

TESE DE MESTRADO

FOTOEMIÇÃO A PARTIR DE PARTÍCULAS
METÁLICAS MESOSCÓPICAS

MOISÉS ANDRÉ NISENBAUM

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
RIO DE JANEIRO
BRASIL

Ao Alexandre

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, responsável pela minha educação.

À minha ex-esposa que sempre me apoiou e incentivou.

Ao professor A. P. Guimarães pela iniciação científica.

Ao professor Edgardo Cheb-Terrab pelo incentivo.

Ao professor J. Helman pela orientação e compreensão.

Ao professor W. Baltensperger por numerosas discussões.

Ao professor H. C. Siegmann por ter chamado nossa atenção a este tema.

Ao companheiro de sala Rodrigo pela troca de idéias.

Ao CBPF e todos seus funcionários.

À Escola Técnica Federal de Química por ter me cedido tempo para o mestrado

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Um modelo quântico é apresentado para o cálculo analítico do valor absoluto da eficiência de fotoemissão Y a partir de partículas metálicas mesoscópicas, em função do raio R das partículas e da energia $\hbar\omega$ dos fótons incidentes. O modelo considera que os elétrons da partícula estão confinados em um poço de potencial com simetria esférica e calcula-se a seção de choque de fotoionização, que é proporcional a Y . Os resultados prevêm, próximo ao limiar de fotoemissão, uma dependência linear de Y com $\hbar\omega$ (em contraste com a Lei de Fowler $Y^{1/2} \propto \hbar\omega$) e oscilações de Y em função do raio R .

ÍNDICE

<i>Agradecimentos</i>	<i>iii</i>
<i>Resumo</i>	<i>iv</i>
<i>Índice</i>	<i>v</i>
<i>1. Introdução</i>	<i>01</i>
<i>2. Aspectos Experimentais</i>	<i>03</i>
<i>3. O Modelo Quântico</i>	<i>10</i>
<i>4. Conclusão</i>	<i>24</i>
<i>5. Apêndices</i>	<i>25</i>
<i>Apêndice A : Eletrização por difusão e por fotoemissão</i>	<i>26</i>
<i>Apêndice B : Lei de Fowler-Nordheim</i>	<i>29</i>
<i>Apêndice C : Modelo de três passos</i>	<i>31</i>
<i>Apêndice D : Elementos de mecânica quântica relativos a fotoemissão</i>	<i>36</i>
<i>Apêndice E : Probabilidade relativa de encontrar o elétron dentro do poço de potencial</i>	<i>42</i>
<i>Apêndice F : Erro na aproximação de considerar $\psi_1 = 0$ fora do poço de potencial</i>	<i>44</i>
<i>Apêndice G : Soma sobre estados dos elétrons</i>	<i>46</i>
<i>Apêndice H : Sistema de unidades e constantes físicas</i>	<i>47</i>
<i>6. Referências</i>	<i>48</i>

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objeto da tese

Nesta tese se apresenta um tratamento quântico para o cálculo da eficiência de fotoemissão a partir de partículas metálicas *mesoscópicas*, ou seja, partículas de diâmetro aproximadamente entre 10 \AA e 1000 \AA .

Os resultados são comparados com dados experimentais obtidos em partículas de prata, ouro e carbono.

1.2. Motivação

No ar que normalmente respiramos estão suspensas partículas *mesoscópicas* praticamente invisíveis.² Elas participam de diversos processos, dentre eles, na formação das núvens. Dependendo de sua composição química podem ser tóxicas e portanto relevantes em problemas ambientais. Por esse motivo, muitas vezes é importante separá-las do ar. A figura 1.1 mostra esquematicamente um filtro industrial usado com esse propósito. As partículas exaladas pela indústria são eletrizadas para depois serem separadas do ar através de um campo elétrico.

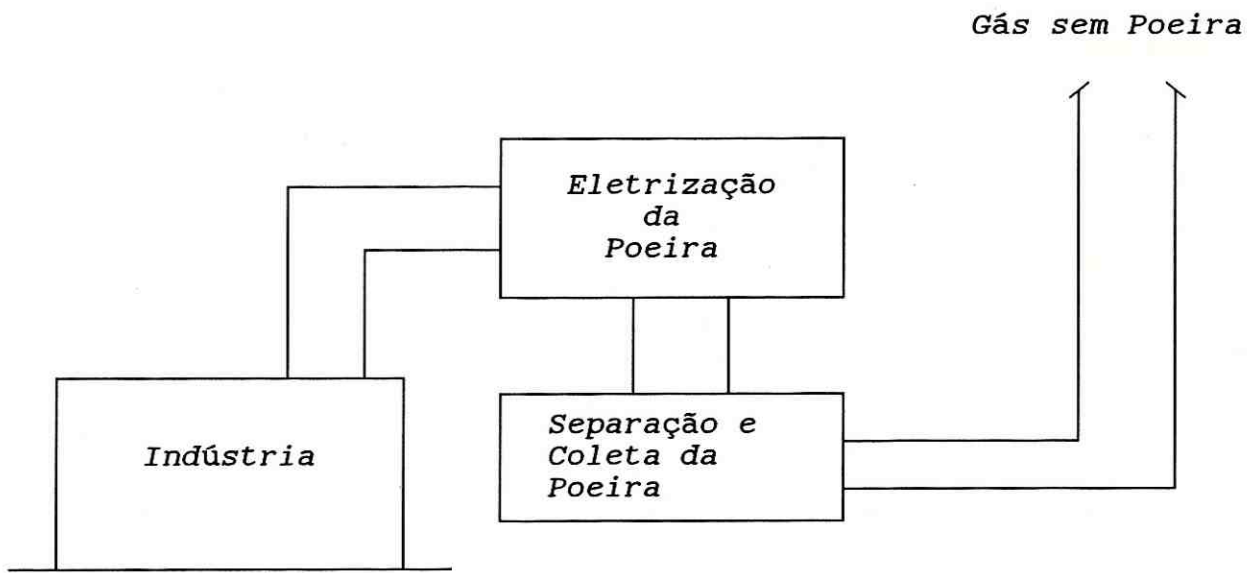


Figura 1.1: Esquema de um filtro industrial.

São usados dois métodos para eletrização das partículas: por difusão e por fotoeletrização. No primeiro método as moléculas do gás onde as partículas estão suspensas são ionizadas através de uma alta voltagem e os íons, ao difundirem em direção às partículas, as eletrizam. No segundo método as partículas suspensas no gás são eletrizadas por fotoionização. Neste último caso o gás não se ioniza.

No apêndice A mostra-se que a eletrização por difusão é mais eficaz para partículas grandes, diâmetro acima de 1000 \AA , enquanto que o método da fotoeletrização é mais eficaz com partículas menores. São essas partículas menores justamente aquelas que o pulmão não consegue filtrar.

Nesta tese trataremos teoricamente da eletrização por fotoemissão, ou seja, da fotoionização. Começamos apontando alguns aspectos experimentais do problema e em seguida, o Modelo Quântico.

2. ASPECTOS EXPERIMENTAIS

O estudo experimental da fotoemissão a partir de partículas mesoscópicas requer a caracterização das mesmas quanto ao tamanho e a composição química. É bom ressaltar que, para seu estudo, as partículas não podem ser depositadas em um substrato, já que alteraria suas características, por isso, enquanto analisadas, elas devem ficar suspensas em um gás inerte.

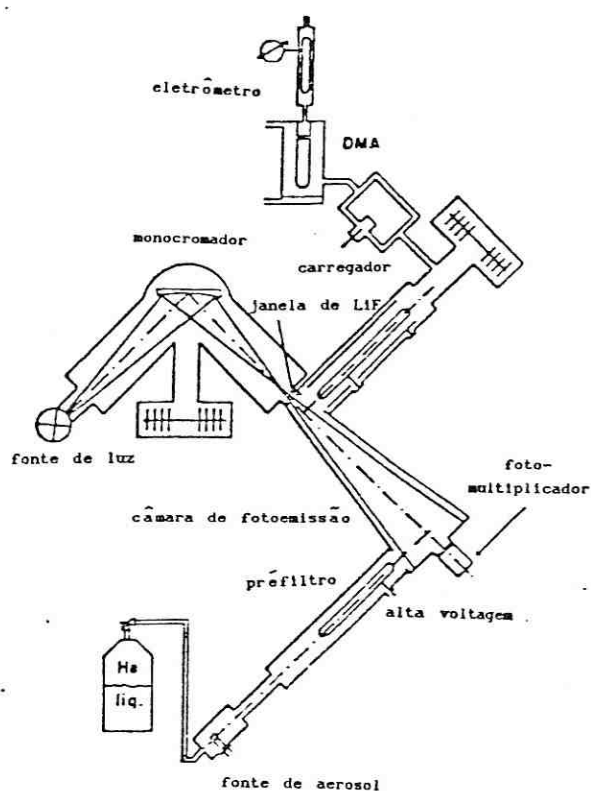


Figura 2.1. Diagrama esquemático do aparelho para o estudo da fotoemissão (ref. 1)

Como exemplo, descrevemos esquematicamente um aparelho^{1,7} usado na determinação da eficiência de fotoemissão Y (número de elétrons emitidos por fóton incidente) a partir de partículas metálicas. Este aparelho (figura 2.1) integra as operações de preparo das partículas e medição de Y .

Na fonte de aerosol um fio de prata ou ouro de alta pureza é evaporado e resfriado por hélio que flui pelo aparelho numa taxa de 5 l/min. Formam-se partículas de raio entre 20 Å e 100 Å. O préfiltro separa as partículas inicialmente carregadas, indo as restantes para a câmara de fotoemissão onde são submetidas a radiação entre 4,6 eV e 5,6 eV^{*1}. Aproximadamente 0,1% das partículas são fotoionizadas e conduzidas ao *Analizador Diferencial de Mobilidade (DMA)*² que as seleciona por tamanho. O *eletrômetro* mede o número de partículas fotoionizadas, que é proporcional a Y . Para determinar a concentração total de partículas, a fonte de luz é desligada e as partículas neutras passam pelo *carregador*¹ que as eletriza por difusão numa percentagem previamente calibrada¹⁸. O número de partículas desse modo eletrizadas é medido pelo *eletrômetro*.

