

UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Física

Tese de Doutorado

PERDA DE ENERGIA E POTENCIAIS DE  
ESPALHAMENTO PARA O FREAMENTO DE  
PRÓTONS E DÍMEROS

*ENERGY LOSS AND SCATTERING  
POTENTIALS FOR STOPPING OF  
PROTONS AND DIMERS*

Flávio Matias da Silva

Porto Alegre - RS

2018

Flávio Matias da Silva

**Perda de Energia e Potenciais de Espalhamento  
para o Freamento de Prótons e Dímeros<sup>1</sup>**

*Energy loss and scattering potentials for  
stopping of protons and dimers*

Tese realizada sob orientação dos Profs. Dr. Pedro Luis Grande e Dr. Raul Carlos Fadanelli Filho, e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

**Porto Alegre - RS**

2018

---

<sup>1</sup>Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*Este trabalho é dedicado a minha esposa, Kássia Matias,  
ao meu filho, Murilo Henrique Matias, e aos meus pais,  
João Ferreira e Iracilda Matias.*

# Agradecimentos

- Acima de tudo, em Nome de Jesus Cristo, agradeço a Deus.
- Agradeço a todos os meus familiares e amigos pelo enorme incentivo moral e até mesmo financeiro.
- Agradeço aos meus orientadores, Dr. Pedro Luis Grande e Dr. Raul Carlos Fadanelli Filho pela excelente orientação que tive e por terem me proporcionado a realização de estudos tão inovadores e promissores para a Ciência.
- Agradeço ao Dr. Ricardo Díez Muiño pela excelente colaboração e supervisão durante a minha estadia no *Centro de Física de Materiales (CFM)* da *Universidad del País Vasco (UPV)*, em *Donostia-Sán Sebastián*, Espanha. A estadia de um ano em *Donostia* foi custeada pelo centro de pesquisas científicas *Donostia International Physics Center (DIPC)*, de onde o Dr. Ricardo permanece como diretor.
- Agradeço a Natalia E. Koval (hoje Doutora em Ciências, mas na época era orientanda do Dr. Ricardo Díez Muiño no CFM) pelo enorme esforço em me ajudar no entendimento da TD-DFT, bem como na execução desse código.
- Agradeço toda a equipe da *Talent House* pela excelente hatitação. A *Talent House* é um edifício pertencente ao fomento de *Donostia* e é destinada aos pesquisadores que permanecem no CFM ou no DIPC por até um ano.
- Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento deste trabalho.

# Resumo

A partir de uma abordagem teórica e experimental, a perda de energia ou a força de freamento de íons individuais e dímeros atravessando um gás de elétrons livres (teoricamente) e um meio sólido (experimentalmente) é investigada cuidadosamente neste trabalho. Do ponto de vista teórico, a descrição da interação de íons com um gás de elétrons é feita em termos do potencial de espalhamento elétron-íon. Os resultados mostram diferentes soluções para os potenciais auto-consistentes em baixas energias dos projéteis, as quais são relacionadas a diferentes graus de excitação da nuvem eletrônica em torno do projétil. Uma interpolação dinâmica do potencial de espalhamento  $V(r)$  é proposta e usada para calcular a força de freamento. Esses resultados estão em bom acordo com os cálculos de *benchmark* da TD-DFT, bem como com os dados experimentais. Experimentalmente, focamos nosso estudo na técnica de espalhamento de íon de energia média (MEIS) para a obtenção da perda de energia de íons de  $H^+$  e  $HeH^+$  em  $Al_2O_3$ . O objetivo dessa investigação é melhorar nosso entendimento do efeito de vizinhança negativo e positivo observado na perda de energia de íons moleculares. Em baixas energias, esse efeito de vizinhança é caracterizado por uma interferência negativa que é responsável pela menor perda de energia dos fragmentos dos íons moleculares quando comparada ao caso onde os fragmentos estão longe um do outro. Em altas energias o efeito se inverte. Motivados por uma descrição mais acurada desses efeitos, um novo modelo não linear foi desenvolvido através da generalização do modelo da abordagem da densidade induzida (IDA) para a interação de íons moleculares com um gás de elétrons livres, nomeadamente como IDA-Mol. Para o potencial de espalhamento dos dímeros é proposta uma correção para a carga de polarização em torno do íon  $Z_1$  devido a vizinhança de um íon  $Z_2$ . A análise dos resultados obtidos a partir da IDA-Mol nos permitiu, pela primeira vez, explicar a origem do efeito de vizinhança negativo (baixas energias) e positivo (altas energias), bem como a transição abrupta observada entre os efeitos negativos e positivos do efeito de vizinhança na perda de energia.

# Abstract

From a theoretical and experimental approach, the energy loss or the stopping force of individual ions and dimers in a free electrons gas (FEG) (theoretically) and in a solid medium (experimentally) is carefully investigated in this work. From the theoretical point of view, the description of the interaction of ions with an electron gas is made in terms of the electron-ion scattering potential. The results show different solutions for the self-consistent potentials at low energies of the projectiles, which are related to different degrees of excitation of the electronic cloud around the projectile. A dynamic interpolation of the scattering potential  $V(r)$  is proposed and used to calculate the stopping force. These results are in good agreement with TD-DFT benchmark calculations, as well as with the experimental data. Experimentally, we focused our study on the medium energy ion scattering (MEIS) technique to obtain the energy loss of  $H^+$  ions and  $HeH^+$  dimers in  $Al_2O_3$ . The aim of this investigation is to improve our understanding of the negative and positive vicinage effects observed in the energy loss of dimers. At low energies, this vicinage effect is characterized by a negative interference that is responsible for the lower energy loss of the dimer fragments when compared to the case where the fragments are far from each other. At high energies the effect is reversed. Motivated by a more accurate description of these effects, a new nonlinear model was developed through the generalization of the induced density approach (IDA) model for the interaction of dimers with a free electron gas, namely IDA-Mol. For the scattering potential of the dimers a correction is proposed for the polarization charge around the ion  $Z_1$  due to the  $Z_2$  companion. The analysis of the results obtained from the IDA-Mol allowed us, for the first time, to explain the origin of the negative (low energies) and positive (high energies) vicinage effects, as well as the abrupt transition observed between the negative and positive effects of the vicinage effect in the energy loss.

# Resumen en castellano

Desde un abordaje teórico y experimental, la pérdida de energía o la fuerza de frenado de los iones y dímeros individuales en un gas de electrones libres (FEG) (teóricamente) y en un medio sólido (experimentalmente) se investiga cuidadosamente en este trabajo. Desde el punto de vista teórico, la descripción de la interacción de iones con un gas de electrones se hace en términos del potencial de dispersión electron-ion. Los resultados muestran diferentes soluciones para los potenciales autoconsistentes a bajas energías de los proyectiles, que están relacionados con diferentes grados de excitación de la nube electrónica alrededor del proyectil. Se propone una interpolación dinámica del potencial de dispersión  $V(r)$  y se usa para calcular la fuerza de frenado. Estos resultados concuerdan con los cálculos de referencia TD-DFT, así como con los datos experimentales. Experimentalmente, centramos nuestro estudio en la técnica de dispersión de iones de energía media (MEIS) para obtener la pérdida de energía de iones  $H^+$  y dímeros  $HeH^+$  en  $Al_2O_3$ . El objetivo de esta investigación es mejorar nuestra comprensión de los efectos de vecindades negativos y positivos observados en la pérdida de energía de los dímeros. A bajas energías, este efecto de vecindad se caracteriza por una interferencia negativa que es responsable de la menor pérdida de energía de los fragmentos del dímero cuando se compara con el caso en el que los fragmentos están lejos el uno del otro. A altas energías, el efecto se invierte. Motivado por una descripción más precisa de estos efectos, se desarrolló un nuevo modelo no lineal a través de la generalización del modelo de abordaje de densidad inducida (IDA) para la interacción de dímeros con un gas de electrones libres, es decir, IDA-Mol. Para el potencial de dispersión de los dímeros, se propone una corrección para la carga de polarización alrededor del ion  $Z_1$  debido al compañero  $Z_2$ . El análisis de los resultados obtenidos del IDA-Mol nos han permitido, por primera vez, explicar el origen de los efectos de vecindades negativos (bajas energías) y positivos (altas energías), así como la transición abrupta observada entre los efectos negativos y positivos del efecto de vecindad en la pérdida de energía.

# Sumário

Dedicatória	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Resumen	vii
Sumário	viii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentos Teóricos</b>	<b>13</b>
2.1 Formalizando a perda de energia de íons em uma FEG: conceitos teóricos .	13
2.1.1 Uma breve descrição do modelo da abordagem da densidade induzida (IDA) para o cálculo da perda de energia de íons em uma FEG	17
2.1.2 Expressão geral para a perda de energia de íons em uma FEG . . . .	20
<b>3 Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo: aplicação a cálculos de perda de energia de prótons e dímeros em um <i>jellium</i> esférico</b>	<b>22</b>
3.1 Teoria do Funcional de Densidade: fundamentos básicos . . . . .	23



3.1.1	Modelo de <i>Jellium</i> Esférico e Esquema de Kohn-Sham para a DFT	26
3.2	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo	28
3.2.1	Cálculo da força de freamento de íons em um <i>jellium</i> esférico	29
3.2.2	Cálculo da força de freamento de dímeros em um <i>jellium</i> esférico	33
<b>4</b>	<b>Fundamentos Experimentais</b>	<b>37</b>
4.1	Análise da técnica experimental para o espalhamento de íon de energia média	38
4.1.1	Analisador eletrostático de seção toroidal	39
4.1.2	Análise das placas de microcanais	39
4.1.3	Análise do detector sensível à posição	40
4.2	Utilização do Software PowerMEIS	41
4.2.1	Um exemplo de resultado obtido pela técnica de MEIS	42
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>44</b>
5.1	Generalizando a IDA para a interação de dímeros em uma FEG	45
5.2	Correção para a carga de polarização nos potenciais de espalhamento devido a interação elétron-dímero	51
5.3	Potenciais de espalhamento em uma FEG e aplicação do modelo IDA	55
5.4	Resultados experimentais e teóricos para a perda de energia de dímeros	67
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>86</b>
<b>A</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>89</b>
A.1	Regra da soma de Friedel	89
A.2	Regra da soma de Friedel dinâmica	92
<b>B</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>96</b>
B.1	Uma breve descrição do desenvolvimento dos cálculos para a perda de energia de íons em uma FEG: limite de altas velocidades	96
B.1.1	O uso da aproximação de Born no limite de altas velocidades	99

B.2	Obtendo uma expressão geral para a perda de energia de íons em uma FEG	100
B.3	Desenvolvimento dos cálculos para a generalização do modelo IDA para a perda de energia de dímeros em uma FEG . . . . .	102
B.3.1	Cálculo da função de blindagem . . . . .	107
<b>C</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>110</b>
C.1	Propriedade do Grande . . . . .	110
<b>D</b>	<b>Procedimentos para o cálculo dos deslocamentos de fase</b>	<b>113</b>
D.1	Deslocamentos de fase $\delta_\ell(k)$ . . . . .	113
<b>E</b>	<b>Artigos Científicos</b>	<b>115</b>
E.1	Artigos publicados . . . . .	115
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>125</b>

# Introdução

Quando íons se propagam na matéria, eles são desacelerados devido à interação com os núcleos e elétrons. A perda de energia por unidade de caminho percorrido é dada pela força de desaceleração, isto é, a força de freamento  $S = dE/dz$ . Em altas velocidades do íon<sup>1</sup>, a perda de energia de íons é dominada pelo freamento eletrônico. Neste regime, o íon leve representa apenas uma fraca perturbação para os elétrons do alvo. Para baixas velocidades dos íons, ambas as colisões nucleares e eletrônicas contribuem para a força de freamento. Neste regime de baixas energias, a perda de energia eletrônica é predominantemente devido à interação com os elétrons de valência.

Quando uma partícula carregada positivamente de carga  $Z_1$  é colocada em movimento dentro de um material alvo, a partícula carregada polarizará o meio. A mudança nas funções de ondas dos elétrons do meio gerará um potencial induzido no projétil. Este potencial é também conhecido como potencial de *wake* (esteira) [1]. A Figura 1.1 mostra a forma desse potencial [2]. A perturbação causada pelo projétil conduz a uma alteração na dinâmica do movimento do próprio gerador da perturbação. O potencial de Coulomb gerado pela partícula carregada é blindado pelos elétrons do alvo. Esta blindagem eletrônica altera o campo elétrico visto pelos elétrons do meio [1, 3]. Dito de outra forma, essa polarização do meio reduz o campo produzido pela carga externa. A energia potencial dos elétrons é positiva e, portanto, seus níveis de energias na carga externa são deslocados para cima em energia. Nota-se, então, que o potencial da carga externa é reduzido de Coulomb para um potencial de quasi-Coulomb ou simplesmente um potencial de Coulomb blindado [4]. Na aproximação mais simples para a blindagem [5], isto é, a aproximação de Thomas-Fermi linearizada, o potencial muda de  $-Z_1/r$  para um potencial do tipo Yu-

<sup>1</sup>A região onde os íons estão com velocidades abaixo de  $v_F$  (velocidade de Fermi) é dita ser de baixas velocidades (ou baixas energias, em unidades atômicas). Acima da velocidade de  $v_F$ , a região é de altas velocidades. Para velocidades dos íons em torno de  $v_F$ , a região é dita ser de velocidades intermediárias.

kawa  $-(Z_1/r)e^{-\alpha r}$ , onde  $\alpha$  é o inverso do comprimento de blindagem e é uma função da velocidade do projétil [6–10].

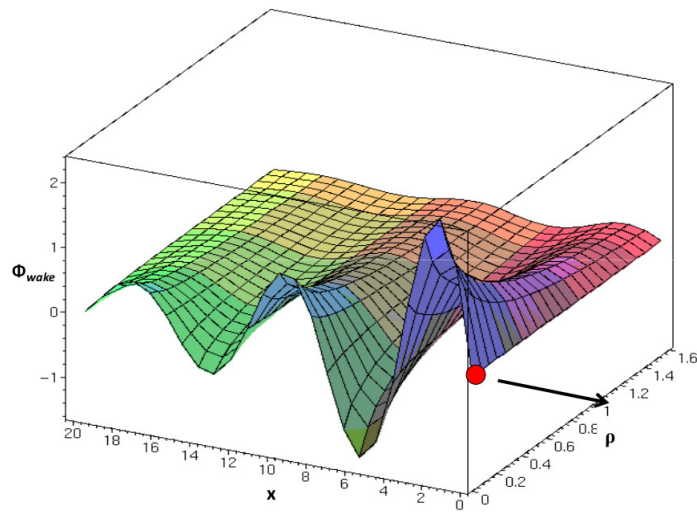


Figura 1.1: Potencial induzido ou potencial de *wake* (esteira) provocado no meio eletrônico por um íon em movimento. A figura foi retirada da referência [2].

O potencial de *wake*, resultante da variação da densidade de carga, é assimétrico no referencial do íon. Conforme pode ser visto na Figura 1.1, essa assimetria tem uma forma cônica a partir da partícula, na direção contrária de movimento. Esse tipo de efeito tem uma analogia simples em nosso cotidiano. Na Figura 1.2, podemos observar os *wakes* produzidos por cada um dos barcos [11]. O barco atrás tem o seu movimento perturbado a partir da interação com o *wake* produzido pelo barco da frente.

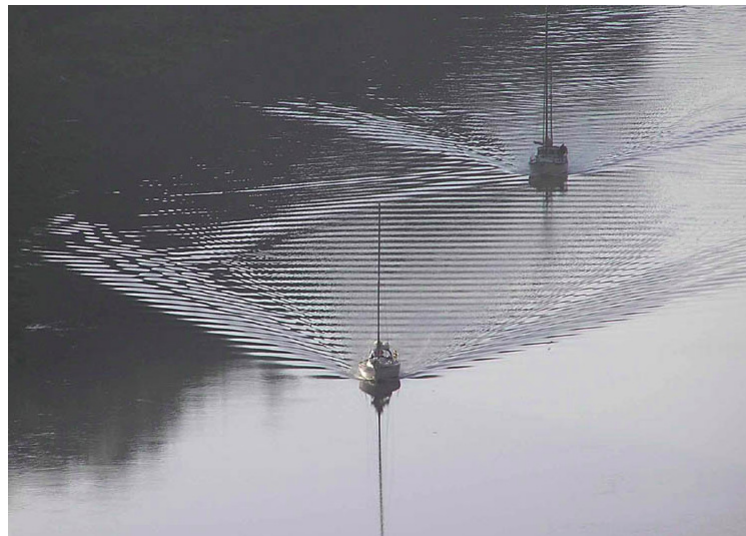


Figura 1.2: Wakes gerados na água a partir de dois barcos em movimento. O movimento do barco de trás é perturbado pelo *wake* gerado a partir do barco da frente. [11].

