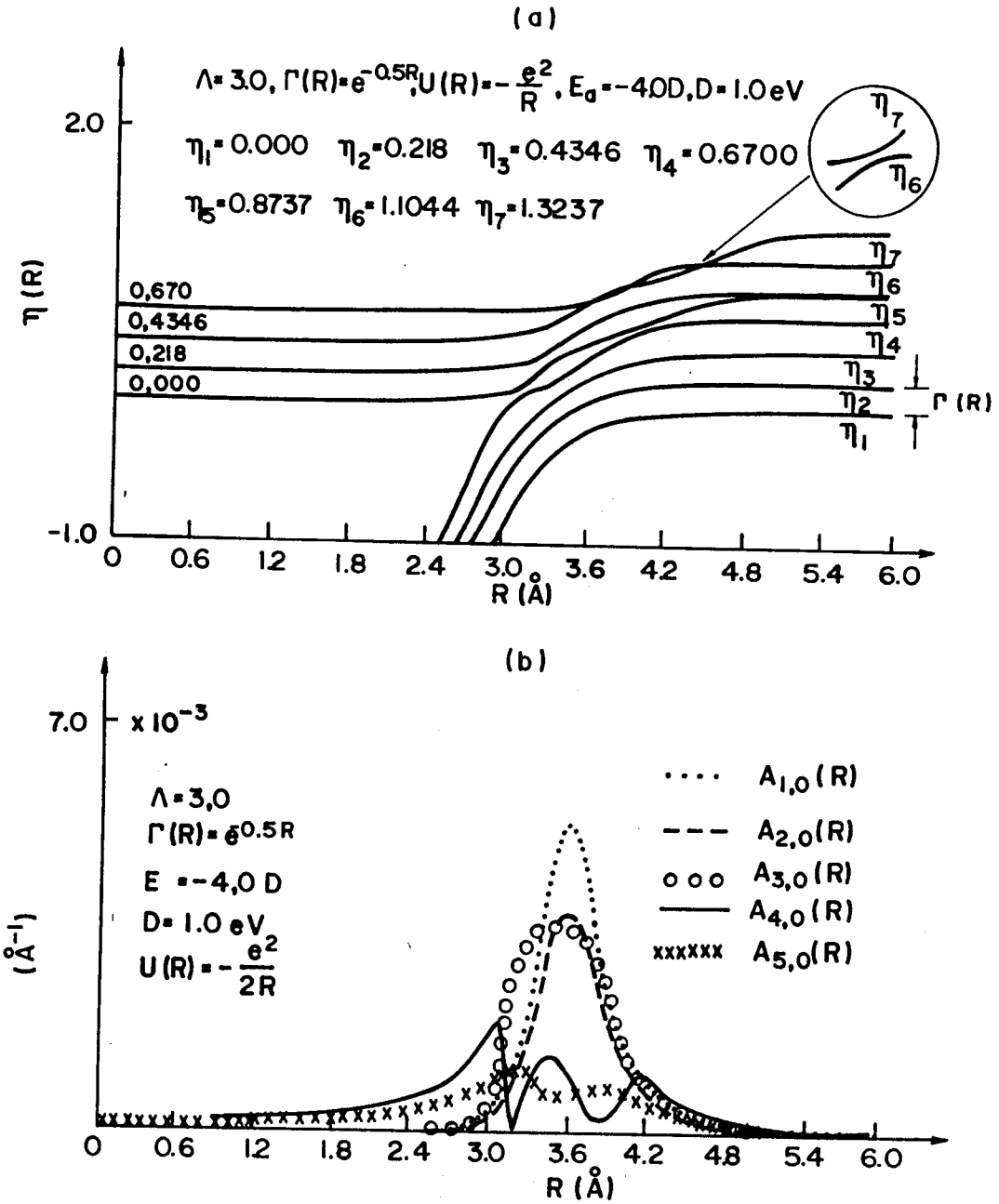


Fig.4.3-(a) Energias eletrônicas com $\Gamma(R)\neq 0$. As degenerescências presentes no caso da Fig.4.1 são agora quebradas, sendo que isso ocorre com maior intensidade para as curvas de energia que na região de acoplamento forte $(3,0<R_C<5,0)$ tem valores da ordem de $\Gamma(R_C)$. Notar que não existe cruzamento de níveis, embora a pequena energia que separa $\eta_6$ e $\eta_7$ dê a impressão que as curvas se cortam.

(b) Elementos de matriz $A_{0,\mu}(R)$ relevantes no cálculo da probabilidade de adsorção. Seus valores são máximos na região de acoplamento forte entre os estados eletrônicos do sistema átomo-metal

O valor de $\Gamma(R)$ determina o valor de N necessário para se considerar energias de excitação da ordem de $\Gamma(R)$. Diminuindo-se o valor de $\Gamma(R)$, o número de iterações N aumenta. Aumentando-se $\Gamma(R)$, N diminui. No trabalho aqui apresentado, utilizamos apenas valores de $\Gamma(R)$ da ordem de

$$\Gamma(R) = 1.0\ e^{-0.5R}$$

que envolvem energias de excitação da ordem de $\Lambda^{-3/2}$ para $\Lambda \sim 3.0$.

### 4.4. Procedimento Numérico

Como já descrito no Capítulo III, a coordenada R é substituída por uma malha de pontos $\{R_1, R_2, \ldots, R_M\}$ igualmente espaçados por um parâmetro $\delta$. Nessa malha, os elementos de matriz $A_{\mu\mu'}(R)$ e $B_{\mu\mu'}(R)$ são expressos em primeira aproximação por

$$A_{\mu\mu'}(R_j) \simeq \frac{\delta_{\mu\mu'} - \langle \mu, R_j | \mu', R_{j-1} \rangle}{\delta}$$

$$B_{\mu\mu'}(R_j) \simeq \frac{\langle \mu, R_j | \mu', R_{j-1} \rangle - 2\delta_{\mu\mu'} + \langle \mu, R_j | \mu', R_{j+1} \rangle}{2\delta^2}$$

O cálculo desses elementos fica reduzido ao cálculo das projeções $\langle \mu, R_j | \mu', R_{j-1} \rangle$ que por sua vez ficam determinados com a diagonalização do hamiltoniano eletrônico $H_N(R)$ através do processo iterativo definido pela equação (3.14) do capítulo III. Lá, os coeficientes $C_\alpha$ são exatamente as projeções $\langle \mu, R_j | \mu', R_{j-1} \rangle$ procuradas.

Os elementos de matriz $B_{\mu\mu'}$ (R) são praticamente nulos pois

$$< \mu,R_j|\mu',R_{j-1} > \simeq - < \mu,R_j|\mu',R_{j+1} > , \quad \mu\neq\mu'$$

$$< \mu,R_j|\mu,R_{j-1} > \simeq 2 - < \mu,R_j|\mu,R_{j+1} > , \quad \mu=\mu'$$

de modo que não precisam ser considerados. Neste trabalho eles foram completamente desprezados.

Quanto aos estados iniciais $|\psi_{0,\varepsilon}(R)>$ e os finais $|\psi_{\mu,n}(R)>$ são obtidos resolvendo as equações de Schrödinger dadas em (4.10) e (4.11) pelo método de Milnes[25] para solução de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem. Com esse método, a solução procurada é escrita na forma

$$|\psi_\mu(R_{j+1})> = - |\psi_\mu(R_{j-1})> + 2|\psi_\mu(R_j)> -$$

$$+ \frac{1}{12} \Big\{ [E_\mu - \eta_\mu(R_j)]\theta \; |\psi_\mu(R_j)> +$$

$$+ \theta \; [E_\mu - \eta_\mu(R_{j+1})] |\psi_\mu(R_{j+1})>$$

$$+ \theta \; [E_\mu - \eta_\mu(R_{j-1})] \; |\psi_\mu(R_{j-1})> \Big\}$$

onde $\theta = 2M\delta^2/\hbar^2$ . A solução dessa equação é obtida dando valores arbitrários para os valores iniciais de $|\psi_\mu(R_j)>$ e $|\psi_\mu(R_{j-1})>$ e paralelamente perguntando-se pelos valores de $E_\mu$ que anulam a função $|\psi_\mu(R)>$ na origem. A solução deve satisfazer as condições

$$|\psi_\mu(0)\rangle = 0 \quad \text{tanto para } E_\mu < 0$$
$$\text{como para } E_\mu > 0$$

onde $q = (2ME_\mu/\hbar^2)^{1/2}$ . A precisão do método de Milnes é da ordem de $\delta^5$.