A figura 2.2 mostra \sqrt{Y} em função da energia $h\nu$ da luz, para partículas de prata de diversos raios, perto do limiar de fotoemissão. Os pontos são os dados experimentais enquanto que as retas servem como ajuda visual.

*1 Note que o gás hélio, possuindo energia de ionização de 24 eV, não se ioniza com energias dessa ordem.

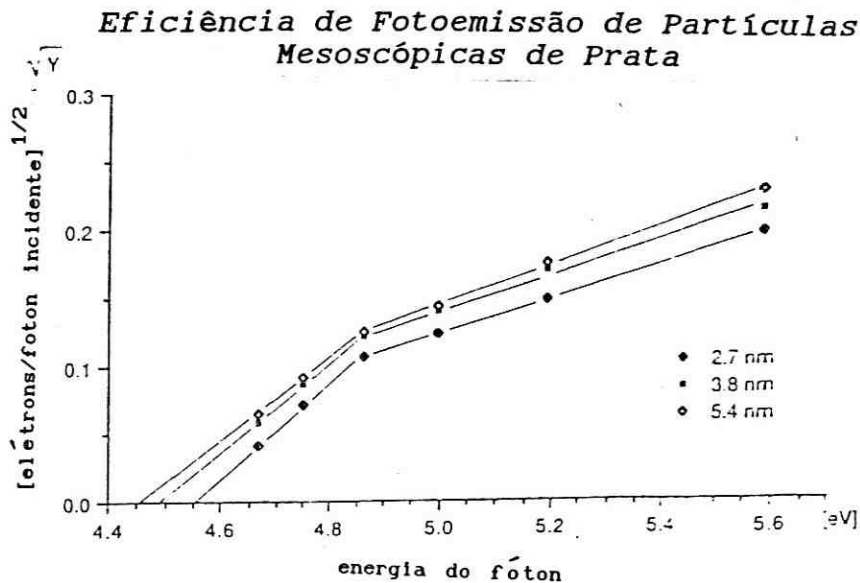


Figura 2.2: Eficiência de fotoemissão próximo ao limiar para partículas de prata de diferentes raios. A incerteza na escala de Y é de $\pm 60\%$. (ref 1).

Repare que para diferentes raios as curvas são paralelas. Isso se deve à diminuição da função trabalho das partículas com o aumento do raio. A relação entre a função trabalho W e o raio da partícula é dada classicamente por:⁸

$$W(R) = W_{\infty} + \frac{3}{8} \frac{e^2}{R} \quad (2.1)$$

onde $W_{\infty} = 4,35 \text{ eV}$ é a função trabalho da superfície plana de prata e $e = 3.79 (\text{eV} \cdot \text{Å})^{1/2}$ é a carga do elétron em unidades gaussianas.

Note que existem duas regiões da figura 2.1 ($\hbar\omega < 4.85 \text{ eV}$ e $\hbar\omega > 4,85 \text{ eV}$) que, aparentemente, satisfazem a Lei de Fowler $\sqrt{Y} \propto (\hbar\omega - W)$ (cuja dedução é mostrada no apêndice B). Os autores¹ interpretam esse comportamento através do modelo de 3 passos (descrito no apêndice C). A descontinuidade na inclinação é atribuída a uma alteração nas características de absorção da luz a partir de 4.85 eV , já que a energia onde ela ocorre independe da função trabalho.

Esta tese propõe uma interpretação alternativa baseada no tratamento quântico do problema que fornece como resultado $Y \propto (\hbar\omega - W)$. Por esse motivo, na figura 2.3, os mesmos dados experimentais da figura 2.2 foram graficados, usando Y ao invés de \sqrt{Y} como ordenada. Os símbolos são os dados experimentais e as retas são ajustes lineares dos pontos. As equações das retas são:

$$Y_{27} = 0,039 (\hbar\omega - 4.55) \quad \text{para } R = 2.7 \text{ nm};$$

$$Y_{38} = 0,044 (\hbar\omega - 4.49) \quad \text{para } R = 3.8 \text{ nm};$$

$$Y_{54} = 0,049 (\hbar\omega - 4.45) \quad \text{para } R = 5.4 \text{ nm}.$$

Usando os mesmos parâmetros da figura 2.3, o modelo quântico (equação 3.24) prevê as seguintes retas:

$$Y_{27} = 0,0080 (\hbar\omega - 4.55) \quad \text{para } R = 2.7 \text{ nm};$$

$$Y_{38} = 0,0079 (\hbar\omega - 4.49) \quad \text{para } R = 3.8 \text{ nm};$$

$$Y_{54} = 0,0077 (\hbar\omega - 4.45) \quad \text{para } R = 5.4 \text{ nm}.$$

O resultado teórico usando o modelo quântico é cerca de cinco vezes menor que o experimental.

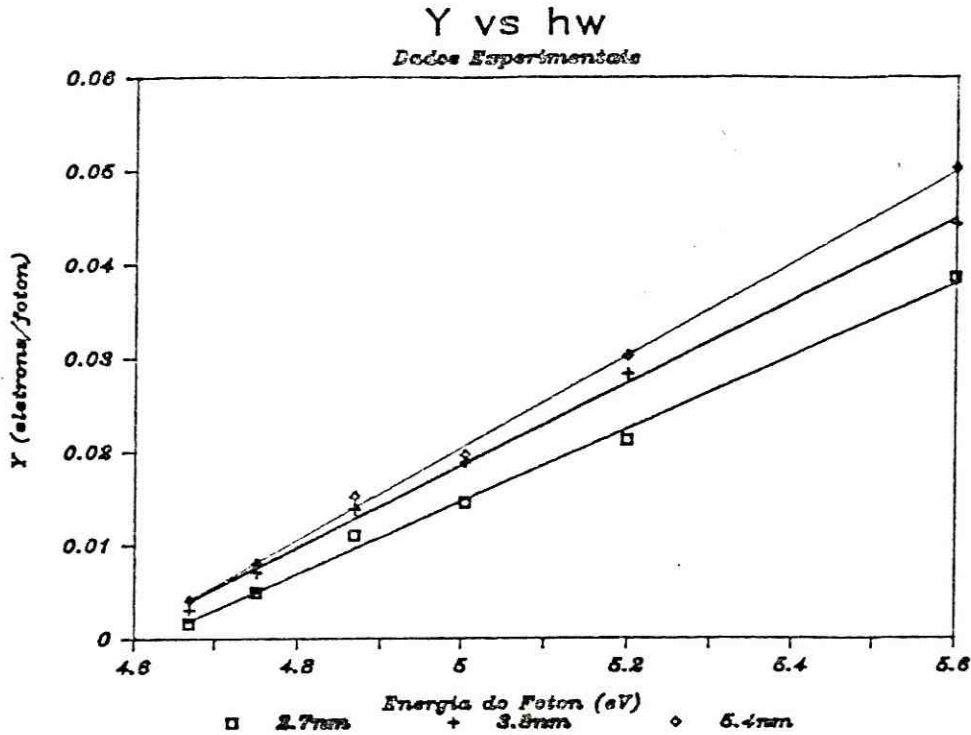


Figura 2.3. Gráfico de Y vs $h\nu$ para a prata. Usam-se os mesmos dados experimentais da ref. 1.

A teoria quântica de fotoionização apresentada nesta tese prevê oscilações de Y com o raio R da partícula. Infelizmente não dispomos de resultados experimentais que estudam a dependência de Y com R em metais puros; os únicos dados experimentais disponíveis² foram obtidos com partículas de carbono nas quais foram depositadas camadas sucessivas de *Perylene* (um hidrocarbono poliaromático). Mostramos na figura 2.4 estes resultados.

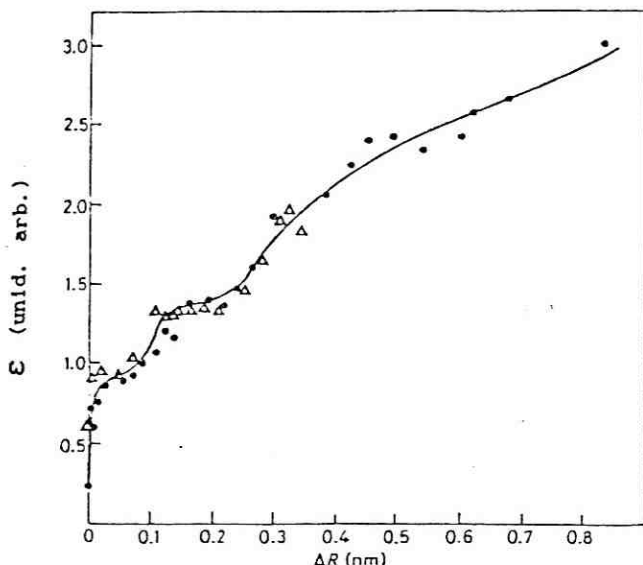


Figura 2.4: Gráfico da seção de choque ϵ (unidades arbitrárias) em partículas de carbono de raio 6.7nm submetidas a luz com $\hbar\omega = 6\text{eV}$, em função do aumento do raio ΔR (nm) causado pela deposição de Perylene (ref. 2).

O método de preparo das partículas e de medição de ϵ é exposto nas referências 2 e 18.

O objetivo do experimento é a detecção de impurezas na superfície de partículas de carbono. Os autores atribuem o aumento de ϵ com ΔR , ao fato do Perylene possuir maior eficiência de fotoemissão do que o carbono. Este efeito não é considerado em nosso modelo que só trata de metais puros.

Os platôs formados no início do gráfico são, segundo os autores, devido ao recobrimento não homogêneo da partícula de carbono durante a deposição da primeira camada de perylene. Porém, as oscilações de ϵ parecem continuar além da primeira camada de recobrimento, podendo ser esse um efeito quântico.

Para comparação, a figura 2.5 mostra uma curva teórica Y vs ΔR usando o modelo quântico. Como parâmetros usamos o raio inicial $R_0=67\text{\AA}$, energia de fermi $E_F=5.5\text{eV}$, função trabalho $W=4.4\text{eV}$ e energia do fóton $\hbar\omega = 6\text{eV}$.