Padrões de *wakes* também são observados na natureza. A Figura 1.3 é uma imagem real (feita a partir de um satélite) das onze ilhas localizadas no Atlântico Sul a 845 quilômetros da ilha da Geórgia do Sul [12]. As ilhas são altas o suficiente para perturbar os padrões das nuvens. A maior parte desta cena é dominada por uma grande formação de nuvens estratiformes<sup>2</sup> de nível mais baixo e que parece estar fluindo em uma direção sudeste (da parte superior esquerda para a parte inferior direita).

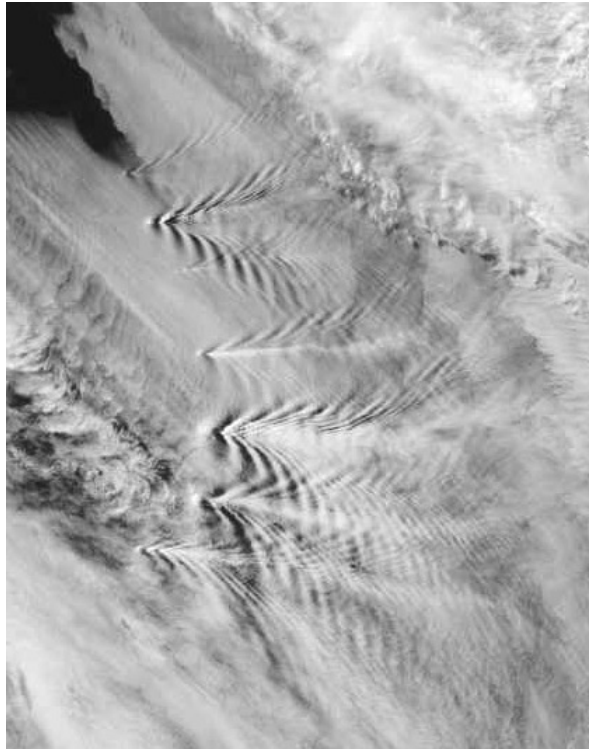


Figura 1.3: Padrões de *wakes* produzidos nas nuvens. A origem da perturbação são as onze ilhas localizadas no Atlântico Sul a 845 quilômetros da ilha da Geórgia do Sul [12].

A Figura 1.3 é muito interessante no sentido de que ela representa uma perfeita analogia com a interação de íons com a matéria. No referencial do íon, as ilhas representam os íons, e as nuvens representam a nuvem eletrônica na vizinhança dos íons.

Na situação onde o íon está em repouso, a blindagem do íon apresenta uma simetria esférica. Mas quando o íon começa a se mover com velocidade  $v$ , os elétrons do meio blindam-no de forma assimétrica, isto é, na direção de movimento  $z$  do íon, a blindagem apresenta uma simetria cilíndrica [4], o que produz um potencial de *wake* induzido com a mesma simetria, e com isso, se inicia uma força de freamento eletrônico<sup>3</sup>.

<sup>2</sup>Nuvens formadas por camadas de diferentes altitudes.

<sup>3</sup>Essa força é conhecida na literatura como “poder de freamento”, pois historicamente vem do inglês *stopping power*. A palavra “força” transmite a ideia de potência, quando na verdade o correto é força. Isto porque, como veremos,  $dE/dz$  tem dimensão de força.

A Figura 1.4 é uma representação ilustrativa da interação de um próton (cor vermelha) se movendo dentro de alvo de alumínio *bulk*.

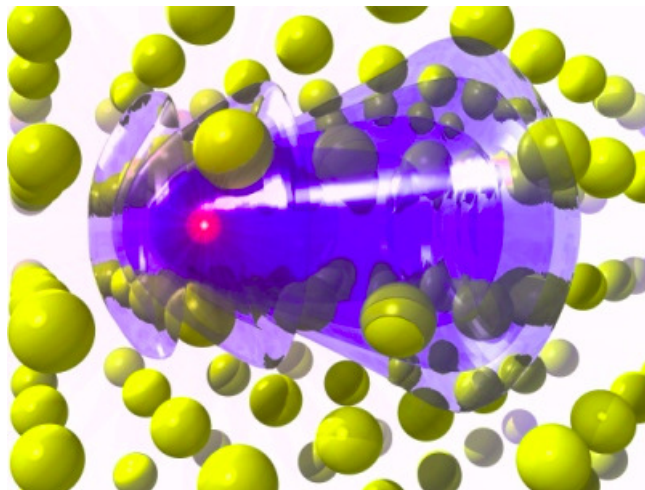


Figura 1.4: Isosuperfícies (cor azul) de densidade constante de elétrons originados por um próton (cor vermelho) que se move no alumínio *bulk* [13].

Nessa figura, queremos mostrar a assimetria da densidade induzida no referencial do íon. De fato, nota-se uma simetria cilíndrica nas isosuperfícies (cor azul) de densidade constante de elétrons induzidos pelo próton em movimento.

A Figura 1.5 mostra um potencial de *wake* sendo gerado a partir da lua *Daphnis* orbitando os anéis de Saturno [14].

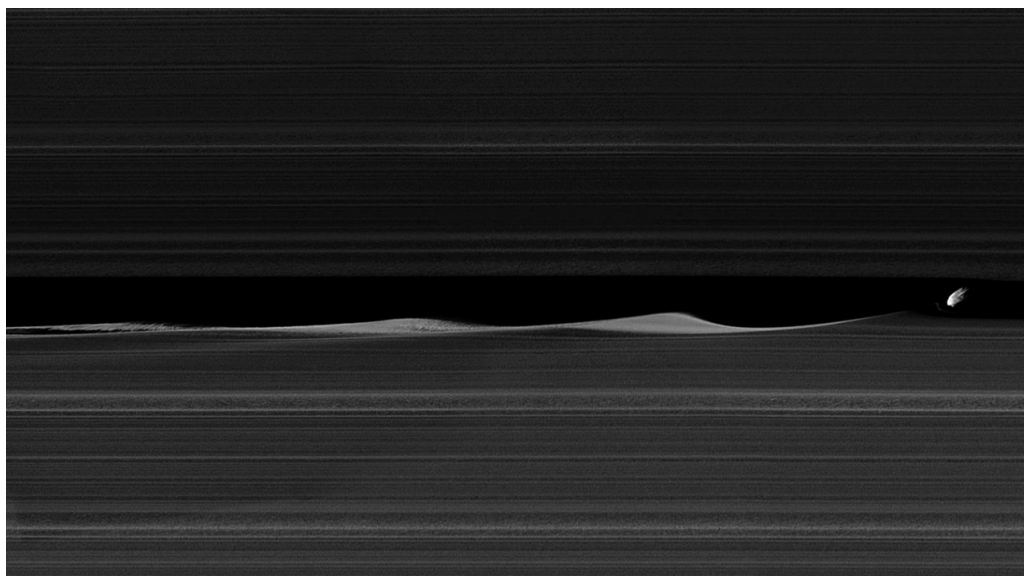


Figura 1.5: Ondas sendo geradas a partir da perturbação da lua *Daphnis* orbitando os anéis de Saturno. Este é um exemplo típico de uma perturbação do tipo de *wake*. A imagem foi feita pela sonda Cassini no dia 16 de janeiro de 2017. Mais detalhes em [14].

De fato, as cristas destas oscilações de *wake* acompanha o perturbação externa (*Daphnis*) em movimento. Conforme discutido em [14], o entendimento da interação da lua *Daphnis* com os anéis de Saturno é um tanto complicado e foge do foco deste trabalho.

A perda de energia eletrônica é uma das grandezas mais importantes no entendimento da interação de íons com a matéria (em especial, sólidos). Em especial é possível retirar-se a principal dependência com a densidade do sólido em questão. Assim, temos a seção de choque de freamento (SCS, do inglês: *stopping cross section*)  $\varepsilon = 1/n \cdot dE/dx$ , onde  $n$  representa a densidade atômica ou molecular do material alvo, conforme o caso. O conhecimento desta interação é relevante para diferentes campos do conhecimento, tais como, análise de feixes de íons [15], modificações de materiais [16], e rápida ignição alimentada por íons em plasmas [17]. Todavia, a aplicação mais atraente é a dosimetria para o tratamento do câncer usando íons [18], devido ao crescente uso mundial de prótons e íons mais pesados em radioterapia. Esta quantidade, muitas vezes, é usada para descrever a interação com átomos ou íons moleculares.

A perda de energia de íons rápidos tem sido descrita por muitos trabalhos a partir de teorias de primeiros princípios [19, 20]. No entanto, existem poucos trabalhos que descrevem acuradamente a interação de íons com a matéria na região de baixas e energias intermediárias. Em baixas energias, os efeitos de estado sólido do alvo ou efeitos não lineares se manifestam e precisam ser descritos de forma mais acurada [21]. No caso de sistemas metálicos, a descrição da interação íon-alvo é feita a partir do modelo de gás de elétrons livres (FEG, do inglês: *Free Electron Gas*) de Fermi e Teller [22]. Para metais a velocidades muito baixas ( $v \ll v_F$ ), é sabido que a perda de energia é linear com a velocidade do íon [23].

No caso da perda de energia de íons moleculares, esta também tem sido estudada, não somente pelo aspecto básico, mas também devido a possibilidade de aplicações na área de energia (ignição de plasmas) e na ciência dos materiais (deposição de íons em materiais). Um feixe de íons moleculares permite deposição de energia em sólidos a taxas muito acima daquelas possíveis com o correspondente feixe de íons monoatômicos, à mesma energia por nucleon, o que tem aplicações diretas em fusão termonuclear [24], em desorção induzida por feixe de íons [25] e formação de trilhas [26].

Quando um dímero<sup>4</sup> de  $H_2^+$  colide com um material sólido, por exemplo um filme de  $SiO_2$ , ele se quebra, e, à medida que ele penetra no material, os íons constituintes afastam-se gradativamente, sob a influência da repulsão coulombiana, conforme ilustrado na Figura 1.6. Pode-se definir uma distância limite, chamada de distância de coerência,

<sup>4</sup>Neste trabalho, dímero se refere a uma molécula diatômica.



até a qual os efeitos de interferência entre os íons que constituem o dímero são relevantes [2]. Para distâncias maiores que esse limite, os valores da perda de energia correspondem aos de um feixe monoatômico. Recentes resultados experimentais [27, 28] mostraram que em mais baixas energias, a interação mútua entre os íons constituintes do dímero se dá de forma a diminuir a perda de energia, enquanto que para energias mais altas a perda de energia do dímero se amplifica.

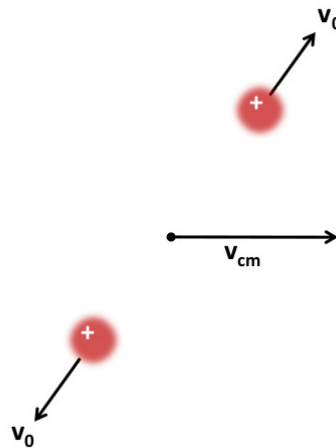


Figura 1.6: Representação pictórica de dois íons correlacionados penetrando um meio material.

Estas variações foram observadas a partir da razão entre a perda de energia de  $H_2^+$  e a soma das perdas de energias de seus constituintes independentes. O efeito que um íon (correlacionado) provoca no seu vizinho é conhecido na literatura como efeito de vizinhança [27–30].

A Figura 1.7 é um bom exemplo para ilustrar estas interferências, apesar de ser também uma representação pictórica de uma interferência real entre os *wakes* produzidos pelos íons.

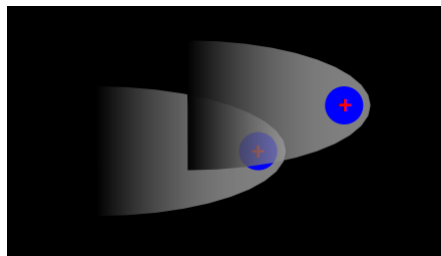


Figura 1.7: Representação pictórica da superposição de *wakes* gerados a partir de cargas positivas.



Nesta configuração de orientação do dímero com respeito ao eixo  $z$  de movimento, é notável que o *wake* gerado por cada um dos íons se interferem de forma destrutiva (um efeito negativo) ou construtivamente (um efeito positivo) dependendo do alinhamento do dímero, conforme apontado por Rosa *et al.* [28, 31]. Ou seja, o potencial (coulombiano blindado) gerado por cada um dos íons, além de perturbar o meio, há também uma perturbação mútua entre eles.

Conforme mostrado na Figura 1.8, a quantidade relevante para observar estes efeitos é a razão de força de freamento eletrônico  $R_X$ , onde  $X$  pode ser um íon qualquer. Por exemplo, no caso da figura 1.8, o dímero é  $H_2^+$ , então, a razão é entre a perda de energia de  $H^+$  (íon correlacionado com o seu vizinho  $H^+$ ) e a perda de energia do íon independente  $H^+$ . Esta figura foi adaptada a partir do trabalho do Shubeita *et al.* [27], onde se mostrou que a perda de energia de  $H_2^+$  em um alvo de  $SiO_2$  apresenta um forte efeito de interferência, principalmente em energias mais altas.

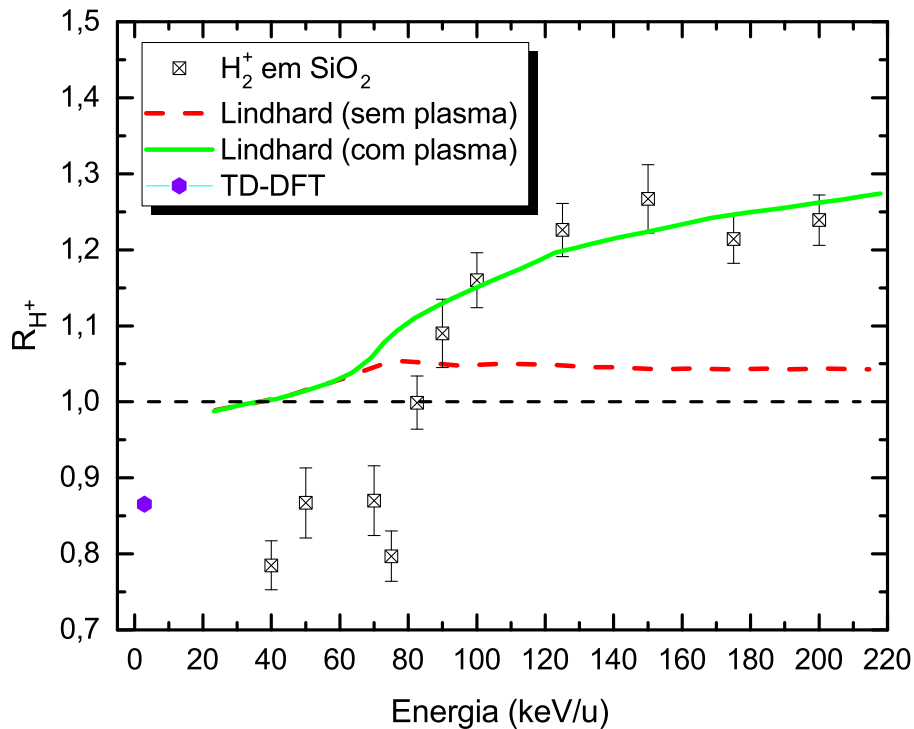


Figura 1.8: O gráfico traz a comparação entre os resultados experimentais e teóricos da razão de força de freamento para o dímero  $H_2^+$ . Nota-se uma transição do efeito de vizinhança em baixas energias ( $R_{H^+} < 1$ ) para maiores energias ( $R_{H^+} > 1$ ). Além disso, destaca-se a importância do limiar para as excitações de *plasmons*, conforme mostra os resultados de Lindhard. O gráfico foi adaptado a partir da referência [27].

---

Para o regime não linear (baixas energias), observou-se um valor de  $R_{H^+}$  menor do que 1, enquanto que para os regimes intermediário e linear (altas energias), o valor de  $R_{H^+}$  é maior do que 1 [27].

Outro efeito muito interessante observado na interação molécula-alvo é a explosão coulombiana [28, 31]. No momento em que um dímero penetra um filme, perde-se o conceito de molécula, e a partir daí temos um movimento correlacionado de dois íons de  $H^+$ , por exemplo. Instantes depois da penetração, a energia potencial de Coulomb repulsiva é convertida em energia cinética, e neste caso, cada íon é impulsionado por essa energia adicional. Esse efeito acarreta num distanciamento dos íons, levando à uma degradação na resolução da energia do feixe molecular. Este efeito é observado a partir do alargamento na borda da curva de baixa energia do espectro de perda de energia molecular quando comparado com o espectro monoatômico, conforme será mostrado e discutido com mais detalhes no Capítulo 4 e 5.