Com esse capítulo, finalizamos a exposição de todo o método proposto para o cálculo da probabilidade de adsorção. Os resultados obtidos serão então apresentados e discutidos no capítulo seguinte.

# CAPITULO V

# DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nos capítulos anteriores procuramos estabelecer formalmente o método de cálculo da probabilidade de adsorção. Recordando, estabelecemos um modelo teórico no capítulo II. No capítulo seguinte tratamos a parte eletrônica do modelo introduzido a técnica do grupo de renormalização onde a banda de condução do metal foi discretizada logaritmicamente e construída uma base discreta onde o hamiltoniano pudesse ser expresso e diagonalizado numericamente. No capítulo IV, introduzimos o procedimento de cálculo da probabilidade de adsorção utilizando os elementos de matriz não-adiabáticos como perturbação. Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos seguindo o formalismo apresentado ao longo do trabalho. Também reservamos para este capítulo a apresentação do procedimento necessário para que a probabilidade de adsorção, calculada em função das excitações eletrônicas no espectro discreto, possa ser obtida no limite $\Lambda \to 1$ que nos leva de volta ao contínuo das energias das excitações da banda de condução.

## 5.1.Convolução da Probabilidade de Adsorção

Com a discretização da banda de condução apresentada no capítulo III, a probabilidade de adsorção é obtida em função de um espectro discreto de energia. Assim sendo, é necessário introduzir um processo de convolução da probabilidade para que a mesma possa ser obtida em função de um espectro contínuo, caso em que $\Lambda \to 1$.

Tal processo pode ser obtido com a introdução de um

parâmetro auxiliar Z juntamente com o parâmetro de discretização $\Lambda$ . No Apêndice A, é apresentado todo o cálculo necessário considerando o parâmetro Z. Em síntese, ao efetuarmos a discretização da banda de condução, o contínuo da banda é substituído por energias discretas $\pm\Lambda^{-m-z}$ em lugar de $\pm\Lambda^{-m}$ como foi feito no capítulo III. A Figura 5.1 mostra a banda discretizada que é idêntica à obtida no capítulo III exceto que agora, temos a liberdade de fazer com que as energias $\pm\Lambda^{-m}$ possam variar continuamente no intervalo de energia $[\pm\Lambda^{-m-0,5}, \pm\Lambda^{-m-1,5}]$ quando Z corre o intervalo [0.5, 1.5 ].

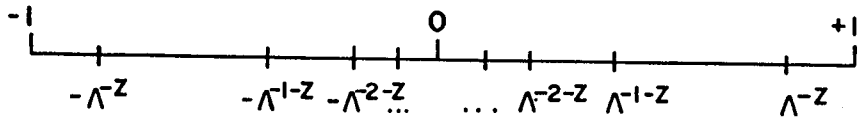


Fig.5.1- Banda discretizada com a introdução de energias $\pm\Lambda^{-m+z}$ onde Z é um parâmetro auxiliar definido no intervalo [ 0.5, 1.5 ].

A introdução deste parâmetro não traz prejuízo de qualquer espécie ao método de cálculo. Propriedades fundamentais como a conservação de escalas de energia propiciadas com a discretização logarítmica continuam válidas. Da maneira como este parâmetro foi introduzido, possibilita-se que se simule o contínuo de energias da banda.

As energias das excitações eletrônicas assim como os auto-valores das equações de Schrödinger que descrevem o movimento do núcleo atômico, variam continuamente com Z. Consequentemente, o mesmo ocorre com a probabilidade. No capítulo IV, vi

mos que

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{\pi L(2M)^{1/2}}{\hbar^2} \varepsilon^{-1/2} \sum_{\mu,n} |< \psi_\varepsilon(R)|\Omega_{0\mu}(R)|\psi_{\mu,n}(R)>|^2 .$$

$$\delta(\varepsilon - E_{\mu,n})$$

Para propósito de simplificação na notação, seja $\sigma(\varepsilon)$ representada por

$$\sigma(\varepsilon) = \alpha\varepsilon^{-1/2} \sum_F |<I|H_x|F>|^2 \delta(\varepsilon - E_F)$$

onde

$$\alpha = \frac{\pi L(2M)^{1/2}}{\hbar^2}$$

$$<I|H_x|F> = < \psi_\varepsilon(R)|\Omega_{0\mu}|\psi_{\mu,n}(R)>$$

$$E_F = E_{\mu,n}$$

Dada nesta forma, a probabilidade é uma função descontínua da energia. Considere-se uma das linhas resultantes da condição $\varepsilon = E_F$. Variando continuamente Z no intervalo [ 0.5, 1.5 ] a energia $\varepsilon$ assume valores contínuos no intervalo $[\varepsilon^{(-)}, \varepsilon^{(+)}]$ onde $\varepsilon^{(-)} = \varepsilon(Z = 0,5)$ e $\varepsilon^{(+)} = \varepsilon(Z = 1,5)$. Como conseqüência, no lugar de apenas uma linha do espectro, surgirá um espectro contínuo como ilustrado qualitativamente na Figura 5.2.

A convolução é efetuada calculando uma probabilidade média dada por

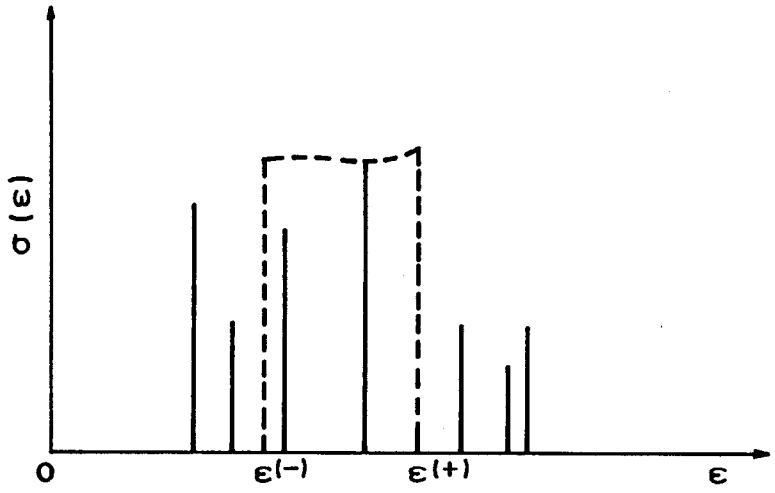


Fig.5.2- As linhas formam o espectro discreto da probabilidade de adsorção. A curva contínua tracejada fornece a contribuição da linha quando o parâmetro Z assume valores de 0,5 a 1,5.

$$\sigma(\bar{\varepsilon}) = \int_{0,5}^{1,5} \sigma(\varepsilon_Z)\, dZ$$

onde

$$\bar{\varepsilon} = \int_{0,5}^{1,5} \varepsilon_Z\, dZ$$

para todas as linhas do espectro. Assim, $\sigma(\bar{\varepsilon})$ é o valor da probabilidade para uma energia de incidência $\bar{\varepsilon}$ que seria obtida se a mesma tivesse sido calculada a partir de uma banda de condução contínua. A probabilidade pode ainda ser convenientemente expressa por

$$\sigma(\bar{\varepsilon}) = \int_{\varepsilon^{(-)}}^{\varepsilon^{(+)}} \sigma(\varepsilon_Z) \left(\frac{d\varepsilon_Z}{dZ}\right)^{-1} d\varepsilon_Z$$

Tomando $\sigma(\varepsilon_Z)$ e levando na integral, resulta

$$\sigma(\bar{\varepsilon}) = \alpha \sum_F E_F^{-1/2} |\langle I|H_x|F\rangle|^2 \left(\frac{dE_F}{dZ}\right)^{-1} \qquad (5.1)$$

e tem-se então a expressão da probabilidade convoluída, que constitui a base dos cálculos cujos resultados são discutidos na seção 5.2.