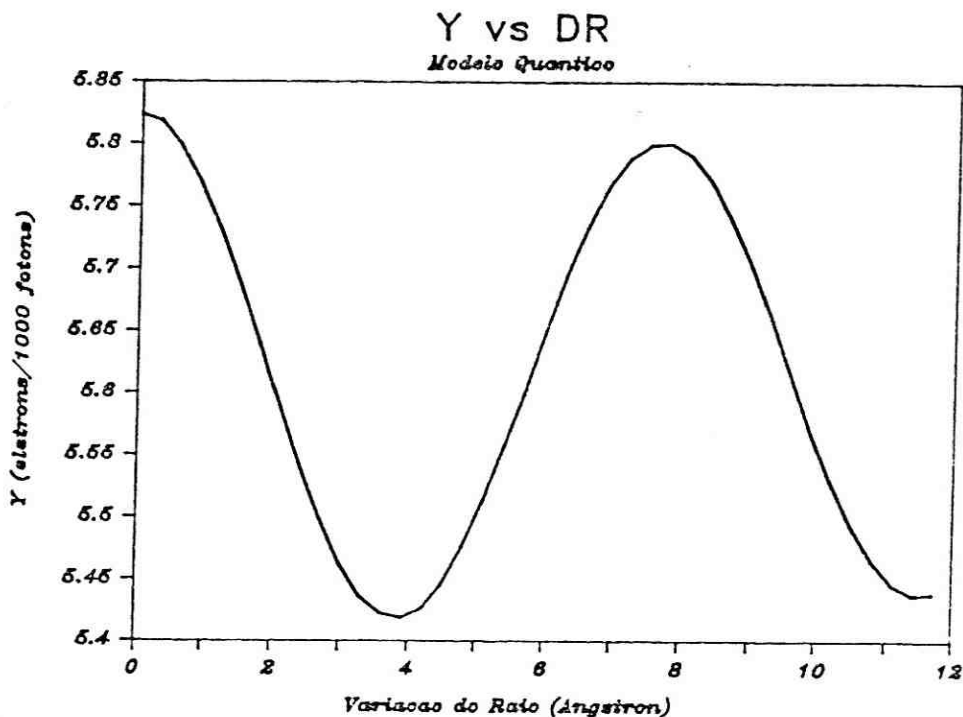


Figura 2.5: Gráfico teórico de Y vs ΔR com base no modelo quântico.

3. O MODELO QUÂNTICO

O tema da densidade de estados e das energias características dos elétrons de condução em partículas pequenas tem sido discutido teoricamente^{17,3}. A densidade de estados e os níveis de energia dependem da forma da partícula e podem também influenciá-la. Por exemplo, em partículas quasi-esféricas os níveis de energia são altamente degenerados e o espaçamento entre eles é grande. Nessas circunstâncias, uma deformação da partícula pode ser energeticamente mais favorável já que, ao reduzir-se a simetria levanta-se a degenerescência, e portanto o espaçamento entre os níveis diminui. Por outro lado, se a forma das partículas não é muito simétrica, ou há imperfeições no seu volume ou na sua superfície, a situação pode ser muito complicada, produzindo-se uma randomização da sistemática dos níveis com uma distribuição quase contínua dos mesmos. Há casos em que não é necessário um conhecimento extremamente detalhado da estrutura eletrônica. Em particular, no problema da fotoionização, a seção de choque envolve uma integral sobre um grande número de estados permitidos e portanto não é muito sensível a exata posição de cada um deles. Também, os nossos resultados visam sua aplicação a partículas mesoscópicas cuja forma e tamanho não é estritamente uniforme. Baseados nestas considerações, nos permitimos fazer aproximações drásticas. Suporemos que as partículas são esféricas e que no entanto as funções de onda dos elétrons de condução são ondas planas dentro da partícula e se anulam fora dela. Isto nos proporciona a vantagem de poder obter todos os resultados

analiticamente. É de se esperar que estes se apliquem perto do limiar de fotoemissão. Para energias do fóton maiores, as particularidades da densidade de estados do material são importantes e elas não são levadas em conta neste modelo simples; neste ponto o modelo de três passos (apêndice C) é superior.

Então, nosso modelo quântico considera as partículas metálicas mesoscópicas como sendo um poço de potencial esférico de altura ϕ e raio R que confina um gás degenerado de elétrons com energia de Fermi E_F . Um fóton, incidindo na partícula com energia $\hbar\omega$ maior que a função trabalho W excita um elétron, desde o estado inicial com energia E_i e função de onda ψ_i , ao estado final de energia E_f e função de onda ψ_f .

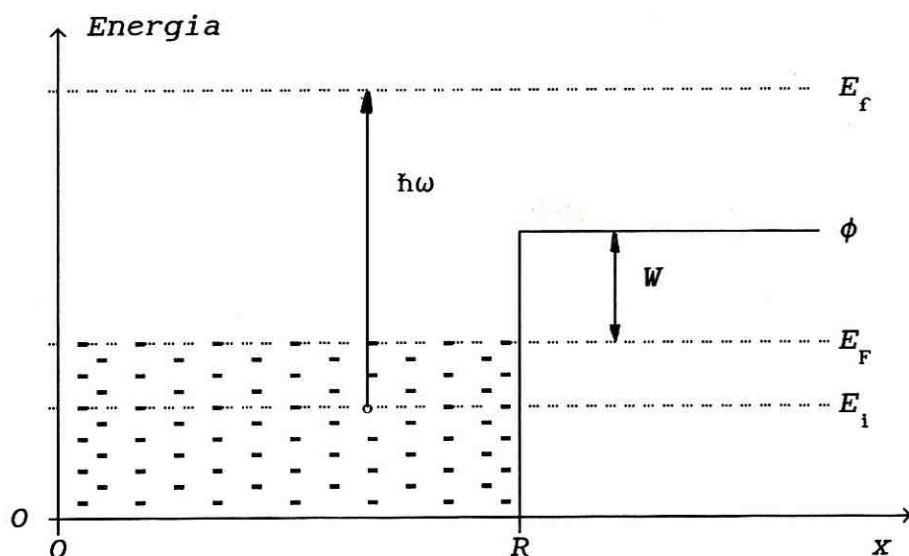


Figura 3.1 : O modelo quântico.

No apêndice D se mostra que a seção de choque para este processo de fotoexcitação é dada por:

$$\sigma = \frac{4\pi^2 \hbar e^2}{m^2 c} \frac{1}{\hbar \omega} |\langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega) \quad (3.1)$$

onde $\hat{\epsilon}$ é o vetor polarização da luz e $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ é o operador momento dos elétrons.

Usamos as seguintes funções de onda para os elétrons:

$$\psi_i = \begin{cases} (1/\sqrt{V}) \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x}) & \text{para } |\mathbf{x}| < R \\ 0 & \text{para } |\mathbf{x}| > R \end{cases} \quad (3.2)$$

onde V é o volume da partícula e $|\mathbf{k}_i| = \sqrt{2mE_i}/\hbar$ e

$$\psi_f = A(k_f) \cdot (1/L)^{3/2} \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{x}) \quad \text{para } |\mathbf{x}| < R \quad (3.3)$$

onde L^3 é um volume de normalização e $|\mathbf{k}_f| = \sqrt{2mE_f}/\hbar$. A constante $A(k_f)$ leva em conta que o valor de $|\psi_f|^2$ dentro do poço pode ser menor do que seu valor $1/L^{3/2}$ fora dele (apêndice E). Como $\psi_i = 0$ para $|\mathbf{x}| > R$, o cálculo de (3.1) não requer o conhecimento de ψ_f na região $|\mathbf{x}| > R$. O erro em considerar $\psi_i = 0$ fora do poço é avaliado no apêndice F.

Como o operador \mathbf{p} é hermitiano, o elemento de matriz $I \equiv \langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle = \langle \psi_i | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_f \rangle$, ou seja:

$$\begin{aligned}
I &= \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{x} \psi_1^* \hat{\epsilon} \cdot (\hbar/i) \nabla \psi_f \\
&= 1/\sqrt{VL^3} A(k_f) \int d^3\mathbf{x} \exp(-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}) \cdot \hat{\epsilon} \cdot (-i\hbar) \nabla \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{x}) \\
&= \hbar/\sqrt{VL^3} A(k_f) \int d^3\mathbf{x} \exp(-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}) \cdot \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{k}_f \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{x}).
\end{aligned}$$

Usando coordenadas esféricas com o momento transferido $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ como eixo polar, temos:

$$I = [A(k_f)/\sqrt{VL^3}] \cdot \hbar \cdot (\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{k}_f) \int_0^R x^2 dx \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \exp[i \cdot q \cdot x \cdot \cos \theta] \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

Integrando, chegamos a:

$$I = A(k_f) \frac{4\pi\hbar(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{k}_f)}{\sqrt{VL^3} \cdot q^3} F(qR) \quad (3.4)$$

onde:

$$F(qR) = \text{sen}(qR) - qR \cdot \text{cos}(qR). \quad (3.5)$$

Substituindo este resultado em (3.1) :

$$\sigma = \frac{64\pi^4 \hbar^2 e^2}{VL^3 m^2 \omega c} |A(k_f)|^2 (1/q^6) (\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{k}_f)^2 [F(qR)]^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3.6)$$

A seção de choque (3.1) se refere a um determinado estado inicial e um determinado estado final. A seção de choque total σ_{tot} é obtida somando σ sobre todos os estados iniciais ocupados e finais correspondentes ao vácuo:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sum_{\substack{\text{est} \\ \text{inic} \\ k_i < k_F}} \sum_{\substack{\text{est} \\ \text{fin} \\ \text{no vacuo}}} \sigma \quad . \quad (3.7)$$

No apêndice G se mostra que este somatório pode ser substituído pela integral:

$$\sigma_{\text{tot}} = 2V/(2\pi)^3 \int_{k_i < k_F} d^3k_i (L/2\pi)^3 \int_{k_f > k_\phi} d^3k_f \sigma \quad (3.8)$$

onde $k_\phi = \sqrt{2m\phi/\hbar^2}$. Coloca-se apenas uma vez o fator 2 de spin pois na transição do estado inicial ao final há conservação de spin.

Os estados iniciais são ocupados até a energia de Fermi e os finais têm energia maior que a altura do poço.