Analisando as técnicas utilizadas até aqui, na medida da perda de energia de íons moleculares, observa-se que muitas das medidas prévias foram feitas via técnica de transmissão, empregando-se filmes auto-sustentados. Esta técnica limita intrinsecamente a possibilidade de medir o valor máximo da perda de energia molecular, uma vez que a produção de filmes finos auto-sustentado é difícil. De fato, nas primeiras medidas feitas para moléculas de  $H_2$  e  $H_3$ , Brandt e colaboradores [29] determinaram que os valores para as razões entre as perdas de energia molecular e monoatômica eram menores que os valores máximos admitidos teoricamente. Isto se deve ao fato da elevada espessura (maior do que 40 nm) dos filmes utilizados. Medidas posteriores, realizadas com a mesma técnica, mas para velocidades diferentes, deram lugar a valores ainda menores que os obtidos por Brandt *et al.* [29, 32–35]. Somente em 2001 [36] foram obtidos valores próximos dos limites teóricos em filmes ultrafinos de  $SiO_2$  através da técnica de análise por reação nuclear (NRA, do inglês: *Nuclear Reaction Analysis*) e, recentemente, mediram-se razões para  $H_2^+$  em filmes de  $HfO_2$  e  $LaScO_3$  de espessuras menores do que 5 nm.

Medidas de espalhamento de íons a energias intermediárias (MEIS, do inglês: *Medium Electron Ion Scattering*) realizadas pelo grupo de Implatação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul indicam, no entanto, uma transição entre o regime de baixo efeito de vizinhança e o regime em que os efeitos são mais pronunciados e resultam em um aumento na perda de energia [27], como já mostrado na Figura 1.8.

Os resultados da Figura 1.8 foram obtidos a partir da incidência (normal a superfície da amostra) de feixes de íons monoatômicos e moleculares sob um filme de  $SiO_2$  [27]. Uma transição do efeito de vizinhança no regime não linear (baixas energias) para o regime

---

linear (altas energias) é observada. Nota-se que acima de 100 keV os resultados teóricos e experimentais concordam muito bem, uma vez que em altas energias, teorias lineares descrevem muito bem o comportamento da perda de energia de íons moleculares em um gás de elétrons. Abaixo de 70 keV, observa-se que há uma grande discrepância entre os resultados teóricos e experimentais, onde a razão é menor do que 1. Como discutido anteriormente, em baixas energias a superposição dos *wakes* [28, 31] (gerados por cada um dos íons correlacionados) pode resultar em uma interferência destrutiva ou construtiva, levando a uma menor perda de energia quando comparada com a perda de energia de seus constituintes. Em altas energias, os dados experimentais e teóricos (Lindhard) mostram que essa superposição ocorre de forma construtiva, elevando o valor da perda de energia molecular.

Até recentemente não havia nenhum modelo teórico capaz de descrever e explicar a origem física da transição abrupta observada na perda de energia de íons moleculares na matéria [27, 28], mas recentemente a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT, do inglês: *Time Dependent Density Functional Theory*) foi generalizada para calcular a perda de energia de íons moleculares em diferentes alvos [37]. Os primeiros resultados desse modelo foram obtidos para a perda de energia de antiprótons e prótons em diferentes alvos metálicos [38–40]. O modelo da TD-DFT, apesar de descrever a transição abrupta [37], ele apresenta problemas de convergência em altas energias do projétil. Esse é um assunto que será discutido com detalhes no Capítulo 5.

A busca de um formalismo não linear capaz de descrever mais acuradamente a perda de energia de íons e íons moleculares em um gás de elétrons, é um dos objetivos mais relevantes desse trabalho. Atualmente, há poucos modelos de primeiros princípios que permitem o cálculo acurado da força de freamento eletrônico, e muitos desses trabalhos têm validade apenas na região de muito baixas energias ou em altas energias. Não muito recente, a TD-DFT foi aplicada para cálculos da força de freamento de prótons e antiprótons em um gás de elétrons. O modelo da TD-DFT, sendo ele um modelo não analítico, é capaz de fornecer resultados acurados para a força de freamento, uma vez que a densidade eletrônica induzida pelo próton no gás de elétrons é calculada em tempo real. Por esta razão, os resultados fornecidos por esse modelo podem ser usados como um *benchmark* na comparação com os resultados gerados a partir de modelos onde a densidade eletrônica induzida é estacionária na posição do íon.

No recente modelo teórico proposto por Lifshitz e Arista [41], o cálculo da força de freamento eletrônico em um gás de elétrons é feito para todos os regimes de energias a partir do deslocamento da esfera de Fermi no espaço de momento  $k$  dos elétrons. A

esfera de Fermi consiste de uma distribuição isotrópica de velocidades dos elétrons, onde a máxima velocidade é a de Fermi. Nesse modelo, o sistema elétron-íon consiste de colisões binárias, de onde se calcula a seção de choque de transferência de momento ou de transporte (TCS, do inglês: *Transport Cross Section*) através da abordagem da expansão de ondas parciais. A carga de blindagem induzida pelo potencial do íon é calculada usando a regra da soma de Friedel [42] (FSR, do inglês: *Friedel Sum Rule*) estendida, e os cálculos são feitos para velocidades finitas do íon a partir desse deslocamento da esfera de Fermi. De acordo com o modelo proposto por eles [41, 43], o cálculo da força de freamento de íons em energias muito baixas ( $v \ll v_F$ ) descreve muito bem a interação íon-alvo. No entanto, os resultados fornecidos por esse modelo não têm se mostrados ser acurados na região de energias intermediárias ( $\sim v_F$ ), onde o valor da força de freamento tem o seu valor máximo. Além disso, em altas energias esse modelo apresenta uma lenta convergência para os resultados fornecidos pela fórmula de Bethe e formalismo dielétrico de Lindhard [44].

Na busca por um modelo teórico capaz de produzir valores acurados para a força de freamento de íons em todos os regimes de energias, recentemente foi desenvolvido um modelo de cálculo analítico baseado na abordagem da densidade induzida (IDA, do inglês: *Induced Density Approach*) [44], onde essa densidade eletrônica induzida é calculada a partir do deslocamento da esfera de Fermi no espaço de momento  $k$ . Conforme será mostrado no Capítulo 2, o cálculo da força de freamento a partir do modelo IDA requer apenas que os deslocamentos de fase sejam fornecidos. Esses deslocamentos de fase são calculados em um caminho auto-consistente a partir da solução da equação radial de Schrödinger independente do tempo. Por outro lado, o potencial de espalhamento deve ser conhecido e descrito o mais correto possível. Portanto, a partir do uso do modelo da IDA, a premissa deste trabalho consiste na proposta do potencial de espalhamento auto-consistente para a interação de prótons em alvos com diferentes densidades eletrônicas, mas com um foco especial no alvo de Al.

Neste trabalho, também será feita a generalização do modelo da IDA para os casos onde os projéteis são íons moleculares (dímeros). A versão molecular da IDA foi nomeada de IDA-Mol e será descrita no Capítulo 5. Assim, o Capítulo 2 é iniciado com uma breve discussão sobre as duas formas de se calcular a perda de energia de íons em um gás de elétrons. Seguidamente, é feita uma rápida descrição do modelo IDA.

A partir de uma colaboração<sup>5</sup> entre o grupo do Laboratório de Implatação Iônica do

---

<sup>5</sup>A colaboração foi feita a partir do programa Ciências sem Fronteiras, na modalidade Doutorado Sanduíche. O período de estágio foi desde outubro de 2015 a setembro de 2016.

IF-UFRGS e o *Centro de Física de Materiales* (CFM) da *Universidad del País Vasco, Donostia-San Sebastián*, Espanha, vários cálculos de perda de energia de prótons em diferentes alvos foram realizados com o uso da TD-DFT. Uma vez que estamos usando os resultados da TD-DFT como uma referência para os resultados obtidos a partir da IDA e IDA-Mol, no Capítulo 3 faremos uma descrição sucinta desse modelo a partir da tese de doutorado da Ph.D Natalia E. Koval [45].

O Capítulo 4 é reservado para os procedimentos experimentais. Em nossas medidas usamos os feixes monoatômicos,  $H^+$ , e molecular,  $HeH^+$ , colidindo em um filme ultrafino de  $Al_2O_3$ . A molécula de  $HeH^+$  foi escolhida por ser uma molécula heteronuclear. As medidas realizadas no Laboratório de Implantação Iônica (LII) do IF-UFRGS foram feitas apenas para moléculas homonucleares. Como recentemente foi usado  $H_2^+$  em  $Al_2O_3$  [28, 31], então escolhemos a molécula de  $HeH^+$  para investigar a sua perda de energia em  $Al_2O_3$ . O objetivo dessa escolha é verificar se há alguma diferença em usar moléculas homonucleares ou heteronucleares no estudo da perda de energia de íons moleculares, já que o átomo de He tem uma carga atômica duas vezes a carga do H. As medidas foram feitas para as energias de 50, 60, 70 e 80 keV/u ( $u \equiv nucleon$ ). Para a realização dessas medidas foi usada a técnica de MEIS do LII. Ainda no Capítulo 4, faremos um breve comentário sobre o software PowerMEIS [46]. Este software é uma ferramenta poderosa para o ajuste dos dados experimentais. Vale ressaltar que, o PowerMEIS não é simplesmente um software de ajuste, pois, a partir de alguns parâmetros fornecidos, de fato, ele simula as interações de estado sólido observadas na interação de feixes monoatômicos e moleculares em filmes amorfos. Os valores da explosão coulombiana e da razão de força de freamento eletrônico são tirados a partir desses ajustes.

Finalmente, no Capítulo 5, primeiramente apresentaremos a generalização da IDA para a interação de íons moleculares em um gás de elétrons. Para a interação elétron-dímero, faremos uma proposta de correção para a carga de polarização em torno do íon  $Z_1$  devido a vizinhança de um outro íon  $Z_2$ . Posteriormente, sendo um dos objetivos mais relevantes desse trabalho, apresentaremos as várias soluções para o potencial de espalhamento auto-consistente devido a interação elétron-íon [47]. A partir de uma interpolação dinâmica (também proposta nesse trabalho) para esse potencial, mostraremos os resultados (já publicados) de perda de energia de prótons em alumínio, nióbio e carbono, os quais foram obtidos pelo uso dos modelos IDA, TD-DFT e TCS. Na sequência, apresentaremos os resultados das medidas feitas para a perda de energia de feixes monoatômicos  $H^+$  e molecular  $HeH^+$  em  $Al_2O_3$ . Discutiremos a forte manifestação do efeito de vizinhança em baixas energias e em energias mais altas (regime intermediário), e também o grande efeito

da explosão coulombiana no *straggling* de energia dos feixes moleculares. Por último, analisaremos os resultados da razão de força de freamento eletrônico a partir da IDA-Mol, TD-DFT e formalismo dielétrico de Lindhard (teoria linear).

## Fundamentos Teóricos

Quando um íon atravessa um meio material, o íon polariza esse meio através de excitações eletrônicas que vão desde excitações do tipo buraco-elétron (baixas velocidades) até excitações que ocorrem em modos coletivos (excitações plasmônicas). A dinâmica da carga de blindagem induzida pela passagem de uma partícula carregada através do material é uma importante quantidade requerida para descrever acuradamente a perda de energia eletrônica. Neste capítulo, faremos uma rápida descrição do modelo analítico proposto recentemente por Grande [44] para o cálculo da perda de energia de íons na matéria, onde os detalhes do desenvolvimento desses cálculos encontram-se nos apêndices. Na sequência, apresentaremos a extensão desse modelo para a interação de íons moleculares em alvos metálicos. Lembrando que a extensão do modelo IDA à casos moleculares e a obtenção do potencial elétron-íon auto-consistente e dependente da velocidade são os principais objetivos desse trabalho. Todavia, antes de iniciarmos com a descrição da IDA e a sua extensão, apresentaremos duas formas de se calcular a perda de energia de íons na matéria, pois, julgamos ser importante saber as origens dessas metodologias de cálculos.

### 2.1 Formalizando a perda de energia de íons em uma FEG: conceitos teóricos

O cálculo da perda de energia de íons pode ser feito de duas formas. Na primeira delas, a perda de energia por unidade de tempo,  $-dE/dt$  para um íon arbitrário de momento  $\vec{p}$  e massa  $m$ , movendo-se com velocidade  $\vec{v} = \hat{e}_z v$  através de um gás de elétrons livres de densidade constante  $n_0$ , é dada por [6]:

$$\frac{dE}{dt} = -\vec{F} \cdot \vec{v} = -\vec{v} \cdot \frac{d\vec{p}}{dt}. \quad (2.1)$$

Dividindo ambos os lados da equação (2.1) por  $v$ , obtemos

$$\frac{dE}{dz} = -\hat{v} \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{dp_{\parallel}}{dt}, \quad (2.2)$$

onde  $\hat{v} = \vec{v}/v$ . Na equação (2.2), tomamos apenas a direção de movimento  $z$ , ou seja, apenas onde a direção da força de freamento (trabalho negativo) é paralela e contrária a velocidade do projétil. Assim,  $p_{\parallel}$  é o momento cedido na direção de  $\vec{v} = \hat{e}_z v$ . Quando  $1/m \ll 1$ , podemos considerar o referencial de repouso do íon como um sistema inercial no cálculo das mudanças de velocidades dos elétrons. Quando visto a partir da posição do íon, os elétrons são espalhados por um potencial de Coulomb blindado. A estrutura geral da fórmula para a perda de energia pode ser obtida a partir da transferência de energia entre elétrons e íons em colisões binárias. A força de freamento é conectada à seção de choque de transporte (TCS) [48] através da seguinte equação:

$$\frac{dE}{dz} = n_0 m_e \left\langle \frac{|\vec{v}_e - \vec{v}|}{v} \vec{v} \cdot (\vec{v} - \vec{v}_e) \sigma_{tr}(|\vec{v}_e - \vec{v}|) \right\rangle_{\vec{v}_e} \quad (2.3)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron,  $\langle \dots \rangle$  é o símbolo padrão para a média sobre as velocidades  $\vec{v}_e$ ,  $\vec{v}$  é a velocidade do íon, e  $n_0$  é densidade eletrônica não perturbada.

Nos cálculos da TCS, o potencial de interação elétron-íon é central e, portanto, se faz uso da expansão em ondas parciais. A Figura 2.1 ilustra essa interação; no referencial de repouso do íon, o espalhamento é elástico e, portanto, é transferido ao íon uma quantidade de momento linear para o íon.

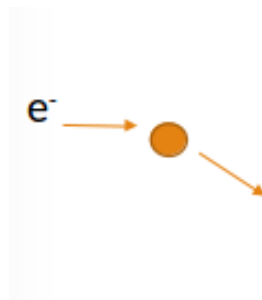


Figura 2.1: Desenho esquemático da interação elétron-íon. No referencial de repouso do íon, o elétron sofre um espalhamento elástico e, portanto, é transferido ao íon uma quantidade de momento linear. Essa taxa de momento transferido é calculada a partir da  $\sigma_{tr}$ .



Essa quantidade de momento transferido é calculada a partir da TCS,  $\sigma_{tr}$ . Assim, a  $\sigma_{tr}$  pode ser expressada em termos dos deslocamentos de fase na velocidade relativa  $v'$  [48], isto é

$$\sigma_{tr}(v') = \frac{4\pi}{v'^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (\ell + 1) \sin^2[\delta_{\ell}(v') - \delta_{\ell+1}(v')] \quad (2.4)$$

Na equação acima, os cálculos dos deslocamentos de fase  $\delta_{\ell}$  são feitos no nível de Fermi quando a esfera de Fermi não está deslocada. Se essa esfera for deslocada, então esses deslocamentos de fase são calculados a partir das velocidades relativas  $v'$ .

A outra forma alternativa de calcular a perda de energia é através do potencial induzido pelo projétil. A partir da equação (2.1), temos que

$$\frac{dE}{dz} = -\hat{v} \cdot \vec{F}_{ind} = Z_1 \hat{v} \cdot \left[ \vec{\nabla} V_{ind} \right]_{\vec{r}=0}. \quad (2.5)$$

Conforme apontado nas referências [44, 47], se no limite de altas velocidades a interação elétron-ion é descrita por um potencial do tipo Yukawa com o inverso do comprimento de blindagem  $\alpha(v) = \omega_p/v$  ( $\omega_p$  é a frequência de *plasmon*), e se os cálculos são aqueles baseados na taxa de transferência de momento, isto é, a partir da seção de choque de transporte (TCS), então os resultados fornecidos por esse modelo apresentam acuracidade apenas em baixas energias ( $v < v_F$ ), o que corresponde a região I da Figura 2.2.