## 5.2. Resultados e Discussões

Os resultados a serem apresentados nessa seção foram obtidos usando os parâmetros

$$\Lambda = 3.0, \quad E_a = -4.0 \text{ eV}, \quad D = 1.0 \text{ eV}$$

$$\Gamma(R) = e^{-0,5R}$$

$$U(R) = \begin{cases} -\dfrac{e^2}{2R} & R > R_0 \\[2ex] -\dfrac{e^2}{2R_0} & R < R_0 \end{cases}$$

onde $R_0 = 1.150$ Å. Essa escolha foi feita como ilustração pois tanto U(R) como a largura $\Gamma(R)$ podem ser arbitrários. A coordenada R foi substituída por uma malha de pontos espaçados igualmente por $\delta = 10^{-2}$ Å. Supomos também que a distância L=20,0 Å, o átomo e a superfície se encontram completamente desacoplados. Para efeito de cálculo da probabilidade, as funções de onda do átomo livre foram normalizadas de modo que numa caixa de comprimento L = 20,0Å há somente um átomo se movendo em direção à superfície. O átomo considerado nos cálculos é o hidrogênio.

### 5.2.1. Cálculo das Energias Eletrônicas

Os resultados obtidos com a diagonalização numérica do hamiltoniano eletrônico $\tilde{H}(R)$ são mostrados na Figura 5.3. Para isso, foi utilizado o processo iterativo na variável R obtido no capítulo III e dada pela equação (3.13). Também desse processo, foram obtidos os elementos de matriz $A_{0\mu}(R)$ que compõe o termo de perturbação não-adiabático $\Omega_{0\mu}(R)$ definido no capítulo IV. Esses elementos são também mostrados na Figura 5.3. Já os elementos $B_{0\mu}(R)$ não foram considerados por serem desprezíveis frente aos elementos $A_{0\mu}(R)$.

Para diagonalização do hamiltoniano eletrônico, apenas 4 termos da série

$$\sum_{n=0} \varepsilon_n (f_n^{\dagger} f_{n+1} + f_{n+1}^{\dagger} f_n)$$

que compõe $\tilde{H}(R)$ foram necessários. Essa escolha é feita com base no seguinte critério: a energia $\Gamma(R=R_C)$, que determina o acoplamento entre estados de condução e da impureza, é aproximadamente 0,2 eV exigindo que se considerem no cálculo pares eletron-buraco com energia da ordem de 0,1 eV. Essa condição exige, por sua vez, que a menor energia de condução, $\Lambda^{-N/2}$, seja da ordem de 0,1 eV. Para $\Lambda = 3{,}0$, isso significa que $N = 4$.

Na figura 5.3, o ponto $R_C \sim 3{,}6$ Å indica aproximadamente um marco divisório que separa duas regiões distintas, isto é, na região $R > R_C$, os eletrons do sistema átomo-metal encontram-se em configurações nas quais o orbital atômico está ocupado ($\Gamma(R) \ll U(R) - E_a$ implicando que o estado ocupado tem energia mais baixa) e na região $R < R_C$, os eletrons se encontram em configurações nas quais o orbital atômico está desocupado ($\Gamma(R) \ll E_a - U(R)$ implicando que o estado desocupado tem energia mais baixa). Já na região intermediária, vizinhanças

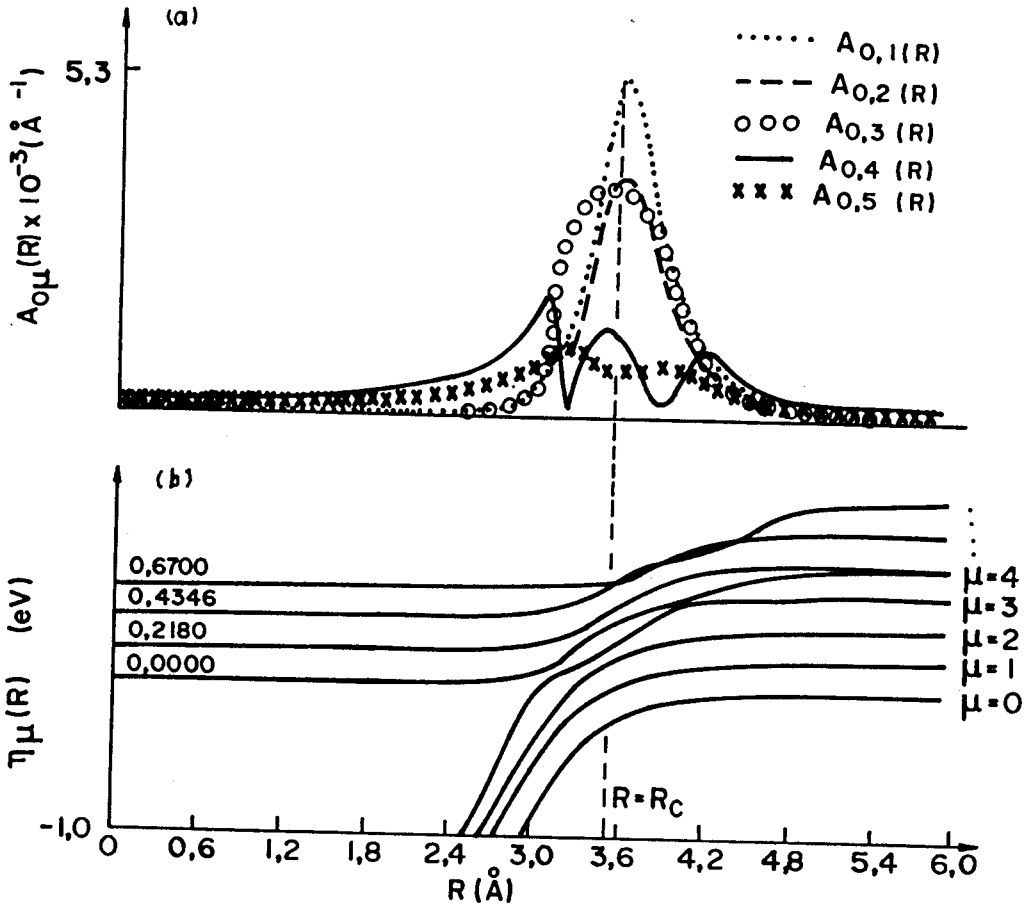


Fig.5.3- a) elementos de matriz $A_{0\mu}(R)$ em função de R. b) Energia das excitações eletrônicas obtidas com a diagonalização numérica de $\tilde{H}(R)$. $R_C$ e o ponto em torno do qual os elementos $A_{0\mu}(R)$ assumem os valores máximos e, consequentemente a probabilidade de transição dos eletrons do estado fundamental $|\mu = 0>$ para um excitado $|\mu>$ é máxima. Como na Figura 4.3a, não existe cruzamento entre os dois níveis mais excitados. A pequena energia que separa as duas curvas superiores é inferior à largura do traço usado no desenho.

de $R = R_C$, as configurações ocupada e desocupada são praticamente degeneradas, e a interação dominante é $\Gamma(R_C)$. O átomo, inicialmente neutro, pode assim passar ao estado ionizado quando transpuser o ponto $R_C$. A probabilidade para que isso ocorra é dada pela amplitude $A_{0\mu}(R)$ mostradas na Fig. 5.3 e que, em $R = R_C$, assumindo seu valor máximo, é da ordem de $10^{-3}$.

Ainda em relação à Figura 5.3, as energias $\eta_\mu(R)$ para $\mu > 3$ apresentam pontos em que as curvas, por exemplo $\eta_3(R)$ e $\eta_4(R)$, quase se interceptam. Conforme discutido no capítulo IV, degenerescências ou quase degenerescências impossibilitam tratar o cálculo da probabilidade através de perturbações. Porém, no caso destas energias $\eta_3(R)$ e $\eta_4(R)$, não interferem no nosso problema. Elas podem ser desprezadas por se tratarem de energias bem maiores que $\Gamma(R = R_C) \sim 0{,}2$ eV na região $R \sim R_C$, $A_{03}(R)$ e $A_{04}(R)$ dando consequentemente contribuições desprezíveis.