Passando a novas variáveis de integração \mathbf{q} e \mathbf{k}_f e usando (3.6):

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{2}{\omega C} \left(\frac{\hbar e}{\pi m} \right)^2 \quad (3.9)$$

$$\cdot \int_{k_f > k_\phi} d^3k_f |A(k_f)|^2 \int_{|\mathbf{k}_f - \mathbf{q}| < k_F} d^3\mathbf{q} (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k}_f)^2 [F(qR)]^2 / q^6 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

Passando a coordenadas esféricas e adotando como eixo polar da variável \mathbf{q} o vetor \mathbf{k}_f e como eixo polar da variável \mathbf{k}_f o vetor constante unitário $\hat{\mathbf{e}}$:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\text{tot}} &= \frac{8\hbar^2 e^2}{m^2 \omega c} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dk_f \cdot k_f^4 |A(k_f)|^2 \Theta(k_f - k_\phi) \int_{-1}^1 (\cos \beta)^2 d(\cos \beta) \\
&\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dq/q^4 [F(qR)]^2 \Theta[k_f^2 - (k_f^2 + q^2 - 2qk_f \cos \alpha)] \\
&\cdot \int_{-1}^1 d(\cos \alpha) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)
\end{aligned} \tag{3.10}$$

onde α é o ângulo entre \mathbf{k}_f e \mathbf{q} , β o ângulo entre $\hat{\mathbf{e}}$ e \mathbf{k}_f e a função Θ definida como:

$$\Theta(x - x_0) = \begin{cases} 1 & \text{para } x > x_0 \\ 0 & \text{para } x < x_0 \end{cases} \tag{3.11}$$

Sendo $\hbar^2 k_\omega^2 = 2m\hbar\omega$, a delta de Dirac pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) &= \delta[(\hbar^2/2m)(k_f^2 - k_i^2 - k_\omega^2)] \\
&= \frac{m}{\hbar^2 q \cdot k_f} \delta[\cos \alpha - (q/2k_f + k_\omega^2/2q \cdot k_f)].
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Substituindo este resultado em (3.10) e integrando em $\cos \alpha$, temos:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{8e^2}{m\omega c} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dk_f k_f^3 |A(k_f)|^2 \Theta(k_f - k_\phi) \int_{-1}^1 (\cos \beta)^2 d(\cos \beta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dq/q^5 [F(qR)]^2 \Theta\{k_f^2 - [k_f^2 + q^2 - 2qk_f(q/2k_f + k_\omega^2/2qk_f)]\} \Theta[1 - (q/2k_f + k_\omega^2/2qk_f)] \quad (3.13)$$

As três funções Θ podem ser substituídas por limites de integração que satisfaçam as seguintes condições:

$$k_f > k_\phi \quad (3.14a)$$

$$k_f^2 < k_f^2 + k_\omega^2 \quad (3.14b)$$

$$q^2 - 2qk_f + k_\omega^2 < 0. \quad (3.14c)$$

As condições (3.14a) e (3.14b) são os limites superior e inferior de k_f , e resolvendo a inequação (3.14c) determinamos os limites de q : $K^- < q < K^+$, onde:

$$K^\pm = k_f \pm \sqrt{k_f^2 - k_\omega^2}. \quad (3.15)$$

Observe que os limites para q impõem $k_f > k_\omega$. Assim, o limite inferior k_{inf} de k_f é o maior entre k_ω e k_ϕ . A razão física para isso é que se $\hbar\omega > \phi$, a mínima energia final se consegue retirando elétrons com energia $E_1 = 0$ do fundo do poço e, neste caso, devido a conservação da energia, teremos $E_f = \hbar\omega$.

Integrando (3.13) em $\cos \beta$ e colocando os limites de integração:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{16e^2}{3m\omega c} \cdot \int_{k_{\text{inf}}}^{\sqrt{k_F^2 + k_\omega^2}} dk_f \cdot k_f^3 |A(k_f)|^2 \int_{K^-}^{K^+} dq/q^5 [F(qR)]^2. \quad (3.16)$$

Podemos efetuar a segunda integral analiticamente:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{16e^2}{3m\omega c} \cdot \int_{k_{\text{inf}}}^{\sqrt{k_F^2 + k_\omega^2}} dk_f \cdot k_f^3 |A(k_f)|^2 R^4 [G(RK^-) - G(RK^+)] \quad (3.17)$$

onde:

$$G(x) = [x^2 + \text{sen}^2(x) - x \cdot \text{sen}(2x)] / (4x^4) . \quad (3.18)$$

Dividindo (3.17) pela área πR^2 obtem-se a eficiência de fotoemissão:

$$Y(\hbar\omega, R) = \frac{16e^2 \hbar}{3\pi c m} \frac{R^2}{\hbar\omega} \int_{k_{\text{inf}}}^{\sqrt{k_F^2 + k_\omega^2}} dk_f k_f^3 |A(k_f)|^2 [G(RK^-) - G(RK^+)]. \quad (3.19)$$

A figura 3.2 mostra $Y(\hbar\omega, R)$ vs $\hbar\omega$ dado por (3.19).

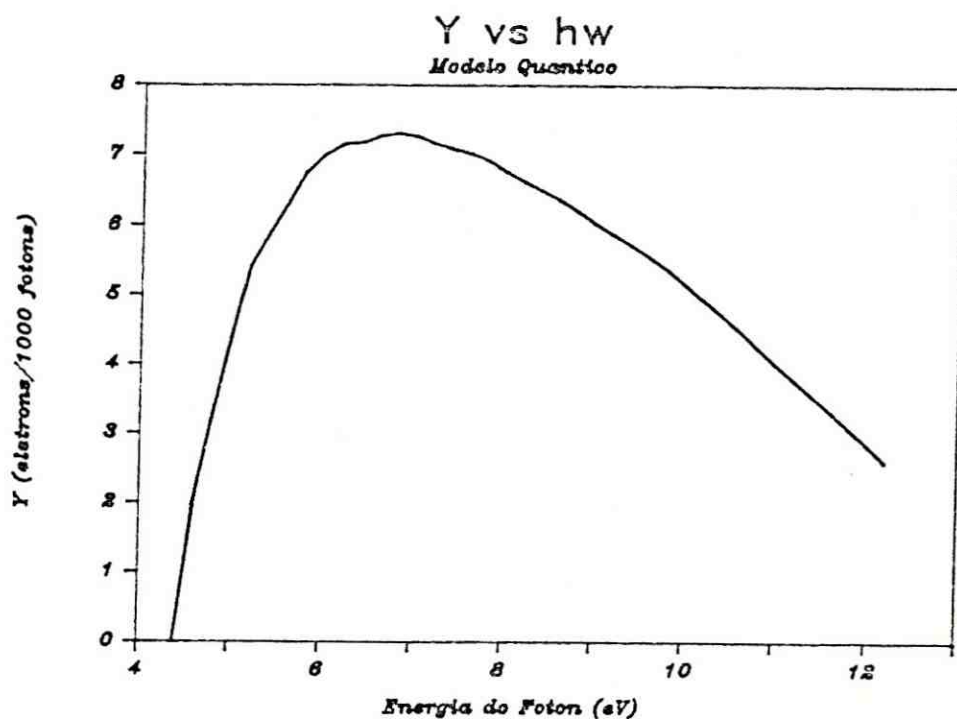


Figura 3.2: Y vs $\hbar\omega$ usando o modelo quântico (eq.3.19). Como parâmetros, usamos: $R = 50\text{\AA}$, $E_F = 5.5\text{eV}$, $W = 4.4\text{eV}$, $A(k_f) = 1$, $k_{inf} = k_\phi$.

Na figura 3.3 mostram-se resultados experimentais (pontos) de Y vs $\hbar\omega$. Nesse gráfico a linha cheia é um ajuste usando o modelo de três passos.

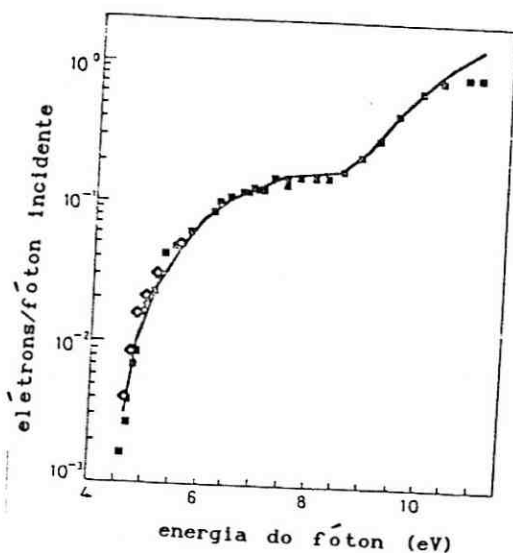


Figura 3.3: Gráfico experimental (pontos) e teórico usando o modelo de 3 passos (linha) de Y vs $\hbar\omega$ para partículas de prata com 50\AA de raio. A escala de Y é logarítmica. (ref.4)

No caso particular da prata, o valor absoluto de Y obtido teoricamente com o modelo de 3 passos é cerca de 40 vezes menor do que o experimental; a curva teórica foi renormalizada de modo a coincidir em $\hbar\omega = 7$ eV com os dados experimentais. A forma da curva entretanto fita bem os dados experimentais. A estrutura da curva em torno de 8 eV se deve à contribuição da banda d da prata a partir desse ponto.

É bom ressaltar que, entre os metais estudados, a prata tem um comportamento anômalo no sentido que a eficiência de fotoemissão a

partir de uma superfície plana parece ser duas ordens de grandeza menor do que a de clusters mesoscópicos. Isso ainda permanece inexplicado.

Para comparação repetimos, na figura 3.4, o gráfico teórico de Y vs $h\omega$ dado por (3.19) usando-se agora a escala logarítmica para Y .

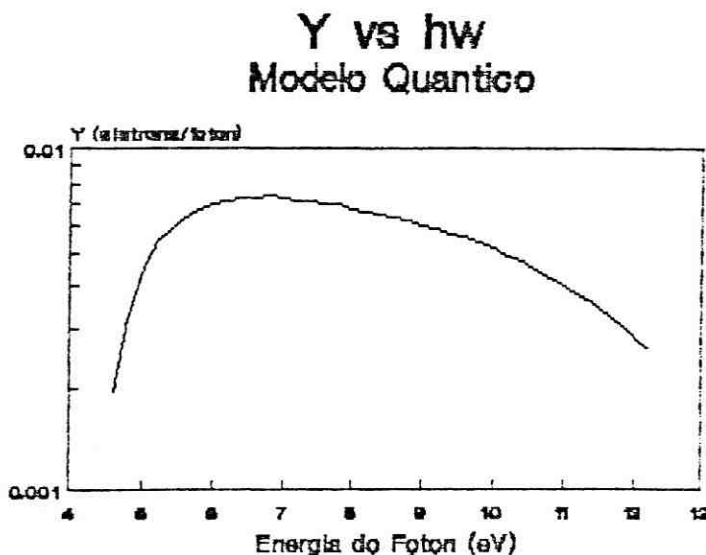


Figura 3.4: Gráfico de Y vs $h\omega$ usando o modelo quântico com os mesmos parâmetros da fig. 3.2, usando escala logarítmica para Y .