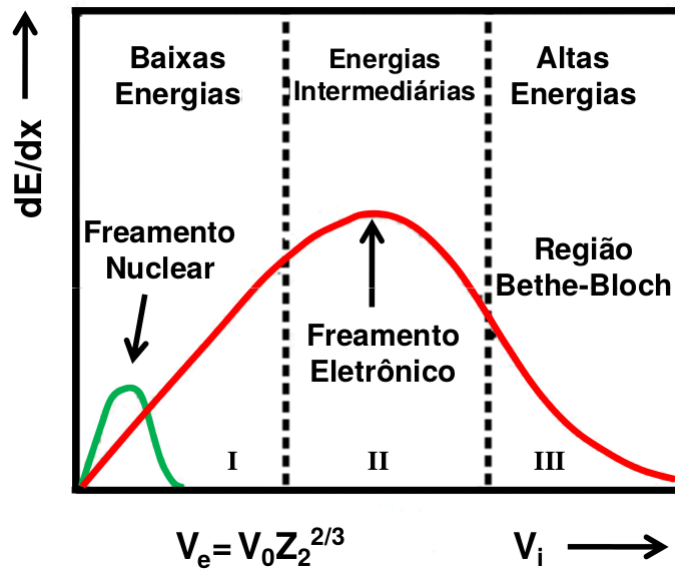


Figura 2.2: Diagrama da perda de energia (ou força de freamento) eletrônica e nuclear de íons em alvos amorfos. Essa figura foi retirada da referência [2].

Para energias maiores (região II e III), o modelo da TCS não fornece valores acurados para a perda de energia. Em altas velocidades do íon, o potencial de interação perturba fracamente o meio e, portanto, os modelos de cálculo de perda de energia podem ser desenvolvidos a partir do uso de teoria de perturbação e, neste caso, a perda de energia pode ser calculada exatamente. A fórmula de Bethe [49] é um dos modelos existentes na literatura (modelo de cálculo linear) para o cálculo da perda de energia no regime de altas velocidades, e é dada por

$$\frac{dE}{dz} = Z^2 \frac{\omega_p^2}{v} \ln \left( \frac{2v^2}{\omega_p} \right). \quad (2.6)$$

No limite de altas velocidades, o modelo da TCS apresenta uma lenta convergência para a fórmula de Bethe:

$$\frac{dE}{dz} = Z^2 \frac{\omega_p^2}{v} \ln \left[ \frac{2v^2}{\omega_p} - \frac{1}{2} \right]. \quad (2.7)$$

Como pode ser observado na equação (2.7), no argumento da função logarítmica aparece um termo extra, isto é, o termo  $1/2$ . Então, fica evidente a necessidade de se desenvolver um modelo de cálculo que seja capaz de descrever acuradamente a perda de energia em todos os regimes de velocidades dos íons.

Assim, recentemente foi desenvolvido um modelo analítico para o cálculo da perda de energia a partir da equação (2.5), o qual é baseado na abordagem da densidade induzida (IDA). A Figura 2.3 mostra a interação de um íon com uma FEG para  $v = 0$  e  $v \neq 0$ .

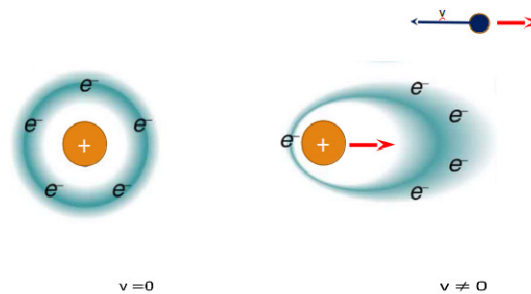


Figura 2.3: Representação pictórica do desbalanceamento de cargas na interação elétron-íon. Se o íon está parado, então as forças induzidas sobre ele se cancelam e, portanto, a perda de energia é zero. Quando o íon entra em movimento, então ocorre um desbalanceamento de cargas em torno dele. Esse desbalanceamento de cargas conduz a uma força induzida diferente de zero na direção contrário de seu movimento, levando a uma perda de energia para o gás de elétrons.

Para simular o movimento do íon dentro desse gás de elétrons, a interação elétron-íon é feita considerando-se que o íon está parado e quem se move é o gás de elétrons (esfera de Fermi) no espaço de momento  $k$ . Então, a primeira situação representa o sistema elétron-íon em repouso e, neste caso, a perda de energia do íon é zero, pois, todas as componentes da força induzida sobre o íon se cancelam. Na segunda situação, o deslocamento do gás de elétrons produz um desbalanceamento de cargas em torno do íon, ou seja, há um concentração maior de cargas de polarização atrás do íon do que na frente dele. Isso produz uma força induzida diferente de zero, ou seja, o íon é desacelerado dentro do gás de elétrons.

Então, a partir dessa força induzida sobre o íon, a equação (2.5) foi desenvolvida, e o resultado final é uma expressão analítica não linear para o cálculo da perda de energia [44]. Os resultados fornecidos por esse novo modelo de cálculo, o qual foi nomeado como IDA, dão exatamente os resultados de Bethe em altas velocidades quando o potencial auto-consistente é usado. Além disso, o cálculo da perda de energia a partir do modelo IDA com o uso de um potencial do tipo Yukawa (potencial central) para a interação elétron-íon também dá exatamente a fórmula de Bethe. Dito de outra forma, o potencial de interação é central, mas o potencial induzido tem simetria cilíndrica devido o deslocamento da esfera de Fermi no espaço de momento  $k$ . Isso é coerente com a realidade, pois, como já discutimos, em altas velocidades ( $v \gg v_F$ ) a densidade de carga induzida em torno do íon se concentra mais na parte de trás. Vale salientar que os modelos IDA e TCS produzem resultados idênticos se o potencial exato de interação (não central) é usado.

A próxima seção é destinada a uma breve descrição do modelo IDA, e na sequência apresentaremos como uma das propostas deste trabalho, a generalização da IDA para projéteis de dímeros.

### 2.1.1 Uma breve descrição do modelo da abordagem da densidade induzida (IDA) para o cálculo da perda de energia de íons em uma FEG

Para o desenvolvimento dos cálculos, unidades atômicas são adotadas, isto é,  $\hbar = m_e = e = 1$ . Assumindo um potencial central  $V(r)$  para a interação entre os elétrons do meio e o projétil, a densidade induzida,  $n_{ind}(\vec{r})$ , é calculada a partir da expansão em ondas parciais da função de onda estacionária da colisão elétron-projétil [50, 51],

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell e^{i\delta_\ell(k)} \mathcal{R}_{k, \ell}(r) Y_{\ell, m}(\hat{r}) Y_{\ell, m}^*(\hat{k}), \quad (2.8)$$

no referencial onde o projétil está em repouso.  $\vec{k}$  corresponde ao momento do elétron incidente,  $\mathcal{R}_{k, \ell}(r)$  é a função de onda radial com número quântico de momento angular  $\ell$ . A função de onda radial é obtida a partir da equação radial de Schrödinger

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \left( 2V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) - k^2 \right] r \mathcal{R}_{k, \ell}(r) = 0. \quad (2.9)$$

Os harmônicos esféricos,  $Y_{\ell, m}$ , da equação (2.8) são funções de  $\hat{r}$  e  $\hat{k}$ , e direções de  $\vec{r}$  e  $\vec{k}$ , respectivamente, e depende do número quântico azimutal  $m$  ( $|m| \leq \ell$ ). Os deslocamentos de fase,  $\delta_\ell$ , são obtidos a partir do limite assintótico ( $r \rightarrow \infty$ ) da função de onda radial como

$$\mathcal{R}_{k, \ell}(r) \rightarrow \frac{1}{r} \sin\left(kr - \ell \frac{\pi}{2} + \delta_\ell\right), \quad (2.10)$$

os quais dependem da energia de espalhamento ou, mais precisamente, do momento do elétron assintótico  $k$ . A densidade induzida fica [43]

$$n_{ind}(\vec{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{DFS} (|\psi_{\vec{k}}|^2 - 1) d^3k, \quad (2.11)$$

onde a integração em  $\vec{k}$  é feita sobre a esfera de Fermi deslocada (DFS, do inglês: *Displaced Fermi Sphere*) [43]. Na equação acima, a integração do termo 1 corresponde a densidade do *background* não perturbada; a subtração desse termo gera a densidade eletrônica induzida. Vale ressaltar que isso somente foi possível porque a densidade não perturbada independe do deslocamento da esfera de Fermi. A densidade induzida a partir da equação (2.11) pode ser então usada para calcular o potencial de espalhamento total elétron-íon de acordo com

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\langle n_{ind}(\vec{r}') \rangle + \rho_b(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \mathcal{V}_{xc}(\vec{r}), \quad (2.12)$$

onde  $\langle \dots \rangle$  é o símbolo padrão para a média esférica.  $\mathcal{V}_{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação da referência [52] e implementado de acordo com Salin *et al.* [53]. Os estados ligados, se existir, são calculados de maneira auto-consistente a partir da equação radial de Schrödinger [equação (2.9)] para energias negativas ou valores imaginários de  $k$ . Eles são incluídos na equação (2.12) através da densidade de estado ligado ( $\rho_b$ ), a qual é

normalizada ao número de elétrons ligados  $n_b$ . Para o presente caso são considerados apenas elétrons ligados do orbital 1s e  $n_b = 0,1$  ou  $2$  são parâmetros de entrada.

A busca por uma expressão analítica para a perda de energia em todos os regimes de velocidades requer primeiro o desenvolvimento dos cálculos no limite de  $v \gg v_F$ , isto é, a esfera de Fermi é deslocada completamente e o momento do elétron incidente  $\vec{k}$  é dado por  $\vec{k} = -\vec{v}$ , onde  $\vec{v}$  é a velocidade do próton. No limite de altas velocidades, a densidade eletrônica induzida é simplesmente dada por

$$n_{ind}(\vec{r}) = n_0(|\psi_{\vec{k}}|^2 - 1), \quad (2.13)$$

onde  $n_0$  é a densidade não perturbada. A partir da equação (2.5), temos

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} &= -Z \left[ \int \frac{\partial}{\partial z} \frac{n_0 (|\psi_{\vec{k}}|^2 - 1)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right]_{\vec{r}=0}, \\ &= -Zn_0 \int d^3r' \frac{z' (|\psi_{\vec{k}}|^2 - 1)}{r'^3}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

Usando  $z' = r' \cos \theta'$ , a equação acima rende

$$\frac{dE}{dz} = -Zn_0 \int d^3r' \frac{\cos \theta' (|\psi_{\vec{k}}|^2 - 1)}{r'^2}. \quad (2.15)$$

O segundo termo do integrando da equação acima, correspondente a densidade de *background* positivo, desaparece. O desenvolvimento da equação (2.15) foi feito no Apêndice B. O resultado final é

$$\frac{dE}{dz} = \frac{Z\omega_p^2}{v} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin[\delta_{\ell} - \delta_{\ell+1}] \cos[\delta_{\ell} - \delta_{\ell+1}]. \quad (2.16)$$

Ou ainda,

$$\frac{dE}{dz} = \frac{Z\omega_p^2}{2v} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin [2(\delta_{\ell} - \delta_{\ell+1})]. \quad (2.17)$$

A equação (2.17) é um resultado novo para o cálculo da perda de energia de íons no regime de altas energias. A grande vantagem da (2.17) é que, apesar do potencial de espalhamento ser do tipo central, o potencial induzido apresenta uma simetria cilíndrica na direção de

movimento (eixo  $z$ ) do projétil. A confiabilidade desse modelo de cálculo é testada com o uso da aproximação de Born para o potencial de Yukawa, onde os deslocamentos de fase podem ser calculados analiticamente. Estes cálculos de teste foram feitos no Apêndice (B.1.1), onde mostramos que o uso do potencial de Yukawa para calcular os deslocamentos de fase a partir da aproximação de Born, produz uma perfeita convergência para a teoria linear, isto é, a fórmula de Bethe [54].

### 2.1.2 Expressão geral para a perda de energia de íons em uma FEG

Para obtermos uma expressão geral para a perda de energia, a integral sobre  $\vec{k}$  será feita exatamente na zona da DFS [43]. O primeiro passo é a inserção das equações (2.8) e (2.11) na (2.5), isto é

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} = & Z \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{DFS} d^3k (4\pi)^2 \sum_{\ell\ell'} \sum_{m,m'} i^\ell (-i^{\ell'}) e^{i(\delta_\ell(k) - \delta_{\ell'}(k))} Y_{\ell,m}(\hat{k}) Y_{\ell',m'}^*(\hat{k}) \\ & \times \left( \int d\Omega' \cos \theta' Y_{\ell,m}^*(\hat{r}') Y_{\ell',m'}(\hat{r}') \right) \int dr' \frac{1}{r'^2} [r' \mathcal{R}_{k,\ell}(r')] [r' \mathcal{R}_{k,\ell'}(r')]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Os detalhes do desenvolvimento da equação (2.18) encontra-se no Apêndice B.2. A expressão completa para a perda de energia de íons na matéria é dada por [44]:

$$\frac{dE}{dz} = \frac{Z}{8\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} \frac{dk}{k} [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin [2(\delta_\ell(k) - \delta_{\ell+1}(k))]. \quad (2.19)$$

Agora, a perda de energia ou a força de freamento eletrônico sobre o íon pode ser calculada para todos os valores de energias. Como apontado por Grande [44], apesar de o potencial de espalhamento ser central (simetria esférica), o potencial induzido não o é; este apresenta uma simetria cilíndrica na direção  $z$  de movimento do projétil. O modelo proposto por [41, 43] é baseado na seção de choque de transporte, a qual é formulada para um potencial de espalhamento central e é escrita em termos dos deslocamentos de fase. Para simular a dinâmica da blindagem de cargas em torno do íon, Nersisyan e Arista [41, 43] fizeram uma extensão da regra da soma de Friedel, de onde obtiveram uma expressão para os novos deslocamentos de fase, chamados de deslocamentos de fase

dinâmicos. Em partes, esse procedimento simula uma simetria não esférica da blindagem eletrônica, mas como apontado por Grande [44], se um potencial do tipo central for usado nos cálculos de Nersisyan e Arista, então a convergência desses cálculos para a teoria linear é muito lenta. Este assunto será melhor discutido no capítulo de resultados.

O teste de convergência da equação (2.19) nos limites de baixas e altas energias foi feito no Apêndice B.2, onde é mostrado que a expressão geral para a perda de energia de íons é analiticamente correta.

Aqui, enfatizamos que um dos objetivos mais primordiais desse trabalho é a descrição mais acurada do potencial de espalhamento para a interação elétron-íon. Como já apresentado nessa seção, o recente modelo IDA [44] é uma nova ferramenta de cálculo analítico para a perda de energia de íons em um gás de elétrons, mas para a obtenção de resultados de perda de energia acurados é primordial que a obtenção dos deslocamentos de fase também sejam a mais acurada possível. Por essa razão, iremos propor no Capítulo 5, um potencial de espalhamento auto-consistente para essa interação, onde os efeitos devido a troca e correlação no gás de elétrons também serão levados em conta.

Até o presente momento, fizemos uma rápida descrição do modelo IDA para cálculos de perda de energia de íons em um gás de elétrons livres. Uma vez que esse modelo está bem entendido analiticamente, também iremos propor no Capítulo 5, a generalização desse modelo para cálculos de perda de energia de íons moleculares em um gás de elétrons, a qual também será um resultado analítico inédito. Assim, a aplicação dessa generalização do modelo IDA para a interação de projéteis moleculares em um gás de elétrons, torna-se imediata a partir do potencial de espalhamento auto-consistente que será proposto para os cálculos dos deslocamentos de fase.

O próximo capítulo é destinado a uma descrição sucinta da TD-DFT aplicada à cálculos de perda de energia de prótons e íons moleculares em um *jellium* esférico. Como já mencionado, os resultados numéricos obtidos a partir da TD-DFT serão usados nesse trabalho como uma referência aos resultados gerados a partir da IDA [47] e da sua generalização para íons moleculares.

# Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo: aplicação a cálculos de perda de energia de prótons e dímeros em um *jellium* esférico

No Capítulo 2, foi mostrado que a perda de energia de íons em um gás de elétrons pode ser agora calculada a partir de um novo modelo teórico de primeiros princípios, o qual é analítico e é válido para todo o regime de energia [44, 47]. No modelo da IDA, as funções de ondas são estacionárias e, portanto, a densidade eletrônica induzida é estacionária. Na posição do íon, o tamanho do alvo é visto como sendo infinito. Nesse capítulo, faremos uma breve descrição da teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT, do inglês: *Time Dependent Density Functional Theory*) [55, 56]. O modelo da TD-DFT, sendo ele um modelo *ab initio*, foi recentemente usado para cálculos de perda de energia de antiprótons e prótons em um gás de elétrons [38–40, 56]. No ano de 2016, esse modelo foi estendido para projéteis de dímeros por pesquisadores e colaboradores do *Centro de Física de Materiales* (CFM), *Donostia-San Sebastián*, Espanha [37]. A partir de uma colaboração com o CFM, foram realizados cálculos de perda de energia de prótons [47] e dímeros em um *jellium* esférico <sup>1</sup>. A ideia desta colaboração foi, além de entender o modelo da TD-DFT, usar os resultados obtidos a partir desse modelo como uma referência (*benchmark*) aos resultados fornecidos pela IDA e IDA-Mol. Como mostraremos mais adiante, na TD-DFT a densidade eletrônica induzida é calculada em tempo real, o que

---

<sup>1</sup>Os resultados obtidos a partir da IDA-Mol e TD-DFT serão submetidos para publicação no ano de 2018.



deve gerar resultados mais acurados para a perda de energia. Essa densidade é usada para obter a força de freamento eletrônico sobre os projéteis (à velocidade constante) em cada instante de tempo  $t$ . Portanto, sendo a TD-DFT um modelo onde as funções de ondas são não estacionárias, acreditamos que os resultados produzidos por ela são, de fato, uma boa referência de comparação com a IDA e IDA-Mol. No que se segue, uma rápida descrição da TD-DFT será feita. Maiores detalhes desse modelo podem ser encontrados na referência [55].