Isto pode ser confirmado observando que os elementos matriz $A_{0\mu}(R)$ decrescem à medida que a escala $|\eta_\mu(R = R_C) - \eta_0(R = R_C)|$ aumenta. A transição dos eletrons do estado fundamental $|\mu = 0>$ para estados $|\mu>$ de energias bem maiores que $\Gamma(R_C)$ é pouco provável. Isso tem implicações diretas na probabilidade de adsorção que apresenta um máximo para energia cinética de incidência da ordem de $\Gamma(R_C) \sim 0{,}2$ eV, como veremos adiante.

### 5.2.2. Estados Inicial e Final do Átomo

Os estados iniciais e finais do átomo foram obtidos através das equações de Schrödinger correspondentes (como explicitado no capítulo anterior) usando o método de Milnes[25]. As soluções típicas são mostradas na Figura 5.4. No caso (a) é mostrada a função de onda típica do átomo incidente e no (b), um dos vários estados ligados em que o átomo pode ser captura-

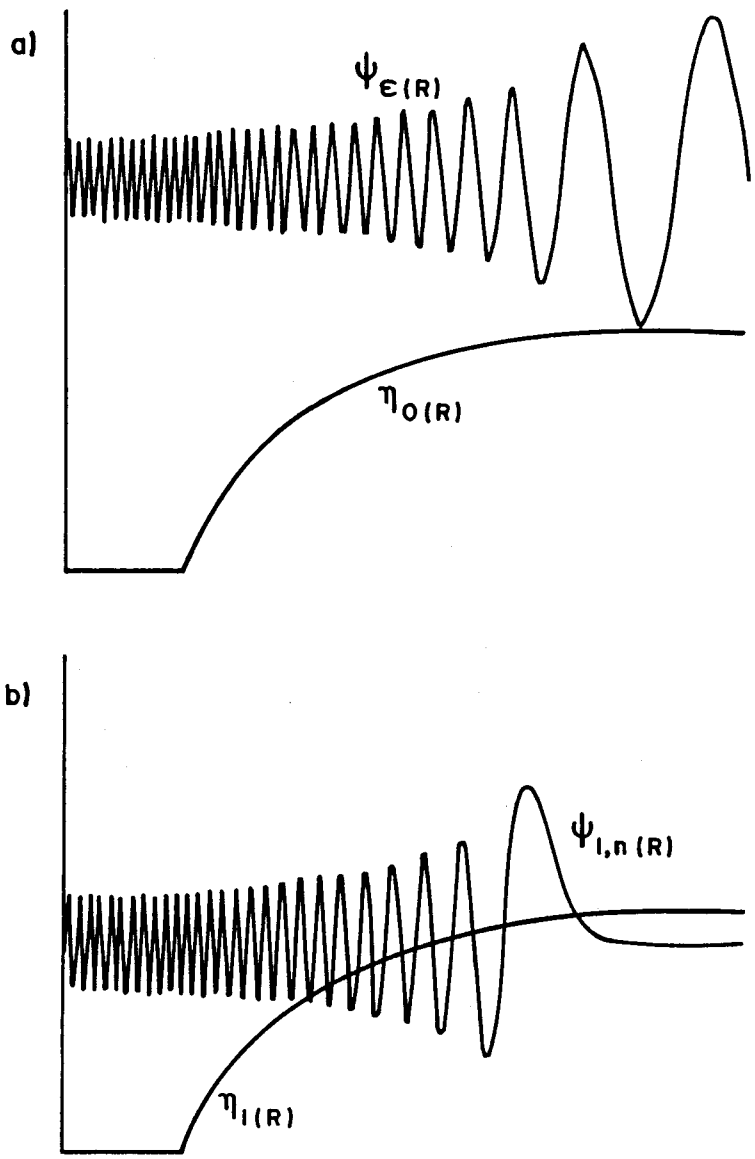


Fig.5.4- a) Função de onda do átomo incidente (estado inicial) que é um autoestado de espalhamento do potencial eletrônico $\eta_0(R)$. b) Função de onda do estado ligado (estado final) que é autoestado do potencial $\eta_1(R)$.

do. O átomo sofre transição do estado inicial $|\psi_\varepsilon(R)>$ para o final $|\psi_\mu(R)>$ via perturbação não-adiabática $\Omega_{0\mu}(R)$.

O cálculo da probabilidade exige que as energias dos estados ligados assim como os de espalhamento sejam calculados em função de Z. Na Figura 5.5 apresenta-se os estados ligados possíveis como função de Z. No caso, são mostrados somente os estados ligados do potencial $\eta_1(R)$ que satisfazem a condição de conservação de energia estabelecida pela função $\delta(\varepsilon_Z - E^{(Z)}_{1,n})$ na regra áurea usada para o cálculo da probabilidade. A conservação de energia é dada por

$$|\eta_1(R = L,Z) - \eta_0(R = L,Z)| - E^{(Z)}_{1,n} = \varepsilon_Z$$

onde $\varepsilon$ é a energia cinética incidente e $E^{(Z)}_{1,n}$ a energia do estado ligado. A energia $|\eta_1(R = L,Z) - \eta_0(R = L,Z)|$ é a energia do 1º estado excitado dos eletrons do sistema átomo-metal.

A borda inferior da banda é dada pela variação da energia $\eta_0(R = L,Z)$ com Z e a borda superior por $\eta_1(R = L,Z)$. A variação contínua dos estados ligados em função de Z formam bandas contínuas, como mostradas na figura, quando se projeta as curvas $E^{(Z)}_{1,n}$ sobre o eixo das energias. Esta observação confirma o papel do parâmetro Z de simular o contínuo da banda, em acordo com a discussão na seção 5.1. A largura da banda no ponto Z = 0,5 é maior que a largura em Z = 1,5 por um fator $\Lambda$ = 3,0 que é consequência da variação das energias dos eletrons da banda de um fator $\Lambda$ = 3,0 quando Z varre o intervalo [ 0,5, 1,5 ].

Finalizando, para valores do parâmetro $\Gamma(R_C)$ no ponto $R_C$ da ordem de 0,2 eV, somente os estados ligados do potencial $\eta_1(R)$ mostrados na Figura contribuem para a probabilidade de adsorção. Isto se deve ao fato dos elementos de matriz $A_{0\mu}(R)$, $\mu > 1$, darem contribuições desprezíveis frente a contribuição dada por $A_{01}(R)$. Assim, estados ligados de $\eta_\mu(R)$, $\mu > 1$, não