Comparando os gráficos 3.3 e 3.4 nota-se que o modelo quântico é válido apenas para energias de fóton próximas ao limiar de fotoemissão ($h\omega < 6$ eV). O valor absoluto de Y neste intervalo é cerca de sete vezes menor do que o obtido experimentalmente. Acima de $h\omega = 8.4$ eV a banda d da prata começa a contribuir para a fotoemissão e o modelo aqui considerado não leva isso em conta.

Próximo do limiar de fotoemissão, o intervalo de integração de (3.19) é da ordem de $\Delta E = \hbar\omega - W$. Com efeito:

$$\begin{aligned} \sqrt{k_{\omega}^2 + k_F^2} - k_{\phi} &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \left(\sqrt{\hbar\omega + E_F} - \sqrt{\phi} \right) = \\ &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{\hbar\omega - (\phi - E_F)}{\sqrt{\hbar\omega + E_F} + \sqrt{\phi}} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 \phi}} \Delta E \left[\sqrt{1 + \Delta E/\phi} + 1 \right]^{-1} = \\ &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 \phi}} \Delta E \left[2 + \Delta E/2\phi \right]^{-1} \cong \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 \phi}} \frac{\Delta E}{2} \left(1 - \Delta E/4\phi \right) \end{aligned}$$

ou seja:

$$\sqrt{k_{\omega}^2 + k_F^2} - k_{\phi} = \frac{k_{\phi}}{2} \frac{\Delta E}{\phi} + O(\Delta E^2). \quad (3.20)$$

Isso significa que, até a ordem de $\Delta E/\phi$, pode se desprezar no integrando de (3.19) o que for da ordem de ΔE . Assim, expandindo a função G em (3.19) em série de Taylor, em torno de $k_f = k_{\phi}$, ficamos apenas com o primeiro termo constante, em que $k_f = k_{\phi}$:

$$Y(\hbar\omega, R) = \frac{16e^2 R^2}{\omega c m \pi} |A(k_{\phi})|^2 [G(RQ^-) - G(RQ^+)] \cdot \int_{k_{\phi}}^{\sqrt{k_F^2 + k_{\omega}^2}} dk_f \cdot k_f^3 \quad (3.21)$$

onde:

$$Q^{\pm} = k_{\phi} \pm k_F. \quad (3.22)$$

Efetuada a integral:

$$\begin{aligned}
& \int_{k_\phi}^{\sqrt{k_F^2 + k_\omega^2}} dk_f k_f^3 = \left(\frac{k_f^4}{4} \right)_{k_\phi}^{\sqrt{k_F^2 + k_\omega^2}} \\
& = (1/4) [(k_F^2 + k_\omega^2 - k_\phi^2)(k_F^2 + k_\omega^2 + k_\phi^2)] \\
& = (1/4)(2m/\hbar^2) \Delta E (\Delta E + 2k_\phi) \\
& \cong (m/\hbar^2) \cdot k_\phi^2 \Delta E
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Substituindo este resultado em (3.21), obtemos:

$$Y(\hbar\omega, R) = \frac{16e^2}{3\pi\hbar} \frac{R^2}{\hbar\omega} |A(k_\phi)|^2 \Delta E k_\phi^2 [G(RQ^-) - G(RQ^+)] \tag{3.24}$$

que usamos no capítulo 2 para comparação com os dados experimentais. Mostra-se no apêndice E que a constante $A(k_\phi) \cong 1$.

No modelo de três passos o processo de fotemissão se divide em três etapas: absorção da luz, excitação do elétron a um estado acima do vácuo e emissão do elétron levando em conta as possíveis colisões com fônons e outros elétrons (apêndice C). Destas, as duas primeiras são consideradas no modelo quântico (eq. 3.1), sendo que na segunda etapa só se consideram elétrons da banda s do metal, o que restringe o uso de nosso modelo a energias de fóton inferiores ao limite de alcance de elétrons da banda d . A terceira etapa do modelo de três passos seria levada em conta se a Hamiltoniana do modelo quântico contivesse termos de interação elétron-fônon e

elétron-elétron. Porém, isso torna inviável o cálculo analítico da seção de choque. No entanto o erro em não se considerar a terceira etapa é pequeno próximo ao limiar de fotoemissão. Com efeito, como é discutido no apêndice C, o caminho médio livre inelástico é dado por:

$$f_p = a. (\hbar\omega)^b$$

onde,

$$a = 760 \text{ e } b = -1.71 \quad \text{para a prata,}$$

$$a = 2630 \text{ e } b = -1.09 \quad \text{para o ouro.}$$

Logo, próximo ao limiar de fotoemissão ($\hbar\omega = 5 \text{ eV}$), $f_p = 48 \text{ \AA}$ para a prata e $f_p = 455 \text{ \AA}$ para o ouro. Ou seja, f_p do elétron é da ordem do raio das partículas estudadas, tornando baixa a probabilidade do fotoelétron sofrer colisões durante sua saída da partícula.

4. SINOPSE E CONCLUSÕES

Partículas de tamanho mesoscópico têm um papel importante numa variedade de problemas de grande relevância que abrangem áreas de meteorologia e poluição ambiental. O estudo de seus efeitos e, muitas vezes, a necessidade de removê-las do ar, requer a sua caracterização. Para isso elas devem ser isoladas e analisadas por meios não destrutivos. Isto é feito através da sua fotoionização e posterior separação através de um campo elétrico. Daqui o interesse do estudo da fotoemissão a partir de partículas mesoscópicas que motivou o tema desta tese.

Propõe-se um modelo quântico extremamente simplificado para a fotoemissão a partir de partículas metálicas. A eficiência quântica Y pode ser calculada analiticamente e os resultados são válidos próximo ao limiar de fotoemissão. Eles prevêm uma eficiência quântica proporcional a $(\hbar\omega - W)$ em contraposição à Lei de Fowler $Y \propto (\hbar\omega - W)^2$ para superfícies planas. Também predizem um comportamento oscilatório de Y em função do raio R da partícula.

São também aqui discutidos alguns resultados experimentais e suas interpretações usando a teoria semiclássica existente.

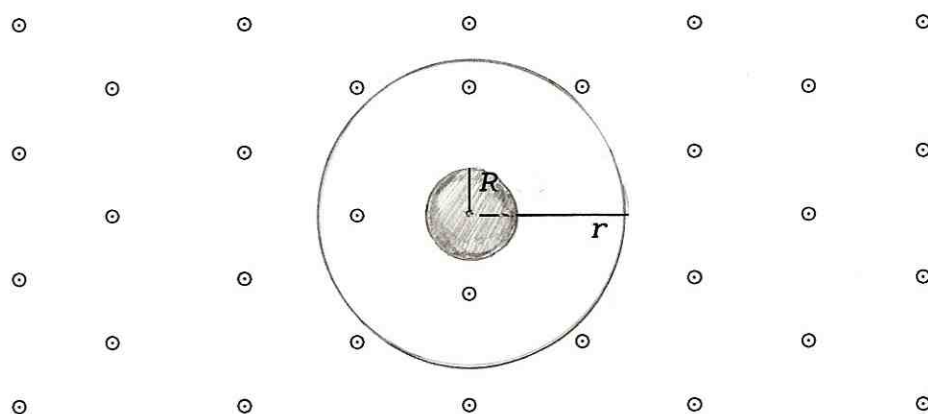
Para finalizar, a experiência adquirida com este trabalho indica que qualquer melhora no modelo deve decorrer de novos fatos experimentais que orientem mudanças específicas.

5. APÊNDICES

APÊNDICE A : ELETRIZAÇÃO POR DIFUSÃO E POR FOTOEMIÇÃO

Na eletrização por difusão as moléculas do gás onde as partículas estão suspensas são ionizadas e difundem em direção às partículas. A eficiência deste processo independe da composição química da partícula ou das particularidades da sua superfície, depende apenas de suas dimensões.²

Para descrever este processo considere as partículas como esferas de raio R no centro de uma esfera imaginária de raio r (figura A.1).



○ ==> íons do gás

Figura A.1. Moléculas carregadas do gás difundindo em direção a uma partícula de raio R . A esfera imaginária de raio r é para auxiliar os cálculos.

No estado estacionário, o fluxo de de íons através da superfície da esfera de raio r é dado por:²

$$i = 4\pi r^2 \left(D \frac{dn}{dr} + b \cdot n(r) \cdot \frac{dU}{dr} \right) = \text{const} \quad (\text{A.1})$$

onde n é o número de íons por unidade de volume, D a constante de difusão, b a mobilidade dos íons e dU/dr é o campo elétrico gerado pela partícula carregada. Considerando as partículas inicialmente descarregadas, $dU/dr = 0$ e (A.1) fica:

$$\frac{dn}{dr} = \text{const}/4\pi r^2 D. \quad (\text{A.2})$$

Integrando:

$$n(r) = - \text{const}/4\pi r D + n(\infty) \quad (\text{A.3})$$

onde $n(\infty)$ é a concentração de íons longe da partícula.

O fluxo de íons na superfície da partícula é dado por:

$$i = \left[4\pi r^2 D \frac{dn}{dr} \right]_{r=R} \cdot \quad (\text{A.4})$$

Eliminando a constante das equações (A.2) e (A.3) e usando (A.4):

$$i = 4\pi R D \cdot [n(\infty) - n(R)]. \quad (\text{A.5})$$

Este resultado independe das moléculas do gás estarem carregadas eletricamente. Porém se as moléculas estiverem carregadas, elas irão aderir a superfície das partículas, tornando

$n(R) = 0$ e a taxa de carga por difusão fica sendo:

$$i = 4\pi R D n(\infty). \quad (A.6)$$

É bom ressaltar que este resultado vale apenas para primeira ionização.