### 3.1 Teoria do Funcional de Densidade: fundamentos básicos

Dado um sistema quântico de interesse, o cálculo das propriedades físicas requer uma função de onda de muitos elétrons, o que exige um esforço computacional muito grande. Hohenberg e Kohn (HK) comprovaram que uma quantidade muito mais simples, a densidade eletrônica  $n$ , caracteriza unicamente um sistema quântico [57]. Hohenberg e Kohn provaram dois teoremas, e o primeiro deles diz que *a densidade eletrônica do estado fundamental  $n(\vec{r})$  de um sistema de elétrons interagindo num potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  determina unicamente esse potencial a menos de uma constante aditiva.*

Uma vez que a densidade eletrônica determina o número de elétrons  $N$  e o potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , ela também determina as funções de ondas do estado fundamental<sup>2</sup> e todas as propriedades eletrônicas de sistemas multieletrônicos através da equação de Schrödinger. Então, a energia potencial externa (termo que contém o  $V_{ext}(\vec{r})$ ) e, portanto, a energia total do sistema são funcionais únicos da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ :

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n(\vec{r})], \quad (3.1)$$

onde

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] \quad (3.2)$$

é o funcional de HK. Esse funcional é universal, isto é, ele é independente do sistema, enquanto que o primeiro termo do lado direito da equação acima (energia potencial ex-

<sup>2</sup>Estas funções de onda são diferentes daquelas fornecidas pela teoria de Hartree-Fock. Estas funções de onda ou orbitais de Kohn-Sham são usadas como condições iniciais para a propagação temporal da densidade eletrônica induzida.

terna) é dependente do sistema. No funcional de HK,  $T$  é a energia cinética dos elétrons do sistema,  $E_H$  é a energia de Hartree (energia de interação da densidade  $n$ ).

A importância da equação (3.1) torna-se evidente a partir do segundo teorema de HK, no qual eles provaram que *a energia do estado fundamental pode ser obtida variacionalmente: a densidade que minimiza a energia total é a densidade do estado fundamental exata*. Ao contrário da função de onda de muitos elétrons (função de alta dimensão), agora apenas uma função tridimensional (densidade eletrônica) deve ser variada para obter a densidade eletrônica do estado fundamental e energia. Vale salientar que, em princípio, nenhuma aproximação é feita até agora e que os teoremas de HK fornecem exatamente o mesmo estado fundamental quântico que a equação de Schrödinger. Por outro lado, infelizmente, os dois teoremas não proveem o funcional  $F_{HK}[n(\vec{r})]$ . Portanto, esse funcional permanece desconhecido e tem que ser aproximado. Para fazer isso, é útil separar  $F_{HK}[n(\vec{r})]$  em três contribuições:

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + G_{XC}[n(\vec{r})], \quad (3.3)$$

onde  $G_{XC}$  é um funcional que contém os efeitos de muitos corpos do sistema quântico. Embora esse funcional não seja conhecido, pode-se tentar fazer alguma aproximação razoável para ele. No entanto, o funcional de energia cinética  $T[n(\vec{r})]$  também é desconhecido, o que torna impraticável a teoria de HK. Em 1965, Kohn e Sham [58] propuseram um esquema prático para contornar esse problema. Eles introduziram um sistema auxiliar não interagente com orbitais de partículas únicas  $\psi_i$ , o qual rende a densidade eletrônica do sistema original de muitos corpos. Nesse sistema, os elétrons não interagentes movem-se em um potencial efetivo  $V_{ef}([n], \vec{r})$  e, portanto, a equação de Schrödinger pode ser separada dentro de um sistema de equações de um único elétron. Essas equações são conhecidas como equações de Kohn-Sham (KS) e têm a seguinte forma:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}([n], \vec{r}) \right\} \psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}), \quad (3.4)$$

onde  $\varepsilon_i$  são os auto-valores das equações de KS, e  $\psi_i^{\text{KS}}$  são as funções de ondas de um único elétron. O potencial efetivo  $V_{ef}([n], \vec{r})$  é dado por

$$V_{ef}([n], \vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H([n], \vec{r}) + V_{XC}([n], \vec{r}), \quad (3.5)$$

onde  $V_{ext}(\vec{r})$  é o potencial no qual os elétrons se movem,  $V_{XC}([n], \vec{r})$  é o potencial de troca

e correlação, e  $V_H([n], \vec{r})$  é o potencial de Hartree (ou de Coulomb), o qual é criado pela densidade eletrônica:

$$V_H([n], \vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (3.6)$$

O potencial e a correspondente energia de troca e correlação são funcionais desconhecidos na abordagem de KS. Por definição, o potencial  $V_{XC}$  é o funcional derivativo da energia  $E_{XC} = G_{XC} + T_c$  com respeito a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , isto é

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (3.7)$$

Nesse sistema de KS, a energia cinética dos elétrons não interagentes  $T_s$  é:

$$T_s[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^{\text{KS}*}(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) d^3r. \quad (3.8)$$

A energia cinética total do sistema pode ser separada em uma contribuição descorrelacionada  $T_s$  e uma componente desconhecida  $T_c$ , a qual contém as correções devido a efeitos de muitos corpos. Então,  $E_{XC}$  inclui a modificação devido ao princípio de Pauli ( $G_{XC}$ ), no qual requer que a função de onda total para dois férmions idênticos (no nosso caso, os elétrons) seja antissimétrica com respeito à troca de partículas, e também as correções ( $T_c$ ) devido a efeitos de muitos corpos (interação elétron-elétron). Portanto, se o funcional de energia de troca e correlação  $E_{XC}$  for conhecido exatamente, então as equações de KS dariam a energia total exata do estado fundamental. Nota-se, portanto, que a procura para um funcional acurado de  $E_{XC}$  é o principal desafio na DFT. Na literatura, existem diferentes aproximações para o cálculo de  $E_{XC}$ , mas neste trabalho (assim como no trabalho da Natalia Koval [45]), usaremos a aproximação de densidade local (LDA, do inglês: *Local Density Approximation*). A LDA é a aproximação mais simples para o funcional de troca e correlação e foi formulada em 1965 por KS [58]. O nome LDA é devido ao seu caráter puramente local. Nessa abordagem, a contribuição de cada ponto no espaço para a energia de troca e correlação é aquela que corresponde a um gás de elétrons homogêneo da mesma densidade. Portanto, essa aproximação tem a sua relevância em sistemas onde a densidade de carga ( $en(\vec{r})$ ) apresenta uma lenta variação, como é o caso de alvos metálicos, onde há uma alta mobilidade dos elétrons de valência.

Na LDA, o funcional  $E_{XC}$  é definido como

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{XC}(n(\vec{r}))d^3r \quad (3.9)$$

onde  $\epsilon_{XC}$  é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ . A partir da equação (3.7), o correspondente potencial de troca e correlação tem a seguinte forma:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \epsilon_{XC}(n(\vec{r})) + n(\vec{r})\frac{\delta\epsilon_{XC}(n(\vec{r}))}{\delta n}. \quad (3.10)$$

Assim, a equação de KS rende

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H([n], \vec{r}) + V_{xc}([n], \vec{r}) \right\} \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\vec{r}). \quad (3.11)$$

A equação (3.1) pode ser agora escrita como

$$E[\vec{r}] = T_s[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3r. \quad (3.12)$$

Então, resolvendo as equações de KS [equação (3.11)] em um caminho auto-consistente, podemos obter a densidade eletrônica do sistema<sup>3</sup> e a energia total do estado fundamental [equação (3.12)] a partir da energia cinética de KS:

$$T_s[n(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i - \int V_{ef}([n], \vec{r})n(\vec{r})d^3r. \quad (3.13)$$

Vale salientar que a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes  $T_s[n(\vec{r})]$  é diferente da energia cinética de sistemas interagentes  $T$ . Essa diferença em energia é levada em conta na  $E_{XC}[n(\vec{r})]$ .

### 3.1.1 Modelo de *Jellium* Esférico e Esquema de Kohn-Sham para a DFT

Uma vez que a estrutura do alvo é descrita, as funções de onda do estado fundamental são obtidas a partir do uso da DFT. Neste trabalho, os alvos são representados por *clusters* metálicos na estrutura do modelo de *jellium esférico* (SJM, do inglês: *Spherical Jellium*

<sup>3</sup>A densidade é normalizada ao número total de elétrons ( $N$ ) no sistema, tal que a  $\sum_{i=1}^N \int |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 d^3r = N$ .

*Model*) [59–61]. O SJM é um modelo de mecânica quântica, onde a esfera é preenchida com um gás de elétrons livres e os íons são substituídos por um *background* uniforme de carga positiva<sup>4</sup>.

O SJM pode ser usado para determinar as propriedades de *clusters* metálicos com milhares de átomos. Apesar de o modelo ser simples, ele tem sido aplicado com sucesso para a descrição de propriedades eletrônicas de clusters metálicos e superfícies com elétrons de valência fracamente ligados. Dentro da esfera os elétrons se movem em um potencial externo inexpressivo (*potencial de background*), o qual representa o potencial gerado pelos núcleos e os elétrons de caroço<sup>5</sup>. Assim, a densidade de *background* positivo é definida como

$$n_0^+(\vec{r}) = n_0(r_s)\Theta(R_{cl} - r). \quad (3.14)$$

onde  $R_{cl}$  é o raio do *cluster*,  $\Theta(x)$  é a função de Heaviside e  $n_0(r_s)$  é a constante de densidade de *bulk*, a qual depende somente do raio de Wigner-Seitz  $r_s$  [5] A equação pela qual relaciona a densidade e  $r_s$  é dada por

$$1/n_0 = 4\pi r_s^3/3. \quad (3.15)$$

O número de elétrons de valência contidos no *cluster* eletronicamente neutro é obtido através de

$$N = \left(\frac{R_{cl}}{r_s}\right)^3. \quad (3.16)$$

O potencial criado pelo *background* positivo é a integral da densidade positiva  $n_0^+(\vec{r})$ :

$$V_{ext}^+(\vec{r}) = - \int \frac{n_0^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (3.17)$$

A forma do potencial da equação (3.17) é obtida a partir das equações (3.14) e (3.15), isto é

<sup>4</sup>A função do *background* uniforme de carga positiva é “prender”os elétrons dentro da esfera. Nesse modelo, a esfera é eletronicamente neutra.

<sup>5</sup>Elétrons que estão fortemente ligados ao núcleo do átomo são ditos de elétrons de caroços.

$$V_{ext}^+(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{N}{2R_{cl}} \left( 3 - \frac{r^2}{R_{cl}^2} \right), & r < R_{cl} \\ -\frac{N}{r}, & r \geq R_{cl} \end{cases}. \quad (3.18)$$

A densidade eletrônica do estado fundamental do *cluster* é calculada usando o esquema de KS da DFT. A simetria esférica do sistema nos permite escrever as funções de ondas de KS do estado fundamental do *cluster* dentro de um conjunto de base de harmônicos esféricos [59]:

$$\Psi_{n,\ell,m}^{KS}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \psi_{n,\ell}^{KS}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \phi), \quad (3.19)$$

onde  $n$ ,  $\ell$  e  $m$  são os números quântico principal, angular e azimutal, respectivamente. Sendo os harmônicos esféricos funções conhecidas, então a equação de Schrödinger é resolvida apenas para a parte radial, isto é

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{ef}([n], r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] \psi_{n,\ell}^{KS}(r) = E_{n,\ell} \psi_{n,\ell}^{KS}(r), \quad (3.20)$$

onde o potencial efetivo  $V_{ef}([n], r)$  é dado por

$$V_{ef}([n], r) = V_{ext}^+(r) + V_H([n], r) + V_{XC}([n], r). \quad (3.21)$$

O potencial de troca e correlação,  $V_{XC}([n], r)$ , é calculado de acordo com Gunnardson e Lundqvist [52]. As equações de KS, (3.20), são resolvidas em um caminho auto-consistente pela diagonalização da matriz Hamiltoniana.

## 3.2 Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo

Inicialmente, apresentaremos os cálculos da TD-DFT para a interação de íons com um *jellium* esférico. Posteriormente, mostraremos como as funções de ondas são escritas para a propagação temporal quando o projétil é um dímero de íons.

### 3.2.1 Cálculo da força de freamento de íons em um *jellium* esférico

Uma vez que as funções de ondas do estado fundamental do *jellium* são conhecidas, nosso próximo passo é o estudo da interação de um projétil se movendo com uma velocidade constante ao longo de uma trajetória em linha reta passando através do centro geométrico do *cluster* (eixo de movimento  $z$ ). A Figura 3.1 ilustra essa interação. Usaremos o modelo da TD-DFT para estudar a interação de  $H^+$  com um *jellium* esférico. Nessa etapa, as funções de ondas são dependentes do tempo e são escritas em coordenadas cilíndricas.

A TD-DFT é baseada no teorema de Runge-Gross [55], o qual é o análogo do teorema de HK, mas na versão dependente do tempo. O teorema diz que *para uma dada função de onda inicial, há uma correspondência de um para um entre o potencial externo dependente do tempo de um sistema e sua densidade dependente do tempo.*

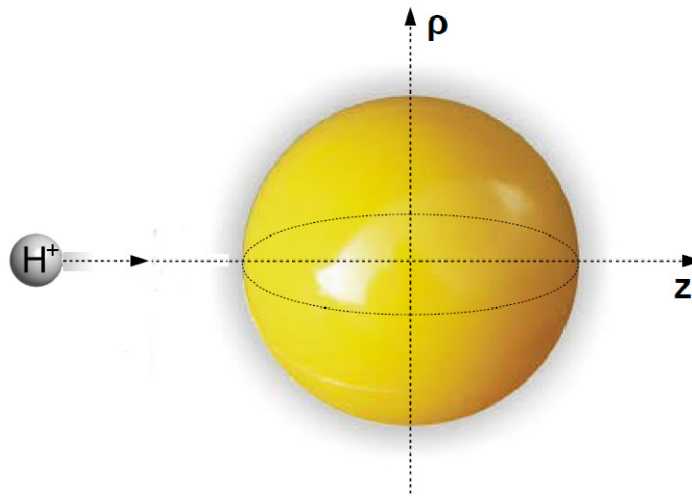


Figura 3.1: Esquema pictórico da interação do íon  $H^+$  com o *jellium* esférico. O íon atravessa o *cluster* passando pelo seu centro (eixo  $z$ ). A figura foi adaptada a partir da referência [45].

No caso dependente do tempo, as equações de KS são

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i^{KS}(\vec{r}, t) = \hat{H}_{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}, t), \quad (3.22)$$

onde a Hamiltoniana de KS é

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}([n], \vec{r}, t). \quad (3.23)$$

Em  $t = 0$ , as funções de ondas de KS são as funções de ondas do estado fundamental, isto é,  $\psi_i^{KS}(\vec{r}, t = 0) = \psi_i^{KS}(\vec{r})$ . Agora, o potencial efetivo é dependente do tempo e difere daquele como dado pela equação (3.5):

$$V_{ef}([n], \vec{r}, t) = V_{ext}^+(\vec{r}) + V_H([n], \vec{r}, t) + V_{XC}([n], \vec{r}, t) + V_p(\vec{r}, t), \quad (3.24)$$

onde  $V_{ext}^+(\vec{r})$  é o potencial de *background* positivo do *jellium*, e o novo termo incluído  $V_p(\vec{r}, t)$  é o potencial do projétil. O potencial de troca e correlação  $V_{XC}$  é calculado dentro da aproximação de densidade local adiabática (ALDA, do inglês: Adiabatic Local Density Approximation) com o funcional de Gunanarson-Lundqvist [52]. Essa aproximação requer que o caráter local seja tanto no espaço quanto no tempo.