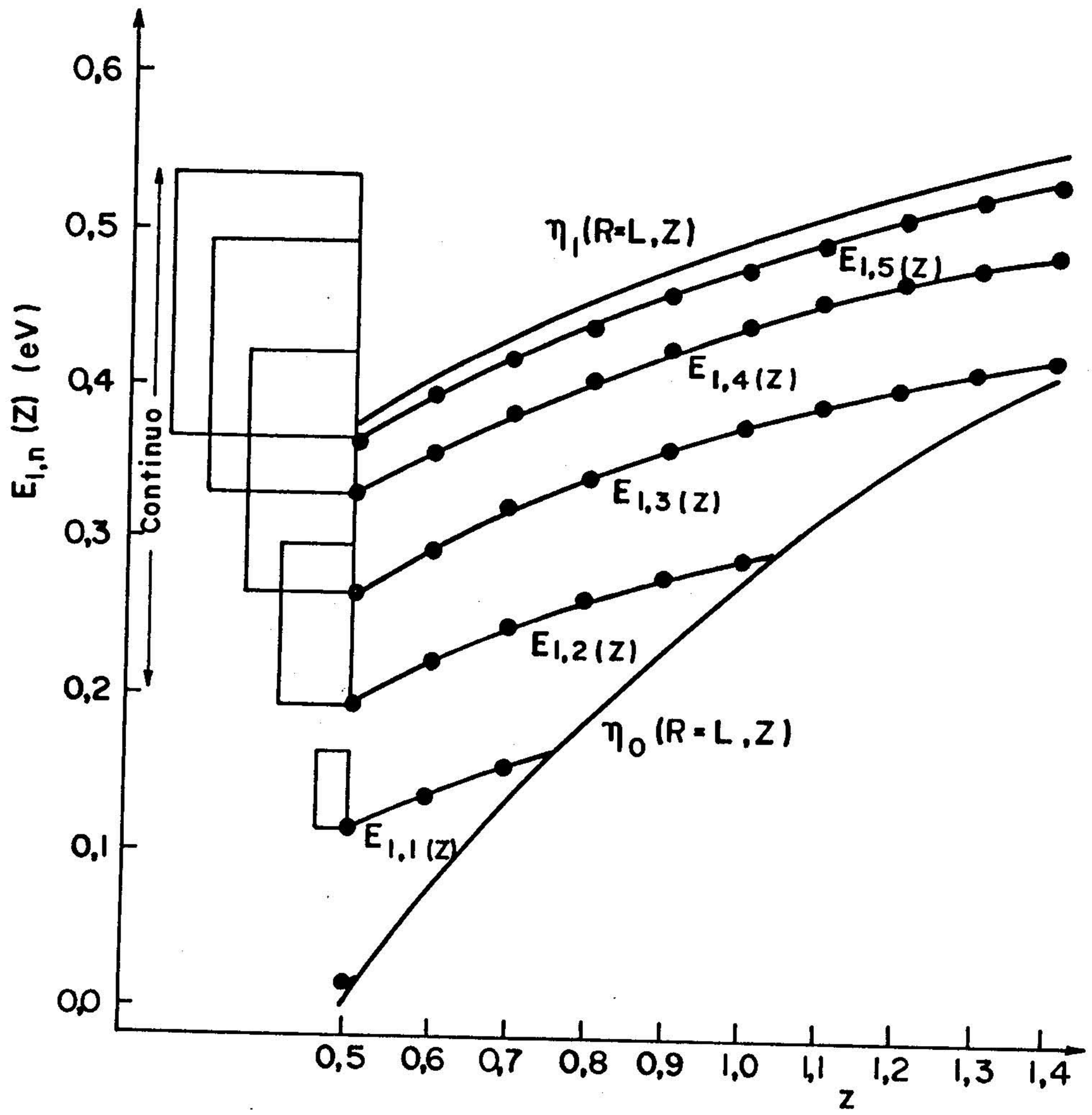


Fig.5.5- Comportamento dos estados ligados do potencial $\eta_1(R)$ em função de Z. Suas projeções sobre o eixo E, formam bandas contínuas de estados ligados (estados finais). A largura da banda em Z = 0,5 é 0,33 e em Z = 1,5 é 0,126.

precisam ser levados em consideração.

### 5.2.3. Probabilidade de Adsorção

Através das funções de onda obtidas, como as da Figura 5.4, são calculados os elementos de matriz $\langle I|H_x|F\rangle$ e consequentemente a probabilidade expressa pela equação (5.1). O comportamento típico da probabilidade de transição do estado inicial $|I\rangle$ para um final $|F\rangle$ é mostrado na Figura 5.6. O caráter oscilatório da probabilidade com a energia cinética

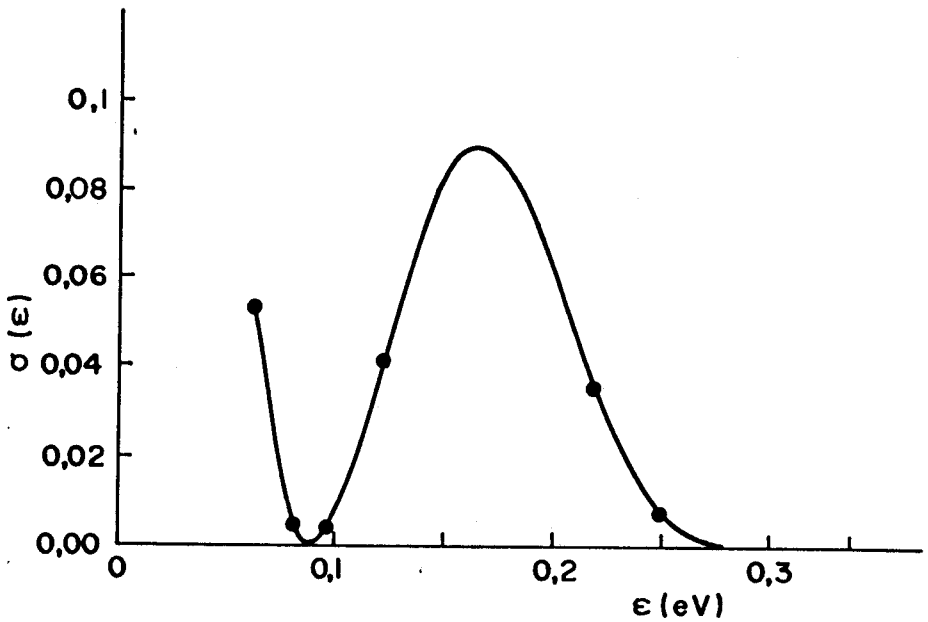


Fig.5.6- Probabilidade de transição $|I\rangle \rightarrow |F\rangle$ em função da energia cinética do átomo incidente. O caráter oscilatório da probabilidade vem de efeitos de interferência.

surge do efeito de interferência na superposição da função de onda do átomo incidente com a função de onda do estado ligado. A Figura 5.7 ilustra este fenômeno. A função de onda $|\psi_\varepsilon(R)\rangle$ de energia $\varepsilon$ se encontra fora de fase com a função $|\psi_{\varepsilon'}(R)\rangle$ de energia $\varepsilon'$ (na região $R \sim R_C$ onde há a maior contribuição das amplitudes $A_{0\mu}(R)$).Note-se, por outro lado, que os estados ligados, sendo exponencialmente decrescentes nessa região,não podem ser responsabilizados pela oscilação da probabilidade.

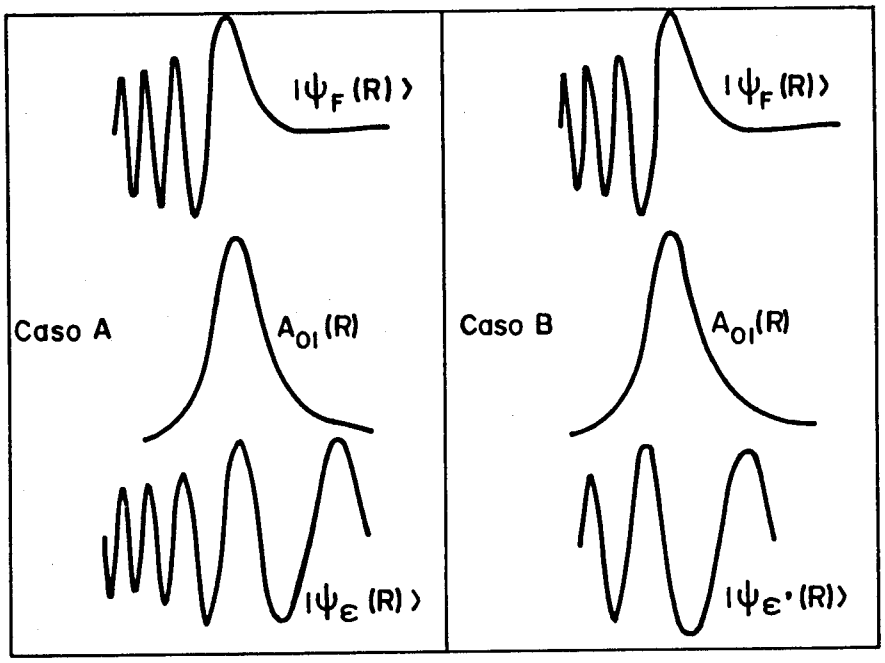


Fig.5.7- O valor de $\langle\psi_\varepsilon(R)|A_{01}(R)\dfrac{d}{dR}|\psi_F(R)\rangle$ no caso A é maior que que o valor $\langle\psi_{\varepsilon'}(R)|A_{01}(R)\dfrac{d}{dR}|\psi_F'(R)\rangle$ no caso B devido a diferença de fase entre $|\psi_\varepsilon(R)\rangle$ e $|\psi_{\varepsilon'}(R)\rangle$.

A probabilidade de adsorção é obtida somando-se todas as contribuições como as da Figura 5.6 que resultam na curva apresentada na Figura 5.8.