Segundo (A.6), i decresce com R , o que torna o método da difusão inadequado para separar partículas muito pequenas (com raio menor que 1000 \AA)⁶.

No processo de eletrização por fotoionização as partículas, suspensas em um gás inerte, recebem luz com energia $h\omega$ tal que $W_p < h\omega < W_g$, onde W_p e W_g são as funções trabalho da partícula e do gás, respectivamente; deste modo somente as partículas são ionizadas. Este processo depende das propriedades químicas das partículas e de sua superfície, já que W_p é dependente destas características.

A eficácia deste procedimento depende de que o fotoelétron não difunda de volta para a partícula. As chances de que esta difusão aconteça, de acordo com (A.6), são menores se a partícula for pequena.

Assim, o método da eletrização por fotoemissão é aconselhável para partículas mesoscópicas).

APENDICE B : LEI FOWLER-NORDHEIM

Fowler demonstrou⁹ que a eficiência de fotoemissão Y a partir de superfícies planas metálicas, próximo ao limiar de fotoemissão, é dada por:

$$Y(\hbar\omega) = c.(\hbar\omega - W)^2 \quad (B.1)$$

onde c é uma constante que depende do metal, $\hbar\omega$ a energia do fóton incidente e W a função trabalho do metal.

A fim de deduzir este resultado,^{1,6} considere um elétron inicialmente dentro do metal com vetor de onda \mathbf{k} e que recebe um fóton de energia $\hbar\omega$, sendo ejetado com vetor de onda \mathbf{k}_f :

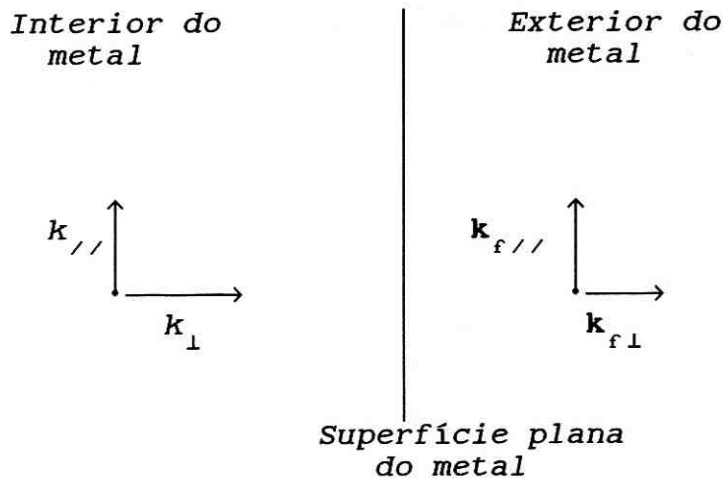


Figura B.1: Modelo para o cálculo da Lei de Fowler

Devido a simetria de translação em planos paralelos à superfície do metal, temos:

$$\mathbf{k}_{//} = \mathbf{k}_{f//} \quad (B.1)$$

e conseqüentemente a "energia paralela" $E_{//} = (\hbar^2/2m) k_{//}^2$ é conservada. Logo, o elétron deve possuir uma "energia perpendicular" suficiente para poder ser emitido, ou seja:

$$(\hbar^2/2m)k_{\perp}^2 > E_F + W - \hbar\omega \quad (B.2)$$

Consideramos agora temperaturas baixas, de modo que a máxima energia inicial do elétron seja a de Fermi, E_F :

$$(\hbar^2/2m)(k_{//}^2 + k_{\perp}^2) \leq E_F \quad (B.3)$$

A fotoemissão $Y(\hbar\omega)$ é proporcional ao número total de estados iniciais e finais do elétron, satisfazendo (B.2) e (B.3). Tomando $\hbar/2m = 1$:

$$Y(\hbar\omega) \propto \int_{(W+E_F-\hbar\omega)^{1/2}}^{E_F^{1/2}} dk_{\perp} \int_0^{(E_F-k_{\perp}^2)^{1/2}} k_{//} dk_{//} . \quad (B.4)$$

Intergrando (B.4) e levando em conta que próximo ao limiar de fotoemissão $\hbar\omega - W \ll W + E_F$ chegamos a Lei de Fowler:

$$Y(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - W)^2 \quad (B.5)$$

APÊNDICE C : MODELO DE TRÊS PASSOS

Trata-se de um modelo semiclassico no qual a fotoemissão é calculada^{4, 5, 16} como um processo de três etapas independentes, a saber:

- 1) *Absorção da luz pela partículas;*
- 2) *Excitação do elétron a um estado acima do nível de vácuo;*
- 3) *Emissão do elétron .*

A eficiência de fotoemissão Y (número de elétrons emitidos por fóton incidente) é então proporcional ao produto das probabilidades de cada uma das etapas independentes:

$$Y \propto P_{\text{tot}} = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \quad (C.1)$$

- 1) *Absorção da luz :*

Consideramos classicamente a absorção da luz por partículas metálicas esféricas. A profundidade de penetração p_d da luz é dada por¹¹:

$$p_d = \sqrt{\frac{\lambda}{c \cdot \pi \cdot \sigma \cdot \mu}} \quad (C.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz, σ a condutividade do material, c a velocidade da luz no vácuo e μ a sua permissividade magnética. Para metais de alta condutividade como a prata, e luz ultra-violeta, p_d é da ordem do diâmetro das partículas estudadas

aqui (da ordem de 100 Å).

Ao longo de sua trajetória a luz é absorvida pela partícula e diminui de intensidade I segundo a relação abaixo⁵:

$$\frac{dI}{dz} \propto (\varepsilon' / \lambda) \cdot \exp(-4\pi\varepsilon' z / \lambda) \quad (C.3)$$

onde z é a distância a partir da superfície da partícula e ε' é a parte imaginária do índice de refração.

Logo, podemos considerar dI proporcional a P_1 num dado intervalo dz .

2) Excitação do elétron a um estado acima do nível de vácuo:

Como na Lei de Fowler, nesta etapa o modelo supõe a conservação do momento paralelo a superfície da partícula. Então o número total de estados permitidos é proporcional a:

$$\frac{E_F^{1/2}}{(W + E_F - \hbar\omega)^{1/2}} \int dk_{\perp} \quad \frac{(E_F - k_{\perp}^2)^{1/2}}{0} \int k_{//} dk_{//} \quad (C.4)$$

Por sua vez, a probabilidade P_2 é proporcional a esta quantidade. Integrando:

$$P_2 \propto (1/3) E_F^{3/2} - (1/2) E_F (W + E_F - \hbar\omega)^{1/2} + (1/6) (W + E_F - \hbar\omega)^{3/2}$$

3) Emissão do elétron:

Nesta etapa levamos em consideração o espalhamento inelástico sofrido pelo elétron ao percorrer o caminho de saída após ter sido excitado pela luz.

Considere a figura C.1. Um elétron no ponto P é excitado pela luz, percorrendo no interior da partícula uma distância média f_p (caminho médio livre inelástico). Este elétron sairá da partícula somente se sua direção estiver contida dentro do ângulo sólido α_c . A probabilidade P_3 de saída do elétron é então proporcional à razão entre o ângulo sólido α_c , que permite a saída do elétron percorrendo f_p , e a esfera toda:

$$P_3 \propto \alpha_c / \alpha_{\text{tot}}$$

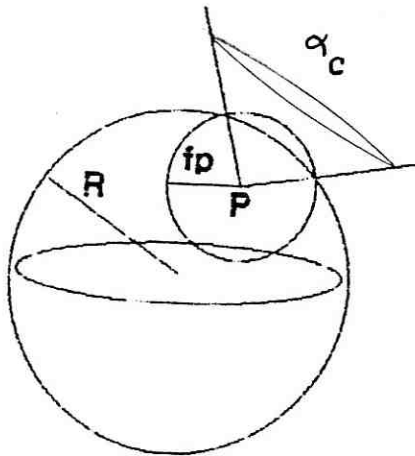


Figura C.1: Esquema de uma partícula de raio R onde um fóton é absorvido e um elétron emitido a partir do ponto P (Ref. 5).

O caminho médio livre inelástico f_p (em *Ångstrons*) é obtido experimentalmente e pode ser fitado pela expressão¹⁰ :

$$f_p = a(\hbar\omega)^b \quad (C.5)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton em *elétron-Volts*, a e b são parâmetros de ajuste cujos valores para prata são $a = 760$, $b = -1.71$, e para o ouro são $a = 2630$, $b = -1.09$.

Considerando os resultados acima, calculamos a eficiência de fotoemissão *diferencial* como:

$$Y_d(R, z, \hbar\omega) \propto (\epsilon'/\lambda) \exp(-4\pi\epsilon'z/\lambda) \cdot P_2 \cdot P_3$$

para uma dada partícula de raio R , que recebe um fóton de energia $\hbar\omega$ numa posição entre z e $z + dz$ em seu interior.

Para se obter a expressão da fotoemissão total $Y(R, \hbar\omega)$ integra-se a expressão acima na variável z .

Um tratamento mais rigoroso é obtido considerando a interdependência entre a segunda e terceira etapa, reduzindo o modelo de três passos ao *modelo de dois passos* (ref. 5).

A figura C.2 mostra os resultados do modelo para o ouro e prata, sendo os pontos dados experimentais. No caso do ouro, os resultados dos modelos de dois e três passos não apresentam diferença significativa, sendo ambos representados por uma linha cheia. No gráfico da prata, a linha pontilhada é calculada através do modelo de três passos, enquanto que a cheia é obtida através do modelo de dois passos.