A solução numérica da equação (3.22) requer o emprego de vários algoritmos, e um deles, é o método de propagação de pacotes de ondas (WPP, do inglês: Wave Packet Propagation) [62–64]. A partir do estado fundamental do *jellium* temos as condições iniciais para as funções de ondas de KS  $\psi_i^{KS}(\vec{r}, t_0)$ . As funções de ondas do estado fundamental são propagadas no tempo através do uso de um operador evolução temporal. Assim, a propagação a partir de um tempo inicial  $t_0$  até um tempo final  $t_f$  é feita por meio da divisão do tempo total em pequenos intervalos  $\Delta t$ :

$$\psi_i^{KS}(\vec{r}, t + \Delta t) = \psi_i^{KS}(\vec{r}, t) \exp[-i\hat{H}_{KS}\Delta t]. \quad (3.25)$$

As funções de ondas de KS são propagadas no espaço de coordenadas cilíndricas  $(\rho, z, \phi)$ . Por causa dessa simetria, a dependência angular das funções de ondas com  $\phi$  se torna trivial para cada uma das projeções do momento angular ao longo do eixo de simetria. Assim, as funções de ondas de KS podem ser escritos como:

$$\Psi_i(\rho, z, t) = \psi_i^{KS}(\rho, z, t) \frac{e^{im_i\phi}}{2\pi}, \quad (3.26)$$

onde  $m_i$  é o número quântico azimutal (ou magnético). Como veremos, em nossa abordagem o projétil se move na direção  $z$  e atravessa o *jellium* pelo seu centro. Assim, o sistema projétil-*jellium* é invariante com relação a rotação em torno do eixo de simetria. Neste caso, a projeção do momento angular do elétron nesse eixo resulta em um bom número quântico azimutal  $m$ . Então, os estados eletrônicos  $\pm m$  são ditos degenerados e, neste



caso, temos que calcular apenas os estados com  $m \geq 0$ .

Da equação (3.25), o operador avaliação temporal tem a seguinte forma:

$$\hat{S} = \exp[-i(\hat{K}_{KS} + \hat{V}_{ef})\Delta t]. \quad (3.27)$$

Uma vez que os operadores energia cinética  $\hat{K}_{KS}$  e potencial  $\hat{V}_{ef}$  não comutam, isto é,  $[\hat{K}_{KS}, \hat{V}_{ef}] \neq 0$ , a exponencial da (3.27) pode ser fatorada em termos de exponenciais contendo outros termos de operadores de energia cinética e potencial. Esse procedimento é feito através do método de operador divisão (em inglês: *split-operator*) [65, 66]:

$$\hat{S} = \exp[-i\frac{\Delta t}{2}\hat{V}_{ef}] \exp[-i\Delta t\hat{K}_{KS}] \exp[-i\frac{\Delta t}{2}\hat{V}_{ef}], \quad (3.28)$$

onde o operador energia cinética em coordenadas cilíndricas é definido como

$$\hat{K}_{KS} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{2\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{m_i^2}{2\rho^2} = \hat{K}_z + \hat{K}_\rho(m_i). \quad (3.29)$$

Quando o operador energia potencial é fatorado da forma apresentada na equação (3.28), o erro proporcional ao comutador  $[\hat{K}_{KS}, \hat{V}_{ef}]$  é eliminado [67].

A forma final do operador  $\hat{S}$  é

$$\hat{S} = \exp[-i\frac{\Delta t}{2}\hat{V}_{ef}] \exp[-i\Delta t\hat{K}_z] \exp[-i\Delta t\hat{K}_\rho(m_i)] \exp[-i\frac{\Delta t}{2}\hat{V}_{ef}]. \quad (3.30)$$

Portanto, a equação (3.30) permite a propagação das funções de ondas em tempo real, isto é

$$\Psi_i(\rho, z, t + \Delta t) = \hat{S}\Psi_i(\rho, z, t). \quad (3.31)$$

No espaço de coordenadas o operador energia potencial é local e, portanto, pode ser aplicado diretamente nas funções de ondas  $\Psi_i(\rho, z, t)$  em cada ponto do *grid*.

A aplicação direta localmente do operador energia cinética também pode ser feita, no entanto, é necessário transformar as funções de ondas para o espaço de momento, pois nesse espaço  $\hat{K}_z$  é diagonal. Com o uso do método de Fourier dinâmico [68],  $\hat{K}_z$  pode ser aplicado. No espaço de momento,  $\hat{K}_z$  é justamente  $K(k_i) = k_i^2/2$ . Usando a transformada rápida de Fourier (FFT), transformamos as funções de ondas para o espaço

de momento e multiplica-se diretamente por  $K(k_i)$  em cada ponto  $k_i$ . Então, o inverso da FFT transforma as funções de onda para o espaço real.

Com o uso da equação (3.31), a densidade eletrônica dependente do tempo é então calculada para cada instante de tempo como a soma sobre os estados eletrônicos de KS ocupados:

$$n(\rho, z, t) = s_i \sum_{i \in \text{ocup}} |\Psi_i(\rho, z, t)|^2, \quad (3.32)$$

onde  $s_i = 2$  (para  $m = 0$ ) e  $4$  (para  $m \neq 0$ ).

O esquema de propagação temporal das funções de ondas é da seguinte forma:

1. Leitura das  $\psi_i^{KS}(\vec{r}, t_0)$  e dos correspondentes  $m_i$  a partir de um arquivo de entrada;
2. Transforma  $\psi_i^{KS}(\vec{r}, t_0)$  (coordenadas esféricas) para  $\Psi_i(\rho, z, t_0)$  (coordenadas cilíndricas);
3. Calcula a densidade  $n(\rho, z, t)$  do estado fundamental [equação (3.32)] e o potencial efetivo [equação (3.24)];
4. Multiplica as funções de ondas por  $\exp[-i\frac{\Delta t}{2}\hat{V}_{ef}]\Psi_i(\rho, z, t)$ ;
5. Transforma as funções de ondas para o espaço de momento através da FFT e multiplica por  $k_i^2/2$ ;
6. Transforma as funções de ondas de volta e multiplica por  $\exp[-i\Delta t\hat{K}_\rho(m_i)]$ ;
7. Novamente, multiplica as funções de ondas por  $\exp[-i\frac{\Delta t}{2}\hat{V}_{ef}]\Psi_i(\rho, z, t)$ ;
8. Para cada instante de tempo  $t$ , calcula a  $n(\rho, z, t)$  [equação (3.32)];
9. Recalcula o  $V_{ef}$  a partir da nova densidade e retorna ao passo 4. As etapas de 4-9 são repetidas a cada passo de tempo até atingir o tempo final  $t_f$ .

A partir dos cálculos numéricos da TD-DFT, as quantidades de interesse podem ser obtidas. O objetivo é calcular a perda de energia de projéteis devido a interação com o

*jellium*. Se o projétil for monoatômico, por exemplo, um próton, então a energia perdida para o *jellium* é obtida a partir da integração da força induzida sobre o próton:

$$E_{loss}^p = -v \int F(t) dt, \quad (3.33)$$

onde  $v$  é a velocidade constante com que o próton atravessa o *jellium*. A força induzida na direção de movimento  $z$  é obtida através da seguinte equação:

$$F_z = -\frac{\partial}{\partial z_0} V(x_0, y_0, z_0), \quad (3.34)$$

onde  $x_0, y_0$  e  $z_0$  são as coordenadas do sistema antigo (simetria esférica). O potencial induzido é dado por

$$V(x_0, y_0, z_0) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{R_{max}} \rho d\rho \int_{Z_{min}}^{Z_{max}} dz \frac{n_0^+(\rho, z) - n(\rho, z, t)}{[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2]^{1/2}}, \quad (3.35)$$

onde  $n(\rho, z, t)$  é a densidade eletrônica do *jellium* e  $n_0^+(\rho, z)$  é a densidade de *background*.

Com a equação (3.35), a força induzida na direção  $z$  é

$$F_z(t) = -2\pi \int \rho d\rho dz \frac{n_0^+(\rho, z) - n(\rho, z, t)}{[(z - z_0)^2]^{3/2}} (z - z_0). \quad (3.36)$$

A perda de energia é calculada como a perda de energia por unidade de caminho percorrido, isto é

$$S = \frac{E_{loss}^p}{2R_{cl}}. \quad (3.37)$$

onde  $2R_{cl}$  é o diâmetro do *jellium*. Portanto, a equação (3.37) fornece a perda de energia efetiva.

### 3.2.2 Cálculo da força de freamento de dímeros em um *jellium* esférico

Nessa seção, faremos uma rápida abordagem da TD-DFT recém generalizada para a interação de dímeros atravessando um *jellium* [37]. A execução dos cálculos é a mesma

como apresentada na seção anterior, exceto que agora os cálculos são realizados em 3 dimensões nas coordenadas cilíndricas  $(\rho, \phi, z)$ . O esquema da interação é mostrado na Figura 3.2. A distância internuclear do dímero  $\text{HeH}^{3+}$  é  $r_0 = 1,46^6$ . Como no caso de prótons, o dímero atravessa o *jellium* com velocidade constante. O ângulo  $\Theta$  (fixo no tempo) é aquele formado a partir da orientação do dímero com o eixo de movimento  $z$ .

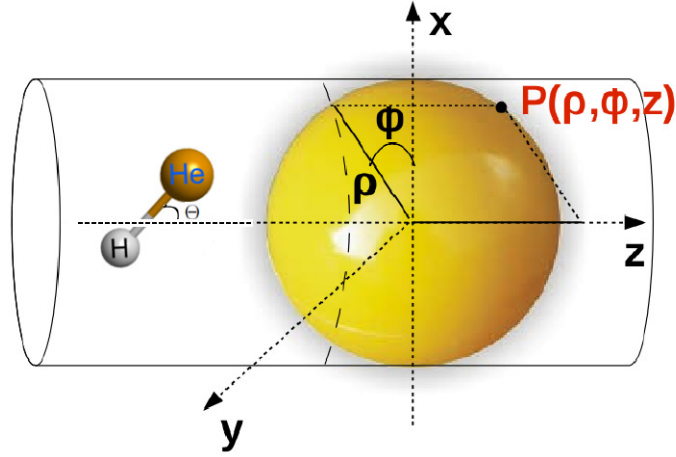


Figura 3.2: Esquema pictórico da interação de um dímero heteronuclear  $\text{HeH}^{3+}$  com o *jellium* esférico. O dímero atravessa o *jellium* passando pelo seu centro (eixo  $z$ ) com velocidade constante. De acordo com essa figura, o ângulo  $\Theta$  determina a orientação do dímero. A figura foi adaptada a partir da referência [45].

Agora, as funções de ondas dependem do ângulo azimutal  $\phi$ :

$$\Psi_i(\rho, \phi, z, t + \Delta t) = \hat{S}\Psi_i(\rho, \phi, z, t), \quad (3.38)$$

e a densidade eletrônica é dada por

$$n(\rho, \phi, z, t) = s_i \sum_{i \in \text{ocup}} |\Psi_i(\rho, \phi, z, t)|^2. \quad (3.39)$$

Os procedimentos para a execução dos cálculos são os mesmos como apresentado na página 29. Assim, a densidade eletrônica dependente do tempo [equação (3.39)] do sistema é obtida por propagação no tempo. A partir da densidade calculamos as forças que atuam em cada um dos íons dentro do *jellium*. A força de freamento eletrônico é calculada como a média da perda de energia por unidade de comprimento de caminho percorrido, ou

<sup>6</sup>Nas medidas experimentais de perda de energia, o dímero  $\text{HeH}^+$  tem uma distância internuclear de equilíbrio  $\sim 1,46$  [69]. Então, o valor usado de  $r_0$  nas simulações tem que ser o mesmo como nas medidas experimentais.

seja, a perda de energia é normalizada pelo diâmetro do *jellium*, resultando assim, em uma força de freamento efetiva. Portanto, se o projétil é um dímero de íons, a força de freamento é calculada separadamente para cada dos íons. A força de freamento total para o dímero é soma das duas contribuições, isto é,

$$S_{\text{HeH}^{3+}} = S_{\text{H}^+} + S_{\text{He}^{2+}}, \quad (3.40)$$

onde

$$S_{\text{H}^+} = \frac{E_{\text{loss}}^{\text{H}^+}}{2R_{\text{cl}}} \quad (3.41)$$

e

$$S_{\text{He}^{2+}} = \frac{E_{\text{loss}}^{\text{He}^{2+}}}{2R_{\text{cl}}}. \quad (3.42)$$

Como veremos no Capítulo 5, no modelo da IDA-Mol (generalização da IDA), as possíveis orientações do dímero já são levadas em contas nos cálculos de perda de energia através da integração sobre a esfera de Fermi deslocada (espaço de momento  $k$ ). Já no modelo da TD-DFT, os cálculos são realizados com uma orientação fixa ( $\Theta$  fixo) do dímero. Na prática, isso não vai ao encontro com a realidade, pois nas medidas experimentais essas possíveis orientações para a penetração do dímero no alvo são aleatórias. Portanto, para levar em conta essas possíveis orientações, uma aproximação é feita e consiste em fazer uma média sobre duas orientações do dímero no cálculo da razão de força de freamento, isto é,

$$R_{\text{med}}^{X^+} = \frac{2R_{\text{per}}^{X^+} + R_{\text{par}}^{X^+}}{3}, \quad (3.43)$$

onde  $R_{\text{per}}^{X^+}$  é a razão de força de freamento na orientação perpendicular ( $\Theta = 90^\circ$ ) com relação a direção de movimento (eixo  $z$ ), e  $R_{\text{par}}^{X^+}$  é a razão de freamento na direção paralela ( $\Theta = 0^\circ$ ). Nesse modelo da TD-DFT, o cálculo da força induzida sobre os íons correlacionados é feito para cada um dos íons pertencentes ao dímero. Assim, se quisermos calcular a razão de freamento na posição do íon  $\text{H}^+$ , então procedemos da seguinte forma:

$$R_{\text{per}}^{\text{H}^+} = \frac{S_{\text{H}^+}^{\text{dimer}}}{S_{\text{H}^+}^{\text{indep}}}, \quad (3.44)$$

---

onde todos os efeitos não lineares e lineares estão contidos na perda de energia  $S_{H^+}^{\text{dimer}}$ .

No capítulo seguinte, iremos apresentar os conceitos básicos da técnica experimental utilizada para a obtenção da perda de energia de dímeros em alvos sólidos. Os resultados obtidos a partir dessa técnica também serão apresentados no Capítulo 5.

## Fundamentos Experimentais

O espalhamento de íon de energia média (MEIS, do inglês: *Medium Energy Ion Scattering*) é uma técnica utilizada para estudar superfícies e interfaces em escala nanométrica [70]. MEIS é uma técnica de retroespalhamento de Rutherford, porém apresenta um sistema de detecção de alta resolução em energia. Em virtude disso, a técnica de MEIS proporciona o estudo de perfis de profundidade de camadas extremamente finas com grande precisão. Além disso, os íons retroespalhados são analisados em termos de sua energia sobre uma região angular da ordem de  $30^\circ$ , ao contrário da técnica de RBS, onde os íons retroespalhados coletados pelo detector são aqueles oriundos de um “único” ângulo. Uma vez que os íons coletados pelo detector advêm de vários ângulos, podemos obter mais informações sobre a estrutura cristalina de um dado material, por meio da análise de espectros angulares [71, 72]. Neste trabalho, a técnica de MEIS foi utilizada para a obtenção da perda de energia de  $\text{HeH}^+$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O que justifica o uso dessa técnica, e não a técnica de RBS, é o fato de que ela fornece a perda de energia na região onde a interação é puramente eletrônica, ou seja, a região onde a força de freamento apresenta o seu maior valor. Os resultados obtidos a partir da técnica de MEIS serão apresentados no Capítulo 5. Neste capítulo, faremos uma breve descrição dessa técnica e apresentaremos alguns resultados da literatura a fim de facilitar o entendimento da análise dos resultados que apresentaremos no Capítulo 5.

## 4.1 Análise da técnica experimental para o espalhamento de íon de energia média

Na técnica de MEIS, do Implantador Iônica - UFRGS, os feixes de íons utilizados são:  $H^+$  e  $He^+$ ; além do feixes moleculares:  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  e  $HeH^+$ . Entretanto, para os feixes moleculares, no detector são coletados apenas íons de  $H^+$  ou  $He^+$ . A detecção desses íons é feita em uma faixa de energia de 50–400 keV do feixe incidente. O sistema de detecção em MEIS é composto por um detector do tipo seção toroidal eletrostático, conforme ilustrado na Figura 4.1.

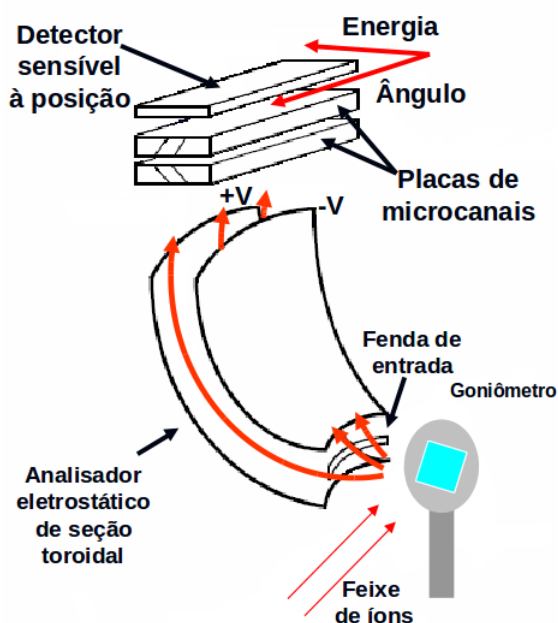


Figura 4.1: Desenho esquemático do analisador eletrostático de seção toroidal (detector).  
Figura extraída da referência [2].