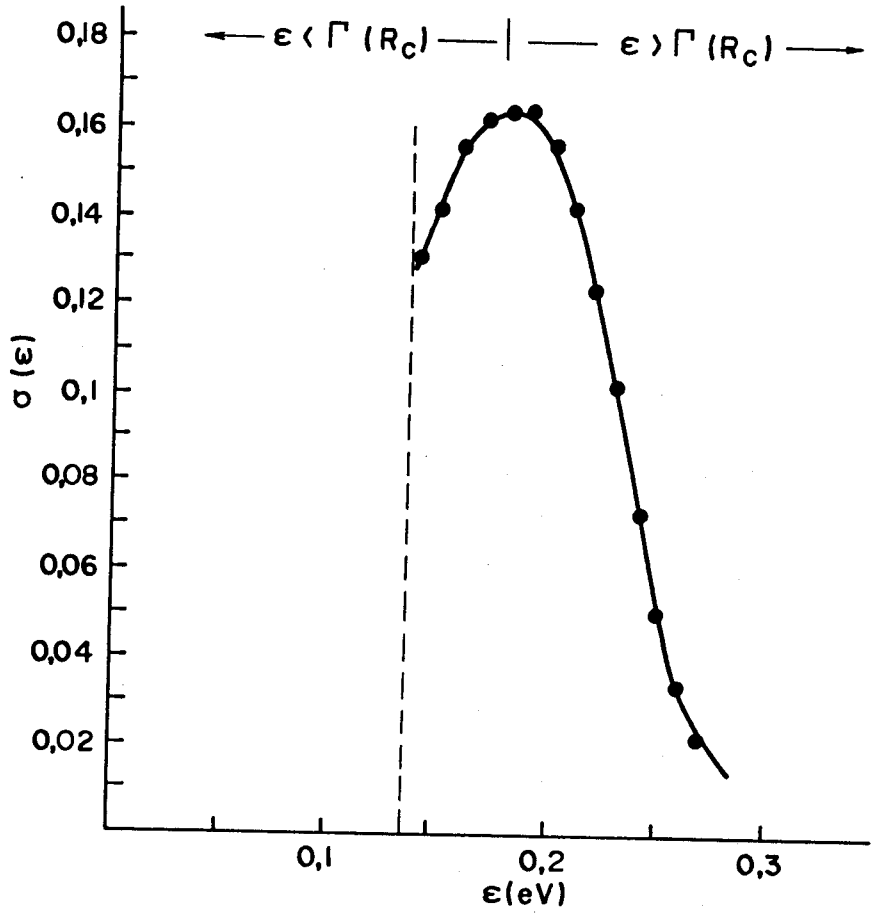


Fig.5.8- Probabilidade de adsorção $\sigma(\bar{\varepsilon})$ em função da energia cinética do átomo incidente. A precisão é maior na região de energia 0,15 eV a 0,3 eV. O máximo em torno de 0,2 se deve basicamente ao forte acoplamento entre estados eletrônicos que se situam numa escala de energia $\Gamma(R_C) \sim 0,2$ eV.

Antes de discutir as características físicas dessa curva, convém comentar a região energética em que os resultados podem considerar-se precisos. Esta última está limitada a energias de incidência entre 0,15 eV a 0,3 eV, intervalo determinado pelas energias de excitação dos pares eletron-buraco $|\eta_1(R,Z) - \eta_0(R_C, Z)|$. Em outras palavras, a probabilidade de excitação desses pares é maior para estados que se encontram na região 0,15 eV - 0,3 eV. Estes valores limites são situados pelas larguras da banda (mostradas na Figura 5.5) nos pontos Z = 1,5 e Z = 0,5 respectivamente. Para se obter valores da probabilidade para energias cinéticas menores que 0,15 eV, devemos considerar excitações eletrônicas de menor energia, isto é, menores valores de $\Lambda^{-N/2}$ o que se consegue aumentando-se o valor de N (No caso em discussão, N = 4). Nenhuma limitação essencial impede que se faça essa extensão. No entanto, o custo computacional sendo consideravelmente superior, dado o caráter ilustrativo que os resultados aqui apresentados pretendem ter, preferimos manter limitado o intervalo de energia considerado.

A probabilidade de adsorção apresenta um máximo para energias cinéticas da ordem de 0,2 eV. Isto se deve ao fato dessa probabilidade estar diretamente associada a probabilidade de excitação de pares eletron-buraco, que por sua vez, depende diretamente do parâmetro $\Gamma(R)$. Na região em que $A_{01}(R)$ tem seu valor máximo, o acoplamento do orbital atômico com os dos eletrons no metal é máximo e os estados que mais fortemente se acoplam são os orbitais que possuem energia da ordem de $\Gamma(R)$. A Figura 5.9 apresenta um esquema ilustrativo desse fato. Assim, a probabilidade de excitação de pares é máximo para excitações com energia da ordem de $\Gamma(R_C) \sim 0,2$ eV tornando-se então máxima a probabilidade de captura do átomo devido a transferência de energia da ordem de 0,2 eV.

A probabilidade decresce à medida que se aumenta a energia cinética. Isto é um reflexo da probabilidade de excita

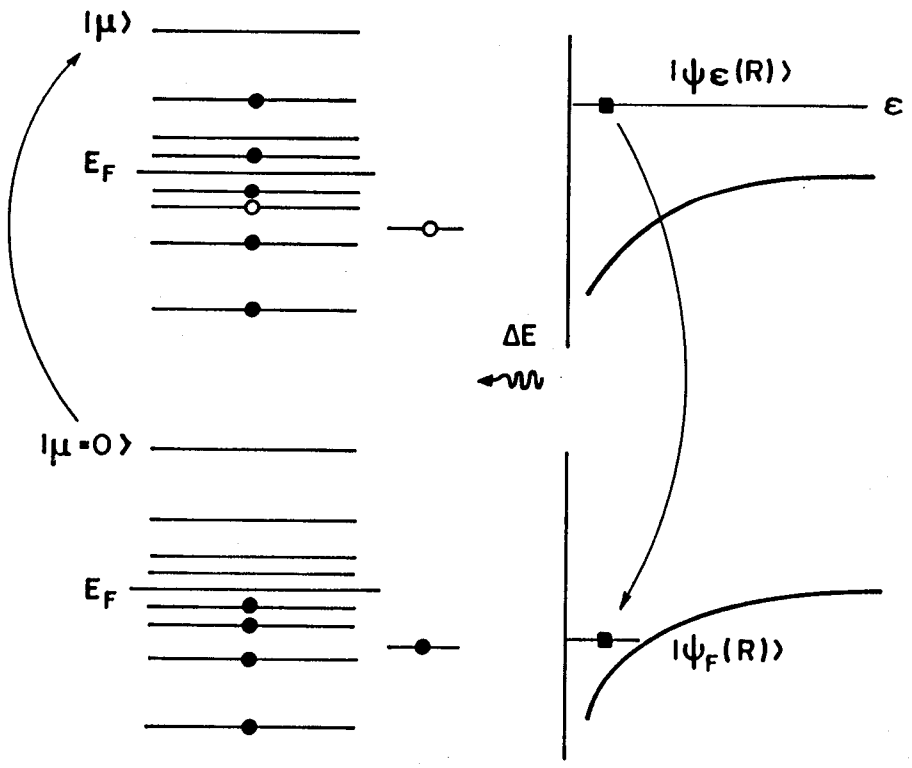


Fig.5.9- Esquema ilustrativo do decaimento do átomo com simultânea excitação dos eletrons do sistema átomo-metal. A passagem do átomo do estado inicial $|\psi_\varepsilon(R)>$ para um final $|\psi_F(R)>$ transfere uma energia da ordem de 0,2 eV para os eletrons que por sua vez passam do estado inicial $|\mu = 0>$para um final $|\mu>$.

ção de pares diminuir visto que a energia dessas excitações se tornam gradativamente maiores que $\Gamma(R_c)$.

# CAPÍTULO VI

## CONCLUSÃO

Ao longo deste trabalho, procuramos introduzir e elaborar um método de cálculo para a probabilidade de adsorção química de um átomo que incide numa superfície metálica. A condição fundamental para a adsorção é que o átomo perca sua energia cinética excitando graus de liberdade do hospedeiro. Essa perda está principalmente ligada a excitações de duas naturezas: (1) produção de pares eletron-buraco na banda de condução ou (2) produção de excitações elásticas no substrato. Estas últimas podem ser desconsideradas porque muitos fonons são necessários para dissipar energias superiores a 50 meV e a probabilidade de excitação simultânea de muitos fonons é diminuta.