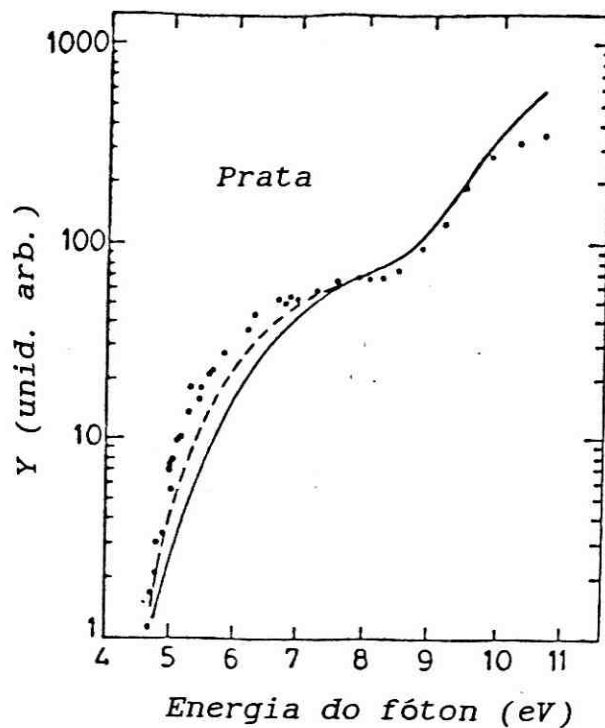
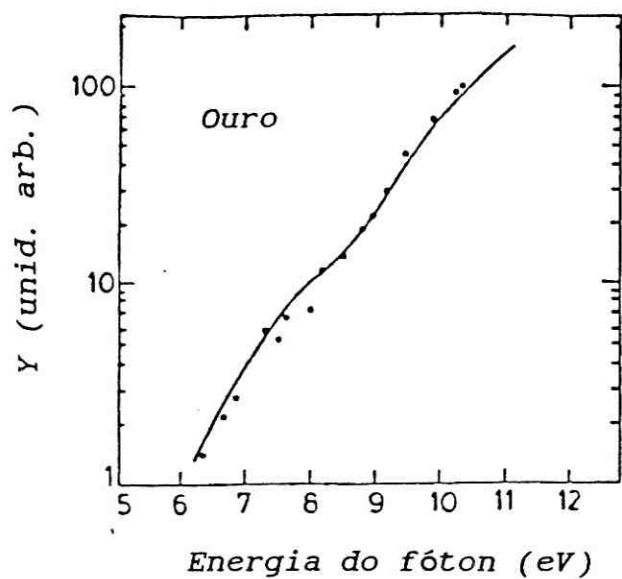


Figura C.2: Gráfico de Y vs $\hbar\omega$ para partículas de ouro e de prata com 50 Å de raio. A escala de Y é logarítmica. Os pontos são dados experimentais e as linhas cheias e pontilhada os resultados teóricos (Ref. 5).

Note que em torno de $\hbar\omega = 8\text{eV}$ há uma estrutura devida a contribuição da banda d do material, que é levada em conta no segundo passo deste modelo.

APÊNDICE D : ELEMENTOS DE MECÂNICA QUÂNTICA RELATIVOS A FOTOEMIÇÃO

O problema da fotoemissão é tratado^{12, 13, 14, 15} quanticamente como a transição a partir de um estado inicial $|\psi_i\rangle$ a um estado final $|\psi_f\rangle$. Os estados inicial e final são regidos pela hamiltoniana não perturbada H_0 :

$$H_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (D.1)$$

Durante um tempo τ o sistema é perturbado por $V(t)$ (radiação), sofrendo a transição. Seja $|\Psi\rangle$ o estado do sistema em qualquer instante. Escrevemos a equação de Schrödinger:

$$i\hbar \partial |\Psi\rangle / \partial t = H |\Psi\rangle \quad (D.2)$$

onde $H = H_0 + V(t)$ é a Hamiltoniana perturbada.

Definimos o auto-estado e o operador na representação das interações:

$$|\Psi\rangle_I = \exp(iH_0 t/\hbar) |\Psi\rangle \quad (D.3a)$$

$$V_I = \exp(iH_0 t/\hbar) V \exp(-iH_0 t/\hbar). \quad (D.3b)$$

Derivando (D.3a) com respeito ao tempo e usando (D.2), chegamos a equação de Schrödinger na representação das interações, a qual não contém H_0 .

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle_I}{\partial t} = V_I |\Psi\rangle_I . \quad (D.4)$$

A fim de resolver (D.4) expandimos $|\Psi\rangle_I$ na base $|\psi_n\rangle$:

$$|\Psi\rangle_I = \sum c_n(t) |\psi_n\rangle . \quad (D.5)$$

Escolhemos condições iniciais de modo que $|\Psi(t=0)\rangle_I = |\Psi(t=0)\rangle$ seja igual a $|\psi_1\rangle$, ou seja:

$$c_n(0) = \delta_{ni} . \quad (D.6)$$

Repare ainda que:

$$c_n(t) = \langle \psi_n | \Psi \rangle_I . \quad (D.7)$$

Multiplicando por $\langle \psi_n |$ ambos os lados de (D.4), obtemos:

$$i\hbar \frac{\partial \langle \psi_n | \Psi \rangle_I}{\partial t} = \sum_m \langle \psi_n | V_I | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \Psi \rangle_I . \quad (D.8)$$

Voltando agora a representação de Schrödinger com o uso de (D.3) e levando em conta (D.7) e (D.1), ficamos com:

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = \sum_m \langle \psi_n | V(t) | \psi_m \rangle \cdot \exp(i\omega_{nm} t) \cdot c_m(t) \quad (D.9)$$

onde:

$$\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar \quad (D.10a)$$

e

$$\langle \psi_n | V(t) | \psi_m \rangle = \int \psi_n^* V(t) \psi_m dE . \quad (D.10b)$$

Se os elementos de matriz (D.10b) forem pequenos e o período τ de duração da perturbação for muito longo de modo que os coeficientes $c_n(\tau)$ não difiram muito dos valores iniciais $c_n(0)$, podemos resolver (D.9) pelo método das aproximações sucessivas.

Em primeira aproximação, podemos substituir $c_m(t)$ pelo valor inicial δ_{mi} dado por (D.6), ficando assim com:

$$i\hbar \frac{dc_n^1(t)}{dt} = \langle \psi_n | V(t) | \psi_i \rangle \exp(i\omega_{ni}t) . \quad (D.11)$$

Integrando, obtemos:

$$c_n^1(\tau) = (-i/\hbar) \cdot \int_0^\tau \langle \psi_n | V(t) | \psi_i \rangle \exp(i\omega_{ni}t) dt . \quad (D.12)$$

Resolvendo a equação (D.9) obtemos os coeficientes de (D.5) e usando (D.3) e (D.1) obtemos $|\Psi\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \sum c_n(t) |\psi_n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) . \quad (D.13)$$

Após o tempo $t = \tau$ o estado final $|\Psi_f\rangle$ do sistema é:

$$|\Psi_f\rangle = \sum c_{ni}(\tau) |\psi_n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) . \quad (D.14)$$

A probabilidade do estado final do sistema ser um dos $|\psi_n\rangle$ é dada por:

$$W_{i \rightarrow n}(\tau) = |c_{ni}(\tau)|^2 \quad (D.15)$$

ou:

$$W_{i \rightarrow n} = (1/\hbar^2) \left| \int_0^T \langle \psi_n | V(t) | \psi_i \rangle \exp(i\omega_{ni}t) dt \right|^2. \quad (D.16)$$

No nosso caso, temos elétrons perturbados pela luz, e a Hamiltoniana é a seguinte:

$$H = \mathbf{p}^2/2m + e\phi(\mathbf{x}) - (e/mc)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + (e^2/2mc^2)\mathbf{A}^2. \quad (D.17)$$

Os dois primeiros termos formam H_0 enquanto que os dois últimos são a perturbação $V(t)$. Se consideramos a perturbação pequena podemos omitir o termo em \mathbf{A}^2 , ficando com:

$$V(t) = -(e/mc)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (D.18)$$

Especificamente trabalharemos com ondas planas monocromáticas, de modo que:

$$\mathbf{A} = 2A_0 \hat{\mathbf{e}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) \quad (D.19)$$

com:

$$\mathbf{k} = (\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \quad (D.20)$$

ou:

$$\mathbf{A} = A_0 \hat{\mathbf{e}} \cdot [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t) + \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + i\omega t)] \quad (D.21)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda e $\hat{\mathbf{e}}$ a direção da polarização (perpendicular a $\hat{\mathbf{n}}$);

E a perturbação fica:

$$V(t) = -(e/mc) A_0 \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t) + \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + i\omega t)]. \quad (D.22)$$

Substituindo (D.22) em (D.16) obteremos:

$$W_{i \rightarrow n} = 2|A_0|^2 (e/mc\hbar)^2 |\langle \psi_n | \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2 F(E_n - E_i - \hbar\omega)$$

onde:

$$F(x) = \frac{1 - \cos(x\tau/\hbar)}{(x/\hbar)^2} \quad (D.23)$$

Se τ for grande comparado com $\hbar/(E_n - E_i)$, vale a seguinte aproximação:

$$F(x) = \pi \cdot \tau \cdot \hbar \cdot \delta(x). \quad (D.24)$$

E a probabilidade de transição fica:

$$W_{i \rightarrow n} = (2\pi/\hbar)(e \cdot mc)^2 |A_0|^2 \tau |\langle \psi_n | \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega). \quad (D.25)$$

O significado físico da delta na expressão acima é que um elétron somente será emitido se a energia absorvida pelo átomo ($E_n - E_i$) for igual a energia $\hbar\omega$ cedida pela luz.

Em geral temos no experimento um fluxo de fótons atingindo o átomo, logo, temos de calcular a seção de choque do problema, que é:

$$\frac{(\text{energia/unidade de tempo}) \text{ absorvida pelo átomo } (i \rightarrow n)}{\text{fluxo de energia eletromagnética}} \quad .$$

O numerador desta expressão é a energia absorvida $\hbar\omega$ vezes a probabilidade $W_{i \rightarrow n}$, dividida pelo tempo τ .