De acordo com o aparato acima, um feixe de íons incide em uma amostra fixada no goniômetro. Os íons retroespalhados são coletados pelo analisador eletrostático de seção toroidal. Na parte inferior desse analisador, os íons coletados são aqueles que foram retroespalhados com ângulos de  $108^\circ$  a  $132^\circ$ . Esses íons passam dentro desse analisador eletrostático e são coletados nas placas de microcanais, as quais têm resolução em ângulo e energia. A fim de compreendermos melhor este sistema, o detector pode ser dividido em três partes: o analisador eletrostático de seção toroidal, o conjunto de placas de microcanais e o detector sensível à posição. Em seguida faremos uma sucinta descrição de cada um desses componentes. Detalhes adicionais sobre o sistema de detecção podem ser encontrados em [70].



### 4.1.1 Analisador eletrostático de seção toroidal

A seleção em energia dos íons retroespalhados da amostra é feita pelo analisador de seção toroidal eletrostático. Quando uma tensão é aplicada entre as placas da seção toroidal, os íons são selecionados de acordo com suas velocidades, isto é, de acordo com suas energias, e em seguida são encaminhados para as placas de microcanais. Do mesmo modo, a faixa de energia dos íons incidentes é definida através da faixa de tensão que pode ser aplicada nas placas da seção toroidal. Normalmente esta faixa de tensão vai desde 0,5 kV até 20–25kV. A relação entre a energia do íon que passa pelo analisador seção toroidal,  $E_p$ , e a tensão aplicada,  $V_p$ , é dada por  $E_p = kV_p$ ; onde  $k$  é um parâmetro que depende do tipo de detector. Em nosso caso,  $k = 100/(6keV/kV)$ .

Como já mencionado, o analisador eletrostático de seção toroidal permite a coleta de íons retroespalhados oriundos de vários ângulos, isto é, de 108 a 132°. Por esta razão, é permitido obter informações mais precisas das estruturas cristalinas das amostras em estudo.

### 4.1.2 Análise das placas de microcanais

Conforme ilustrado na Figura 4.2, a placa de microcanais consiste de um conjunto de tubos de vidro, ou canais, fundidos na forma de um disco bastante fino.

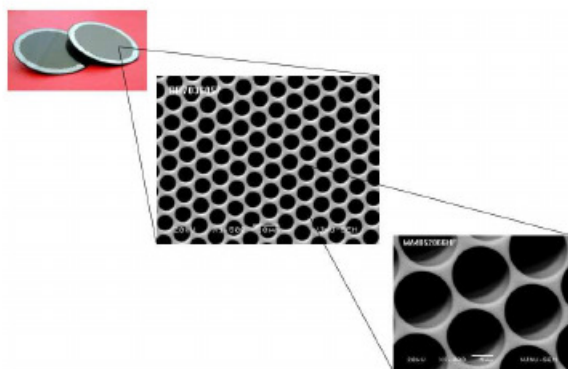


Figura 4.2: Exemplo de placas de microcanais (extraído de: <http://mcp-detector.com/>).

Os tubos tem um diâmetro de aproximadamente  $25\mu\text{m}$ , os quais apresentam uma superfície resistiva interna capaz de emitir elétrons secundários em uma taxa elevada. O funcionamento deste multiplicador de elétrons é feito em vácuo mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrôdos das bordas de seus tubos.

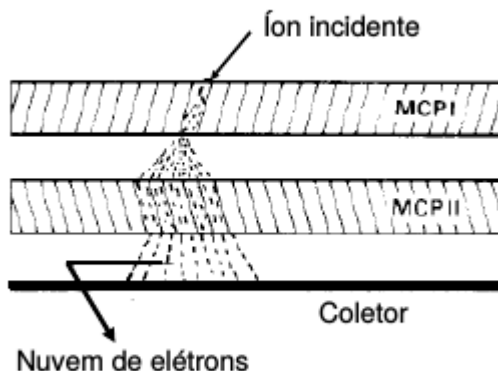


Figura 4.3: Placas de microcanais (ver em: <http://mcp-detector.com/>).

Quando um íon penetra na parte de baixo potencial de um dos tubos e colide com a parede, então são produzidos vários elétrons secundários. Em seguida, estes elétrons são acelerados por um campo axial aplicado, ocasionando a produção de mais elétrons secundários oriundos das novas colisões com a parede dos tubos. Este processo se repete por várias vezes dentro do canal, e um grande número de elétrons (da ordem de  $10^8$  por íon incidente) finalmente atinge a saída de mais alto potencial, conforme ilustrado na Figura 4.3. Para mais detalhes, ver [73].

### 4.1.3 Análise do detector sensível à posição

Os elétrons oriundo das placas de microcanais carregam a informação proveniente dos íons retroespalhados da amostra em estudo.

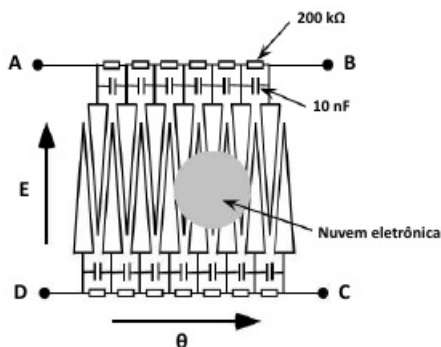


Figura 4.4: Desenho esquemático do funcionamento de um conjunto de placas de microcanais usados na técnica MEIS (extraído de: <http://mcp-detector.com/>).

Tais informações consistem da energia do íon e do ângulo de retroespalhamento. De acordo com a Figura 4.4, a posição dos íons é determinada através de um detector 2-D.

Esse detector consiste de dois conjuntos de elétrodos triangulares, de tal modo que cada conjunto tenha os seus vértices direcionados para a região central do detector. Estes dois conjuntos estão eletricamente isolados um do outro. Além disso, os triângulos vizinhos de cada conjunto estão acoplados por capacitores e resistores. Os dois triângulos da extremidades de cada conjunto estão conectados a pré-amplificadores sensíveis à carga (pontos A, B, C e D). Assim, cada triângulo está associado a dois capacitores, ligados a dois pré-amplificadores de cada conjunto. Então, os elétrons ou nuvem eletrônica incide sobre estes conjuntos, e o sinal recebido por cada pré-amplificador será relacionado à posição na qual o sinal foi originado.

O ângulo pelo qual os íons são espalhados e coletados é determinado pela razão  $(A+B)/(A+B+C+D)$ . A posição radial do íon, a qual está relacionada à energia, é determinada pela razão das cargas que chegam nos dois conjuntos de triângulos  $(B+C)/(A+B+C+D)$ . Então, podemos perceber que o diâmetro da nuvem de carga que incide no detector deve ser suficientemente grande para atingir mais do que um triângulo. A resolução em energia da técnica MEIS do Implator Iônico - UFRGS, é de  $\Delta E/E = 3 \times 10^{-3}$ , e a resolução em ângulo é de  $\Delta\theta = 0,08^\circ$ .

Uma vez que os quatro pré-amplificadores sensíveis à carga estão conectados a um decodificador de posição 2-D, este determina a posição angular e de energia de cada íon detectado. Em seguida, esta informação é armazenada e apresentada na forma de um histograma. A Figura 4.5 é um exemplo de um espectro 2-D obtido pela técnica de MEIS, pela incidência de um feixe de  $H_2^+$  em um filme ultrafino (3,5 nm) de  $TiO_2$ , bem como a conversão para o espectro 1-D, o qual é obtido a partir da soma de um intervalo angular, conforme mostra a Figura 4.6.

## 4.2 Utilização do Software PowerMEIS

Antes de iniciarmos com um exemplo de espectro obtido a partir da técnica MEIS, faremos primeiro um rápido comentário do software PowerMEIS, o qual é baseado em um programa de Monte-Carlo [31, 46]. Como veremos no Capítulo 5, os espectros apresentam ruídos, dificultando a análise do efeito de vizinhança na perda de energia por comparação entre os espectros de perda de energia de íons e dímeros. Então, para termos uma melhor análise desse efeito, é feito um ajuste desses espectros de perda de energia através do

software PowerMEIS. Para simularmos a perda de energia de íons monoatômicos é fornecido ao software alguns parâmetros (variáveis) de entrada, tais como a energia do feixe, a resolução experimental, o *straggling*<sup>1</sup> [74] intrínseco e a espessura do filme. Uma vez que o ajuste é feito, então o valor dessa espessura é usado para o ajuste dos espectros de perda de energia de íons moleculares. Nos ajustes feitos para os espectros de perda de energia molecular, além do fornecimento da espessura (parâmetro fixo), o ajuste é concluído com a entrada de mais dois parâmetros variáveis, isto é, a razão de perda de energia ou de força de freamento (R) e a explosão de Coulomb. Uma vez que o ajuste é feito, temos então o valor de R para cada uma das energias do feixe molecular incidente, bem como o valor da explosão de coulombiana ( $\sigma_c$ ). A seguir, faremos uma discussão sucinta sobre a explosão de Coulomb, uma vez que esta se manifesta no *straggling* de energia do feixe molecular. A seguir, apresentaremos um exemplo de espectro obtido para a perda de energia usando a técnica de MEIS. O objetivo é facilitar ao leitor o entendimento dos efeitos de vizinhança e explosão de Coulomb [28, 31], os quais são analisados nos resultados que apresentaremos neste trabalho.

#### 4.2.1 Um exemplo de resultado obtido pela técnica de MEIS

A Figura 4.5 mostra o espectro 2D obtido a partir da técnica de MEIS, pela incidência de um feixe de  $H_2^+$  com energia de 175 keV/u em um filme de  $TiO_2$  [31].

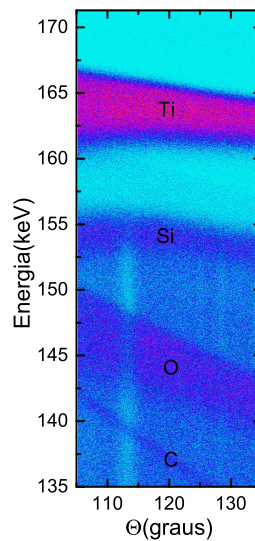


Figura 4.5: Espectro 2D obtido via MEIS, com 175 keV/u de  $H_2^+$  em  $TiO_2$ .

<sup>1</sup>Na passagem de um íon ou dímero em um alvo ocorre uma sucessão de colisões individuais entre os íons e o alvo. Desse modo, não se pode negar a natureza estatística desses eventos, e um dos resultados dessa natureza aparece sob a forma de *straggling*, ou seja, um alargamento na distribuição de energias que o feixe incidente sofre ao passar por um alvo.

Os pontos em vermelho significam uma maior contagem dos íons retroespalhados pelo Ti. A partir da Figura 4.5, podemos construir um espectro de perda de energia para um dado intervalo angular, isto é, se faz uma soma de  $124^\circ$  a  $132^\circ$ , tendo como referência o ângulo de  $128^\circ$ . O resultado final é a Figura 4.6.

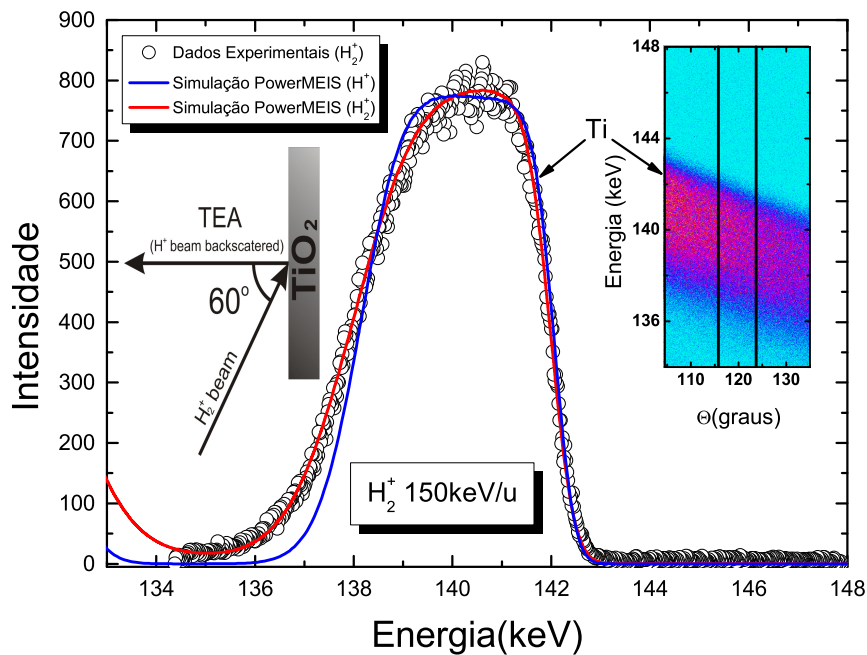


Figura 4.6: Espectro 1D (a esquerda) e 2D (a direita) obtido pela técnica de MEIS, pela incidência do feixe de  $H^+$  (curva azul) e  $H_2^+$  (curva vermelha) a  $150 \text{ keV/u}$  em um filme de  $TiO_2$ .

Note que a curva de perda de energia molecular (curva vermelha) sofreu um aumento em sua largura à meia altura quando comparada com o caso atômico (curva azul). Além disso, podemos observar o efeito da explosão de Coulomb na perda de energia molecular [28], isto é, uma suave inclinação com respeito a curva atômica. Como veremos na Seção 5.4, estes efeitos também são apreciados na perda de energia do  $HeH^+$  em  $Al_2O_3$ , porém, de forma bem mais acentuada. Finalmente, os resultados inéditos desse trabalho são apresentaremos no próximo capítulo.

## Resultados e Discussões

A apresentação dos resultados é iniciada com a generalização do modelo IDA para a perda de energia de dímeros em um gás de elétrons, sendo nomeada neste trabalho como IDA-Mol. Após essa generalização, iremos propor uma correção para a carga de polarização em torno do íon  $Z_1$  devido a presença de um outro íon  $Z_2$  na sua vizinhança. Feito isso, seguimos com a apresentação dos resultados para os potenciais de espalhamento auto-consistentes devido a interação elétron-íon. Como uma aplicação, a perda de energia de íons de  $H^+$  em Al, Nb e C também é apresentada. E, por último, mostraremos os resultados inéditos experimentais para a perda de energia de  $HeH^+$  em  $Al_2O_3$ , com os seus respectivos ajustes feitos a partir do uso do software PowerMEIS [46]. Posteriormente, exibiremos os resultados para a razão de força de freamento eletrônico molecular fornecidos pelo modelo analítico IDA-Mol. Os resultados teóricos são comparados com os nossos dados experimentais para  $HeH^+$  em  $Al_2O_3$ , com os resultados da TD-DFT (versão molecular) e também com os resultados fornecidos a partir do formalismo dielétrico de Lindhard. Mostraremos ainda, que, a partir de alguns resultados extraídos do modelo IDA-Mol, o efeito de vizinhança observado em baixas energias (interferência negativa) e altas energias (interferência positiva) podem agora ser explicados a partir da análise dos termos de interferências e através da manifestação do efeito de vizinhança apresentado no termo de perda de energia S.

## 5.1 Generalizando a IDA para a interação de dímeros em uma FEG

No caso monoatômico, a força induzida é calculada sobre o íon, isto é,  $\vec{r}_1 = 0$ . Agora, vamos considerar um dímero de íons (ambos com carga atômica  $Z_1$  e  $Z_2$ ) separados por uma distância internuclear  $r_0$ , onde o primeiro íon ( $Z_1$ ) encontra-se em  $\vec{r}_1 = 0$ . Esta configuração é mostrada na Figura 5.1 e é uma representação pictórica de um dímero interagindo com um meio eletrônico. Conforme ilustrado, ambos os íons produzem um *wake* ao atravessar esse meio. Os íons correlacionados, além de perturbarem o meio em que se propagam, eles também se perturbam entre si. Portanto, a extensão da IDA para casos moleculares tem como premissa tentar descrever o mais correto a superposição de *wakes* produzidos por cada um dos íons. Na prática, estamos propondo um modelo de cálculo que seja capaz de simular os efeitos não lineares observados nos dados experimentais [27, 28]. Uma descrição mais precisa destes efeitos produz um valor mais acurado para a perda de energia de dímeros, principalmente na região onde o seu valor é máximo.