Desconsiderados os fonons, introduzimos um modelo teórico de adsorção no qual a perda de energia cinética do átomo é atribuída à produção de pares eletron-buraco no metal. Qualitativamente, o modelo considera um átomo incidindo normalmente sobre uma superfície metálica que é representada por uma banda de condução sem estrutura. À medida que esse átomo se aproxima da superfície, o orbital atômico incidente se superpõe aos estados de Bloch de modo que um eletron pode passar do átomo para o metal e vice-versa. Esse acoplamento, além da transferência de carga, permite em última análise que a energia cinética do átomo incidente seja também transferida ao metal.

A transferência de carga ioniza o átomo e introduz um potencial de carga imagem. Esse potencial desempenha um papel importante no processo de adsorção pois captura o ion desprovido de energia cinética. Esse modelo é, evidentemente, simplista, entre outras coisas porque desconsidera a interação e

letron-eletron no metal. Não obstante, além de mais realista que a maioria dos modelos tratados na literatura, ele pode ser resolvido - conforme se mostrou ao longo deste trabalho - através de uma técnica que envolve aproximações perfeitamente controláveis. Como, por outro lado, o presente trabalho pretende mais desenvolver e implementar uma técnica de cálculo que interpretar quantitativamente resultados experimentais, a natureza fenomenológica do modelo introduzido parece justificada.

Nos últimos anos, algum progresso na compreensão da cinética de adsorção química foi alcançado estudando-se a produção de pares eletron-buraco em modelos simplificados para a interação partícula incidente - superfície metálica. Os resultados mais gerais, contudo, têm validade apenas qualitativa ou semi-quantitativos. Isto se deve - apesar de serem muito simplificados os modelos considerados pelos autores, forças atrativas oriundas do potencial imagem não sendo consideradas,- às aproximações adotadas na solução dos mesmos. Estas aproximações geralmente justificáveis apenas em limites especiais, são introduzidas para enfrentar a dificuldade associada com o grande número de graus de liberdade da banda de condução.

No modelo introduzido neste trabalho, essa dificuldade é superada. Os eletrons do sistema átomo-metal são tratados através da técnica de grupo de renormalização que simplifica o problema discretizando logaritmicamente a banda de condução.Essa técnica, que reduz o número de graus de liberdade sem comprometer a precisão de cálculo, permite diagonalizar o hamiltoniano do modelo.

Para tratar a parte nuclear do modelo, discretizamos linearmente o espaço real. Na malha de pontos resultantes, o hamiltoniano eletrônico é diagonalizado e o problema se reduz ao de combinar as energias eletrônicas com a energia cinética nuclear. A aproximação adiabática, um caminho natural para resolver esse último problema, não é adequada neste caso. Nessa aproximação, o átomo se move lentamente, a ponto dos eletrons

do sistema não serem perturbados quando o mesmo se desloca de um ponto para outro. Assim, não há transferência da energia nuclear para a banda de condução, não podendo portanto, ocorrer a adsorção. Não obstante, a aproximação adiabática fornece uma aproximação de ordem zero, que pode ser corrigida. É necessário, assim, introduzirem-se as correções não-adiabáticas para que as excitações eletrônicas possam ser consideradas no problema. Isto é feito na aproximação da regra áurea de Fermi.

A transição do átomo de um estado inicial livre para um estado final ligado ao potencial de carga imagem é possível, na aproximação da regra áurea, porque ocorrem degenerescências entre o estado inicial livre (estado de espalhamento na aproximação adiabática com banda de condução no estado fundamental) e os estados finais (estados ligados adiabáticos com banda de condução em estado excitado). Através das perturbações não-adiabáticas, o átomo é então levado do estado inicial livre ao estado final ligado.

Os resultados obtidos, no único caso analisado do espírito ilustarivo deste trabalho, mostram que a probabilidade decai com o aumento da energia cinética do átomo incidente. A interpretação é simples: para altas velocidades, o átomo passa rapidamente pela região $R \sim R_c$ onde a interação átomo-metal é máxima, isto é, a estreita região onde os estados neutro e ionizado do átomo incidente são degenerados. Assim, para energias cinéticas acima de 0,2 eV, valor coincidente com o parâmetro $\Gamma(R_c)$, que mede o alargamento do nível atômico devido à interação com a banda de condução, a probabilidade de adesão diminui drasticamente. Para valores inferiores a 0,2 eV, a probabilidade oscila, como conseqüência da interferência quântica entre as funções de onda incidente e espalhada nas vizinhanças de $R_c$.

Para concluir essa discussão, apresentaremos algumas das extensões possíveis do trabalho aqui desenvolvido. Como pos

síveis desenvolvimentos podemos citar os seguintes:

1) Algumas das aplicações imediatas não foram possíveis devido ao limitado tempo em que o método foi elaborado. Dentre estas se encontra a elaboração de um modelo mais realista e uma análise mais pormenorizada da adsorção.

2) Uma extensão natural do método consiste em se estudar a adsorção de moléculas,sendo este um caso bem mais complexo. A dificuldade desse problema consiste na presença de dois centros de impureza interagindo com o metal. Além disso, ao contrário da adsorção de átomos, as moléculas apresentam graus de liberdade rotacionais e vibracionais que também podem roubar energia cinética translacional durante a colisão com a superfície.

3) O método pode ser aplicado ao estudo de excitações vibracionais de moléculas espalhadas pela superfície metálica. Essas excitações, aparentemente importantes para a adsorção dissociativa de moléculas em superfícies metálicas, têm sido estudadas experimentalmente em trabalhos recentes.

A técnica de cálculo introduzida neste trabalho permite, em princípio, resolver esses problemas. As dificuldades que se podem antecipar para a solução dos mesmos, relacionam-se ao custo computacional do empreendimento, e não a questões conceituais. Assim, o advento de novos recursos computacionais deverá permitir, nos próximos anos, analisar mesmo o mais difícil desses problemas.

# APÊNDICE A

No capitulo V apresentamos um processo de convolução através do qual a probabilidade de adsorção, calculada inicialmente em função de um espectro discreto de energia, possa ser obtida como função contínua da energia no limite $\Lambda \to 1$. Para isso foi introduzido um parâmetro auxiliar Z que, variando de 0,5 a 1,5, permite simular o contínuo.

Neste apêndice, apresentamos os passos seguidos para sua introdução. Basicamente, as principais etapas a serem seguidas estão expostas na seção 3.2 do capítulo III onde foi discretizada a banda de condução e foi obtida uma nova base na qual o hamiltoniano eletrônico é expresso. Aqui, o mesmo será feito levando em consideração o parâmetro Z.

Para simplificar o formalismo, consideraremos aqui somente o hamiltoniano da banda de condução, visto que considerar os termos restantes do hamiltoniano total nada acrescenta à dedução que será feita.