Do eletromagnetismo clássico, o fluxo de energia eletromagnética é dada, em unidades gaussianas, por:

$$cU = (1/2\pi)(\omega^2/c)|A_0|^2 .$$

Finalmente, obtemos a expressão da seção de choque:

$$\sigma_{\text{abs}} =$$

$$\frac{4\pi^2\hbar}{m^2\omega} \frac{e^2}{\hbar c} |\langle \varphi_n | \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) . \quad (D.26)$$

Podemos expandir a exponencial acima:

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \dots$$

Se o comprimento de onda da radiação for bem maior que o raio da partícula¹³ podemos considerar $\exp(ikx) \cong 1$. Assim a seção de choque (D.26) fica:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2\hbar}{m^2\omega} \frac{e^2}{\hbar c} |\langle \varphi_n | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) . \quad (D.27)$$

APÊNDICE E : PROBABILIDADE RELATIVA DE ENCONTRAR O ELÉTRON DENTRO DO POÇO DE POTENCIAL

Considere o caso de um elétron com energia $\epsilon > 0$ sujeito a um poço de potencial unidimensional do tipo:

$$V = -V_0 \operatorname{sech}^2(ax). \quad (E.1)$$

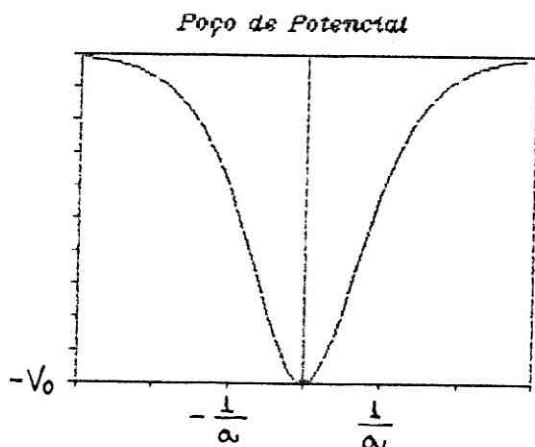


Figura E.1: Poço de potencial unidimensional do tipo $V = -V_0 \operatorname{sech}^2(ax)$. A largura do poço é de $2/a$ e sua profundidade V_0 .

A equação de Schödinger para um elétron sujeito a este poço de potencial é a seguinte¹⁹:

$$(-\hbar^2/2m) \frac{d^2\psi}{dx^2} - V_0 \operatorname{sech}^2(ax) \psi = \epsilon \psi \quad (E.2)$$

Considerando caso particular em que:

$$2\hbar^2 a^2 / 2m = V_0$$

a equação (E.2) fica:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - 2a^2 \operatorname{sech}^2(ax) \psi = \varepsilon \frac{2m}{\hbar^2} \psi \quad (E.3)$$

cuja solução é:

$$\psi(x) = \frac{-ik + a \tanh(ax)}{\sqrt{a^2 + k^2}} e^{ikx} \quad (E.4a)$$

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (E.4b)$$

como pode-se verificar por substituição em (E.2).

A densidade de probabilidade do elétron é:

$$|\psi(x)|^2 = 1 - \frac{a^2}{a^2 + k^2} \operatorname{sech}^2(ax) \quad (E.5)$$

donde concluímos que fora do poço, ou seja $x > 1/a$, a densidade de probabilidade é praticamente 1, enquanto que dentro do poço a densidade de probabilidade vale, em média:

$$|\psi(x)|_{\text{média}}^2 = 1 - \frac{a^2}{a^2 + k^2} \cdot a/2 \int_{-1/a}^{1/a} \operatorname{sech}^2(ax) dx = 1 - \frac{0,762 a^2}{a^2 + k^2}$$

ou seja:

$$1 > |\psi(x)|_{\text{média}}^2 > 0,238.$$

Assim, a densidade de probabilidade do elétron dentro do poço é menor que fora. Isso parece razoável já que dentro do poço $\psi(x)$ possui um maior número de nós do que fora. Tendo em vista esta interpretação, supomos que o resultado obtido também seja válido para o caso tridimensional estudado no capítulo 3.

APÊNDICE F : ERRO NA APROXIMAÇÃO DE CONSIDERAR $\psi_1 = 0$ FORA DO POÇO DE POTENCIAL

A função de onda aproximada correspondente a um nível de energia $E_1 \leq E_F$ para o poço de potencial estudado no capítulo 3 deveria ser a seguinte:

$$\psi_1' = \begin{cases} \psi_{\text{dentro}} \cong (1/\sqrt{V}) \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}) & \text{para } |\mathbf{x}| < R \\ \psi_{\text{fora}} \cong (1/\sqrt{V}) \exp(-\vec{\rho} \cdot \mathbf{x}) & \text{para } |\mathbf{x}| > R \end{cases} \quad (F.1)$$

onde:

$$k_1 = \sqrt{2mE_1}/\hbar \quad (F.2a)$$

$$\rho = \sqrt{2m(\phi - E_1)}/\hbar \quad (F.2b)$$

e V é o volume da partícula.

Com essa modificação o elemento de matriz

$$I = \int_V d^3\mathbf{x} \psi_1^* \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \psi_f \quad (F.3)$$

usado no capítulo 3, sofre um pequeno acréscimo de

$$\delta I = \int_{\Delta V} d^3\mathbf{x} \psi_{\text{fora}}^* \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \psi_f \cong \int_{\Delta V} d^3\mathbf{x} \psi_1^* \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \psi_f \quad (F.4)$$

onde ΔV é a extensão da função de onda fora do poço de potencial.

De acordo com o teorema do valor médio

$$I = V \overline{(\psi_1^* \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \psi_f)} \quad (F.5)$$

e

$$\delta I \cong \overline{\Delta V (\psi_i^* \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} \psi_f)} \quad (F.6)$$

onde as barras indicam o valor médio das expressões.

O erro que cometemos ao acrescentarmos δI à I é o seguinte:

$$\frac{\delta I}{I} \cong \frac{\Delta V}{V} = \frac{4\pi\Delta R}{(4/3)\pi R^3} \quad (F.7)$$

onde

$$\Delta R = 1/\rho. \quad (F.8)$$

Considerando $E_i = E_f = 4,4 \text{ eV}$, $\phi = 5,5 \text{ eV}$ e $R = 50 \text{ \AA}$, podemos estimar esse erro:

$$\frac{\delta I}{I} \cong 6\%$$

APÊNDICE G : SOMA SOBRE ESTADOS DOS ELÉTRONS

Consideramos ondas planas do tipo $\psi(\mathbf{x}) = N \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$ dentro de uma caixa cúbica de lado L . As condições de contorno do problema impõe que:

$$\psi(\mathbf{0}) = \psi(\mathbf{L})$$

onde: $\mathbf{0} = (0,0,0)$ e $\mathbf{L} = (L,L,L)$. Ou, seja:

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}) = 1$$

ou ainda:

$$k_x = 2\pi n_x / L \quad ; \quad k_y = 2\pi n_y / L \quad ; \quad k_z = 2\pi n_z / L$$

onde n_x , n_y e n_z são números inteiros.

Cada trio (k_x, k_y, k_z) representa dois estados (devido ao spin $1/2$ do elétron) e um ponto no espaço dos k 's. O número de estados contido em um volume $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ desse espaço é dado por:

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = 2(L/2\pi)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = 2(\text{Volume}/8\pi^3) \cdot \Delta^3 k$$

Concluimos então que a substituição do somatório sobre os estados por uma integral em k deve ser feita seguindo a regra:

$$\sum \longrightarrow 2 \text{Volume}/(2\pi)^3 \int d^3 k$$

APÊNDICE H : SISTEMA DE UNIDADES E CONSTANTES FÍSICAS

No capítulo 3 utilizamos o seguinte sistema de unidades:

Comprimento ————— *ângstron* (\AA)

Energia ————— *elétron-Volt* (*eV*)

Tempo ————— *segundo* (*s*)

e nas equações do eletromagnetismo usou-se o sistema gaussiano de unidades.

Nestas unidades, as constantes físicas utilizadas possuem os seguintes valores numéricos:

Constante de Planck/2 π ————— $\hbar = 0,6582 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

Massa de repouso do elétron ————— $m = 5,67 \times 10^{-32} \text{ eV} \cdot \text{s}^2 \text{\AA}^{-2}$

Velocidade da luz no vácuo ————— $c = 2,998 \times 10^{18} \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$

Carga do elétron ————— $e = 3,79 (\text{\AA} \cdot \text{eV})^{1/2}$

5.REFERÊNCIAS

- [1] U. Müller, H. Burtscher and A. Schmitdt-Ott - Z. Phys. B - condensed Matter 73, 103 (1988)
- [2] H. C. Siegmann , H. Burtscher - Photoemission and Absorption Spectroscopy of Solids and Interfaces with Synchrotron Radiation, 1990 CVIII Corso, Soc. Italiana de Fisicca - Bologna - Italy, pg. 355.
- [3] T. P. Martin, T. Bermann, H. Göhlich, T. Lange - Z. Phys. D 19, 25 (1989)
- [4] U. Müller, H. Burtscher and A. Schmitdt-Ott - Phis. Rev. B, 38, 7814 (1988)
- [5] G. Faraci, A. R. Pennisi, and V. Privitera; H. Burtscher and A. Schmitdt-Ott - Phis. Rev. B, 37, 10542 (1988)
- [6] W. A. Hoppel - Eletrical Processes in Atmosferes (1977)
- [7] H. Burtsher, A. Schmitdt-Ott , H. C. Siegmann - Z. Phys. B - Cond. Matt. 56, 197 (1984)
- [8] D. M. Wood - Phys. Rev. Lett. 46, 749 (1981)
- [9] R. H. Fowler - Phis. Rev. 38, 45 (1931)
- [10] C. Brundle - Surf. Sci. 48, 99 (1975)
- [11] G. R. Fowles - Introduction to Modern Optics - Holt, Rinehart, and Wilson, inc. (1968) pg. 160
- [12] A. S. Davidov - Quantum Mechanics - Pergamon Press (1965)
- [13] J. J. Sakurai - Modern Quantum Mechanics - Addison-Wesley (1985)
- [14] J. D. Jackson - Classical Eletrodynamics - John Wiley and Sons, Inc. (1962)

[15] A. Messiah - Quantum Mechanics Vol. 1 - John Wiley and Sons, inc. - (1970)

[16] M. Cardona & Lei - Topics in Applied Physics Vol 26 - Springer-Verlag - (1978)

[17] É. L. Nagaev - Sov. Phys. Usp. 35 (9) pag. 747 (1992)

[18] J. Postendörfer, A. Hessin, H. G. Scheibel - J. Aerosol Sci. 14, 276 (1983).

[19] L. Landau e E. Lifshitz - Mecânica quântica, Teoria não relativista - pg. 95 - Ed. Mir - 1985.

“Fotoemissão desde Partículas Metálicas Mesoscópicas”

Moisés André Nisenbaum

Tese apresentada no Centro Brasileiro de
Pesquisas Físicas, fazendo parte da Banca
examinadora os seguintes Professores:

Jorge Silvio Helman – Presidente/CBPF

Edgardo Salomon Cheb Terrab – UERJ

Ximenes Alexandrino da Silva – CBPF

Suplente: Susana Isabel Zanette de Caride – CBPF