O hamiltoniano da banda é

$$H_C = \int_{-1}^{+1} dk\ k\ C_k^{\dagger} C_k \qquad (A.1)$$

Exceto para os intervalos $\Lambda^{-Z} < k \leqslant 1$ e $-1 \leqslant k < -\Lambda^{-Z}$, a discretização é feita substituindo o contínuo de energia $k$ pelas energias $k_m^{(Z)}$ segundo as relações

$$k_m^{(Z)} = \Lambda^{-m-Z} \quad \text{para } \Lambda^{-m-Z-1} < k \leqslant \Lambda^{-Z-m}, \qquad m=0,1,2,\ldots$$

$$k_m^{(Z)} = -\Lambda^{-m-Z} \quad \text{para } -\Lambda^{-Z-m} \leqslant k < \Lambda^{-Z-m-1} \quad m=0,1,2,\ldots$$

As funções de onda dos eletrons com energia nos intervalos $[\Lambda^{-m-Z-1}, \Lambda^{-m-Z}]$ e $[-\Lambda^{-m-Z}, -\Lambda^{-m-Z-1}]$ são constantes e denotados por $\psi_m^{(Z)}(k)$ e $\psi_m^{(Z)}(-k)$. Associados a esses estados, introduzem-se os operadores fermiônicos $a_m$ e $b_m$. Para eletrons com energias nos intervalos $[\Lambda^{-Z}, 1]$ e $[-1, -\Lambda^{-Z}]$, as funções de onda dos eletrons são $X^{(Z)}(k)$ e $X^{(Z)}(-k)$ e os operadores fermiônicos associados são denotados por A e B. Com isso temos

$$C_k = \sum_{m=0}^{\infty} [\psi_m^{(Z)}(k)a_m + \psi_m^{(Z)}(-k)b_m] +$$

$$X^{(Z)}(k)A + X^{(Z)}(-k)B \qquad (A.2)$$

onde

$$\psi_m^{(Z)}(\pm k) = \frac{\Lambda^{(m+Z)/2}}{(1-\Lambda^{-1})^{1/2}}$$

$$X^{(Z)}(\pm k) = (1-\Lambda^{-Z})^{-1/2}$$

Levando (A.2) em (A.1) resulta o hamiltoniano

$$H_C = \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-(m+Z)} (a_m^{\dagger}a_m - b_m^{\dagger}b_m) +$$

$$+ \frac{1+\bar{\Lambda}^{Z}}{2} (A^{\dagger}A - B^{\dagger}B) \qquad (A.3)$$

Discretizada a banda, o objetivo agora é escrever o hamiltoniano na forma

$$H_C = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n^{(Z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n) \tag{A.4}$$

Para tanto, necessita-se calcular os coeficientes $\varepsilon_n^{(Z)}$. Assim, inicia-se o cálculo definindo

$$f_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-1}^{+1} C_k \, dk$$

que, usando (A.2), resulta em

$$f_0 = \left(\frac{1 - \Lambda^{-1}}{2}\right)^{1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-(m+Z)/2} (a_m + b_m)$$

$$+ \left(\frac{1 - \Lambda^{-Z}}{2}\right)^{1/2} (A + B) \tag{A.5}$$

Tomando (A.4) e calculando o anticomutador com $f_0^\dagger$ resulta

$$\{H_C, f_0^\dagger\} = \varepsilon_0^{(Z)} f_1^\dagger \tag{A.6}$$

que, anticomutando com $f_1$ resulta em

$$[\varepsilon_0^{(Z)}]^2 = \{\{H_C, f_0^\dagger\}, \{H_C, f_0^\dagger\}\}$$

Tomando $H_C$ e $f_0^\dagger$ através de (A.5), determina-se $\varepsilon_0^{(Z)}$ e $f_1^\dagger$.

Tomando (A.6) e anticomutando com $H_C$ tem-se que

$$\{H_C, \{ H_C, f_0^\dagger\}\} = \varepsilon_0^{(Z)}( \varepsilon_1^{(Z)} f_2^\dagger + \varepsilon_0^{(Z)} f_0^\dagger) \qquad (A.7)$$

Isolando $f_2^\dagger$ na expressão acima e anticomutando com o seu hermitiano conjugado, determinam-se os valores de $\varepsilon_1^{(Z)}$ e $f_2^\dagger$, uma vez que $\varepsilon_0^{(Z)}$ e $f_1^\dagger$ foram determinados no passo anterior.

Prosseguindo com o processo, pode-se determinar todos os coeficientes $\varepsilon_n^{(Z)}$. Esse processo recursivo permite chegar a uma relação geral de recorrência, que para cálculo numérico é muito conveniente, dada por

$$x^2 [\varepsilon_0^{(Z)} \varepsilon_1^{(Z)} \ldots \varepsilon_{n-1}^{(Z)} ]^2 = F_n(Z,\Lambda) -$$

$$U^\dagger [ M^{2n+2} ]U$$

onde se tem que

$$x = \varepsilon_n^{(Z)}$$

$$F_n(Z, \Lambda ) = \{\phi_n^\dagger (Z,\Lambda), \phi_n (Z,\Lambda)\}$$

$$\phi_n (Z,\Lambda) = \left(\frac{1 - \Lambda^{-1}}{2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1 + \Lambda^{-1}}{2}\right)^{n+1}$$

$$\sum \Lambda^{-(n+Z)(n+3/2)}[a_m + (-1)^n b_m ]+$$

$$+\left(\frac{1-\Lambda^{-Z}}{2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1+\Lambda^{-Z}}{2}\right)^{n+1} [A+(-1)^n B]$$

$$U^{\dagger} = (1,0,0...0)$$

e M é a matriz cujos elementos não nulos são dados por

$$M_{j,j+1} = M_{j+1,j} = \varepsilon_j^{(Z)} \qquad j = 0,1,2... n-1$$

Esta relação de recorrência é utilizada para $n < 7$ por problemas de precisão de cálculo. Para $n > 7$ é utilizada a relação assintótica

$$\varepsilon_n^{(Z)} = \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{(1-Z)-n/2} \tag{A.8}$$

O lado direito dessa igualdade é obtida observando que para energias pequenas, próximos do nível de Fermi, a discretização definida pela Figura 5.1 segue a estrutura definida na referência [17]. Nesse último trabalho, as energias discretizadas, correspondentes às que multiplicam os operadores $(a_m^{\dagger} a_m - b_m^{\dagger} b_m)$ no lado direito da Equação (A.3), são da forma $E_m = \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{-m-1}$. Como os $\varepsilon_n$ obtidos na referência [17] tendem, para $n \to \infty$, à forma $\frac{1}{2}(1+\Lambda^{-1})\Lambda^{-n/2}$, e como as energias no lado direito da equação (A.3) diferem das energias $E_m$ por um fator $\Lambda^{1-Z}$, conclui-se que a discretização na figura 5.1 conduz à expressão assintótica (A.8).

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


1. "The Nature of the Surface Chemical Bond", organizado por T.N. Rhodin e G. Ertl, (North-Holland Publishing Company, 1977).

2. "Many-Body Phenomena at Surfaces", organizado por D. Langreth e H. Suhl, (Academic Press, 1984).

3. S.K. Lyo e R.Gomer, "Topics in Applied Physics" (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1975), vol.4, pag.41.

4. J.G. Taylor and I.Langmuir, Phys. Rev. 44, 423 (1932).

5. "Chemisorption of Gases on Metals", F.C. Tompkins (Academic Press, 1978).

6. G.E. Erlich, J. Phys. Chem., 60, 1388 (1956).

7. D.J. Auerbach, H.E. Pfmür, C.T. Rettner e J.E. Schlaegel, J. Chem. Phys., 81 (5), 2515 (1984).

8. M. Persson e B.N.J. Persson em "Vibrations at Surfaces", organizado por R. Caudano, J.M. Gilles e A.A. Lucas ( Plenum Press, 1982), pag. 113.

9. B.I. Lundqvist, ver referência 2, pag.453.

10. K. Schönhammer e O. Gunnarsson, ver referência 2, pag.421.

11. J.K. Norskov e B.I. Lundqvist, Surf. Sci., 89, 251 (1971).

12. A. Blandin, A. Noutier, D.W. Hone, J. Phys. Paris, 37, 369 (1976).

13. K. Schönhammer e O. Gunnarsson, Phys. Rev. B, 22, 1629 (1980).

14. K. Schönhammer e O. Gunnarsson, Z. Physik B, 38, 127 (1980).

15. R. Brako e D.M. Newns, Solid State Comm. 33, 713 (1980).

16. H. Metiu e J.W. Gadzuk, J. Chem. Phys. 74, 1641 (1981).

17. K.G. Wilson, Rev. Mod. Phys. 47, 773 (1975).

18. G. Ertl, ver referência 1, pag. 341

19. Ver referência 1, página 160

20. L.N. Oliveira e J.W. Wilkins, Phys. Rev. B. 24, 4863 (1981).

21. H.R. Krishna - murthy, J.W. Wilkins e K.G. Wilson, Phys. Rev. B. 21, 1003 (1980).

22. H.O. Frota e L.N. Oliveira, Phys. Rev. B. 33, 7871 (1986).

23. K. Schönhammer e O. Gunnarsson, ver referência 2, pag.426.

24. R. Gordon, J. Chem. Phys., 51, 14 (1969).

25. M. Abramowitz e I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, pag.897.