O ponto de partida para o desenvolvimento da extensão da IDA para dímeros é reescrever a equação (2.5) para dois íons. O objetivo é calcular a perda de energia na posição de cada íon levando em conta não apenas a interação desses íons com o gás de elétrons, mas também a perturbação que cada um desses íons provoca sobre o outro. Ou seja, o íon numa posição  $\vec{r}_1$  perturba o gás de elétrons, e esse sistema íon-alvo sofre uma perturbação a partir do seu vizinho mais próximo (este está em uma posição  $\vec{r}_2$  e também perturba o gás de elétrons).

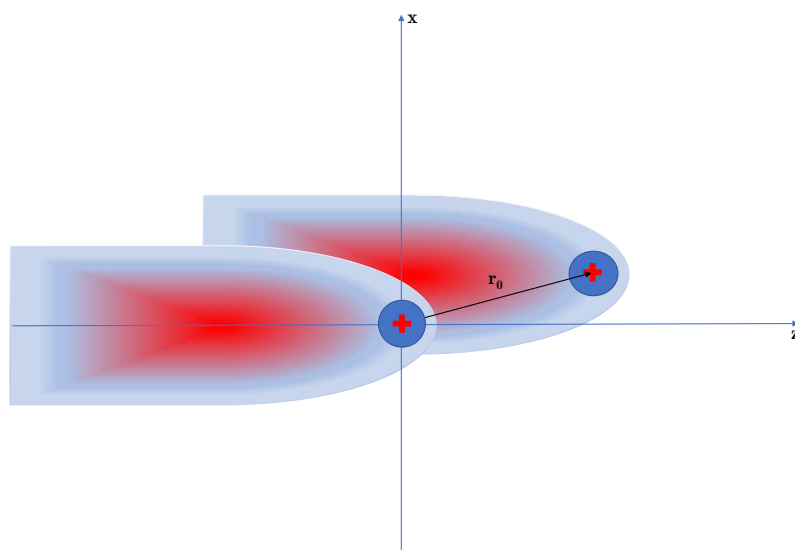


Figura 5.1: Representação pictórica da superposição de *wakes* das cargas positivas.

Conforme ilustrado na Figura 5.1, a separação entre os íons é  $\vec{r}_0$ . A partir de agora, os íons serão referenciados pelas suas respectivas cargas, isto é,  $Z_1$  e  $Z_2$ . A partir da interação de  $Z_1$  com os elétrons do meio, tem-se o surgimento de uma força induzida sobre  $Z_1$ . Além dessa força, aparece também uma segunda força sobre  $Z_1$ , isto é, é a força induzida por  $Z_2$  exercida sobre  $Z_1$ . A interação de  $Z_1$  com o gás de elétrons e a força que aparece sobre ele a partir de um segundo centro de espalhamento pode ser expressada da seguinte forma:

$$\vec{F}_{ind}^{(1)} = -Z_1 \left[ \vec{\nabla}_{\vec{r}} V_{ind}^{(1)}(\vec{r}) \right]_{\vec{r}=\vec{r}_1} + \vec{F}_{ind}^{(1,2)}, \quad (5.1)$$

onde

$$\vec{F}_{ind}^{(1,2)} = -Z_1 \left[ \vec{\nabla}_{\vec{r}} V_{ind}^{(2)}(\vec{r}) \right]_{\vec{r}=\vec{r}_1} \quad (5.2)$$

é a força exercida sobre  $Z_1$  a partir do seu vizinho  $Z_2$ . A partir de agora, a força  $\vec{F}_{ind}^{(1,2)}$  será referenciada como a força exercida sobre  $Z_1$ . Se o cálculo da perda de energia for feito na posição de  $Z_2$ , então a força exercida sobre  $Z_2$  é aquela cuja força induzida é devido a interação de  $Z_1$  com o gás de elétrons, a qual é denotado por  $\vec{F}_{ind}^{(2,1)}$ . Os termos  $V_{ind}^{(1)}(\vec{r})$  e  $V_{ind}^{(2)}(\vec{r})$  são os potenciais induzidos devido a interação de  $Z_1$  e  $Z_2$  com o gás de elétrons, calculados em uma dada posição  $\vec{r}$  do espaço, respectivamente.

O gradiente do potencial induzido, contido no primeiro termo do lado direito da equação (5.1), rende

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} V_{ind}^{(1)}(\vec{r}) = \left[ \int d^3 r' \vec{\nabla}_{\vec{r}} \frac{n_{ind}^{(1)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right]_{\vec{r}=\vec{r}_1} = - \int d^3 r' \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} \frac{n_{ind}^{(1)}(\vec{r}')}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'|}, \quad (5.3)$$

onde  $n_{ind}^{(1)}$  é a densidade induzida por  $Z_1$ .

Agora, vamos calcular gradiente do potencial induzido para a força induzida da equação (5.2). Assim, temos que

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} V_{ind}^{(2)}(\vec{r}) = \int d^3 r' \vec{\nabla}_{\vec{r}} \frac{n_{ind}^{(2)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (5.4)$$

O cálculo da densidade induzida  $n_{ind}^{(2)}(\vec{r})$  não pode ser feito a menos que façamos o deslocamento do eixo de coordenadas  $(0, 0, 0)$  para a posição onde a densidade induzida tem o seu valor máximo, isto é, na posição de  $Z_2$ :



$$n_{ind}^{(2)}(\vec{r}) = \rho_{ind}^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_2). \quad (5.5)$$

Assim, a equação (5.4) fica

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} V_{ind}^{(2)}(\vec{r}) = \int d^3 r' \vec{\nabla}_{\vec{r}} \left( \frac{\rho_{ind}^{(2)}(\vec{r}' - \vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right). \quad (5.6)$$

Fazendo uma mudança de variável do tipo  $\vec{r}'' = \vec{r}' - \vec{r}_2$  na equação acima, obtemos

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} V_{ind}^{(2)}(\vec{r}) = \int d^3 r'' \vec{\nabla}_{\vec{r}} \left( \frac{\rho_{ind}^{(2)}(\vec{r}'')}{|\vec{r} - \vec{r}'' - \vec{r}_2|} \right). \quad (5.7)$$

Agora, calculando essa quantidade [equação (5.7)] na posição de  $Z_1$ , isto é,  $\vec{r} = \vec{0}$ , obtemos

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} V_{ind}^{(2)}(\vec{r}) = - \int d^3 r'' \vec{\nabla}_{\vec{r}_2} \left( \frac{\rho_{ind}^{(2)}(\vec{r}'')}{|\vec{r}'' + \vec{r}_2|} \right). \quad (5.8)$$

A quantidade  $\vec{F}_{ind}^{(1,2)}$  é calculada na posição onde se encontra o íon  $Z_1$ , isto é,  $\vec{r}_2 = -\vec{r}_2$ . Assim, obtemos

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} V_{ind}^{(2)}(\vec{r}) = \int d^3 r'' \vec{\nabla}_{\vec{r}_2} \left( \frac{\rho_{ind}^{(2)}(\vec{r}'')}{|\vec{r}'' - \vec{r}_2|} \right). \quad (5.9)$$

Ou ainda

$$\vec{F}_{ind}^{(1,2)} = -Z_1 \int d^3 r' \vec{\nabla}_{\vec{r}_2} \left( \frac{\rho_{ind}^{(2)}(\vec{r}')}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'|} \right). \quad (5.10)$$

Em medidas de perda de energia (ou força de freamento) existem várias orientações possíveis de o dímero penetrar o alvo. Para que essas possíveis orientações do dímero sejam levadas em conta nos cálculos, é feita uma média angular sob a  $\vec{F}_{ind}^{(1,2)}$ . Conforme ilustrado na Figura 5.2, a partir de uma varredura de  $r_0$  em torno do íon com carga  $Z_1$  (colocado na origem de coordenadas), a média dessa força é dada por

$$\langle \vec{F}_{ind}^{(1,2)} \rangle = \int d^3 \vec{r}_2 \mathcal{P}(\vec{r}_2) \vec{F}_{ind}^{(1,2)}. \quad (5.11)$$

A integral de volume da função  $\mathcal{P}(\vec{r}_2)$  fornece a probabilidade de encontrar  $Z_2$  em torno

de  $Z_1$ . Dito de outra forma,  $Z_2$  pode ser visto por  $Z_1$  como uma carga de anti-blindagem. O cálculo dessa função será feito mais adiante considerando uma função do tipo casca esférica. A partir do cálculo da equação (5.11), as possíveis orientações do dímero são levadas em conta.

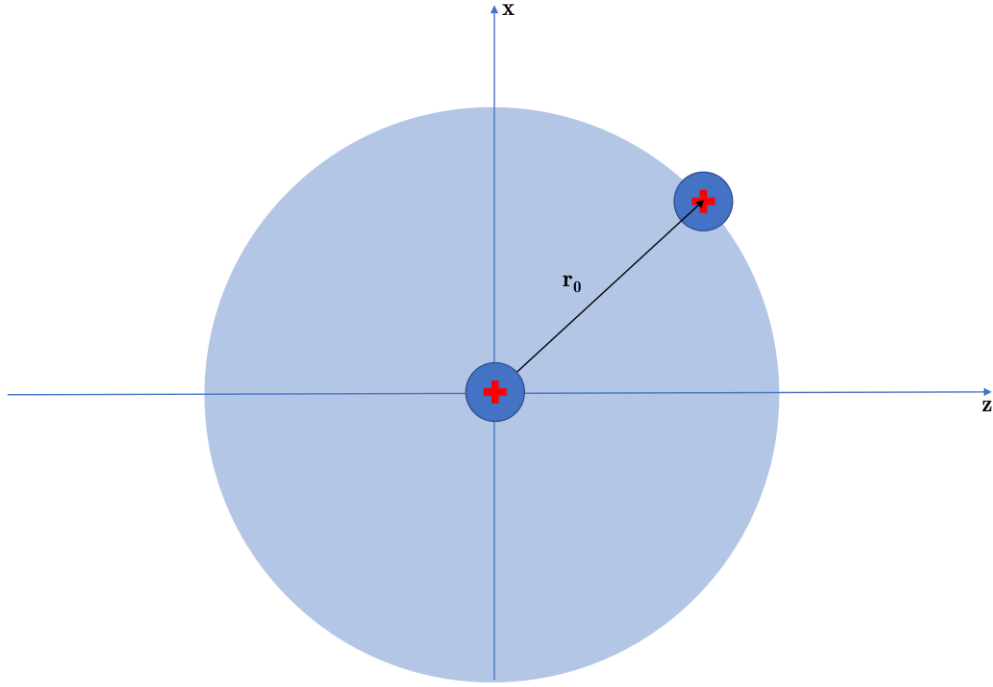


Figura 5.2: Representação pictórica para a média da  $\vec{F}_{ind}^{(1,2)}$ . Essa média angular fornece a probabilidade de encontrar  $Z_2$  em torno de  $Z_1$  para uma distância (fixa) internuclear  $r_0$ .

A partir das equações (2.5), (2.11), (5.1) e (5.11), podemos iniciar o desenvolvimento dos cálculos para a perda de energia na posição de  $Z_1$ . Assim,

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} = & -Z_1 \left[ \int \hat{v} \cdot \nabla_{\vec{r}_1} \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'|} \right) n_{ind}^{(1)}(\vec{r}') d^3 r' \right]_{\vec{r}_1=0} \\ & - Z_1 \int n_{ind}^{(2)}(\vec{r}') d^3 r' \int \hat{v} \cdot \nabla_{\vec{r}_2} \left( \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'|} \right) \mathcal{P}(\vec{r}_2) d^3 r_2. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Se quisermos simular a perturbação de  $Z_1$  sobre o seu vizinho  $Z_2$ , então trocamos a densidade induzida por  $Z_2$  pela densidade induzida de  $Z_1$ , isto é,  $n_{ind}^{(1)}$ . Portanto, o segundo termo do lado direito da equação (5.12) corresponde a um termo de interferência na posição de  $Z_1$ . Ainda do lado direito da mesma equação, o primeiro termo corresponde a contribuição individual da perda de energia calculada a partir de  $Z_1$ , e dá exatamente a equação (2.19), exceto que agora a densidade de carga induzida por  $Z_1$  é modificada pela

presença do seu vizinho  $Z_2$ . O desenvolvimento da (5.12) foi feito no Apêndice B.3. A perda de energia eletrônica molecular total é então dada por:

$$\left(\frac{dE}{dz}\right)_{tot} = \left(\frac{dE}{dz}\right)_{Z_1} + \left(\frac{dE}{dz}\right)_{Z_2}, \quad (5.13)$$

onde

$$\left(\frac{dE}{dz}\right)_{Z_1} = S_{1,2} + I_{1,2} \quad (5.14)$$

e

$$\left(\frac{dE}{dz}\right)_{Z_2} = S_{2,1} + I_{2,1}. \quad (5.15)$$

Para a perda de energia em  $Z_1$ , temos que

$$S_{1,2} = \frac{Z_1}{8\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} \frac{dk}{k} [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin [2(\delta_{\ell}^{(1)}(k) - \delta_{\ell+1}^{(1)}(k))] \quad (5.16)$$

e

$$I_{1,2} = -\frac{Z_1}{2\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} dk [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \times \sum_{\ell'} \sin [\delta_{\ell'}^{(2)}(k) - \delta_{\ell'+1}^{(2)}(k)] (\ell' + 1) \int dr' r'^2 \Phi'(r') \mathcal{R}_{k,\ell'}^{(2)}(r') \mathcal{R}_{k,\ell'+1}^{(2)}(r'). \quad (5.17)$$

A perda de energia em  $Z_2$  é obtida de forma direta devido a simetria do sistema:

$$S_{2,1} = \frac{Z_2}{8\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} \frac{dk}{k} [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin [2(\delta_{\ell}^{(2)}(k) - \delta_{\ell+1}^{(2)}(k))] \quad (5.18)$$

e

$$\begin{aligned}
I_{2,1} = & -\frac{Z_2}{2\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} dk [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \\
& \times \sum_{\ell'} \sin \left[ \delta_{\ell'}^{(1)}(k) - \delta_{\ell'+1}^{(1)}(k) \right] (\ell' + 1) \int dr' r'^2 \Phi'(r') \mathcal{R}_{k,\ell'}^{(1)}(r') \mathcal{R}_{k,\ell'+1}^{(1)}(r').
\end{aligned} \tag{5.19}$$

A equação (5.14) é perda de energia relativa a  $Z_1$ , onde  $I_{1,2}$  é o termo de interferência adicional à perda de energia  $S_{1,2}$ . Para a equação (5.15), a explicação é a mesma, exceto que agora a perda de energia é relativa a  $Z_2$ . Nas equações (5.17) e (5.19), a derivada com respeito a  $r'$  da função de blindagem é dada por

$$\Phi'(r') = 4\pi \frac{d}{dr'} \left[ \frac{1}{r'} \int_0^{r'} r_2^2 dr_2 \mathcal{P}(r_2) + \int_{r'}^{\infty} r_2 dr_2 \mathcal{P}(r_2) \right]. \tag{5.20}$$

O desenvolvimento da equação (5.20) foi feito no Apêndice B.3.1 e o resultado final para uma distância fixa  $r_0$  entre  $Z_1$  e  $Z_2$  é

$$\Phi'(r') = \begin{cases} -1/r'^2, & \text{para } r_2 > r_0 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}. \tag{5.21}$$

O cálculo da perda de energia a partir da equação (5.13) requer o conhecimento dos deslocamentos de fase e das funções de ondas radiais  $\mathcal{R}_{k,\ell'}$ , as quais são soluções da equação radial de Schrödinger, isto é, a equação (2.9). Se o potencial de espalhamento é conhecido, então essas soluções podem ser determinadas numericamente em um caminho auto-consistente. Portanto, na próxima seção iremos propor a forma dos potenciais de espalhamentos para a interação elétron-íon, de forma que a perturbação do seu vizinho mais próximo (um segundo centro de espalhamento) também seja levado em conta. Conforme mostraremos na próxima seção, com essas soluções podemos encontrar os deslocamentos de fase no limite assintótico. Assim, conhecidos os deslocamentos de fase e as soluções  $\mathcal{R}_{k,\ell'}$ , a perda de energia molecular total pode ser calculada de forma imediata.

## 5.2 Correção para a carga de polarização nos potenciais de espalhamento devido a interação elétron-dímero

Na interação íon-alvo<sup>1</sup>, o elétron incidente vê um potencial de espalhamento blindado pelos elétrons do meio. Vamos supor que o processo de interação é aquele em que o espalhamento do elétron ocorre com o íon  $Z_1$ . Dependendo do valor do momento angular orbital  $\ell$  do elétron incidente, o elétron vê um potencial blindado, cuja carga de blindagem é uma mistura de cargas de polarização induzidas a partir de  $Z_1$  e  $Z_2$ . Então, torna-se necessário saber qual é a carga de polarização criada por  $Z_2$ , pois, dependendo do comprimento de blindagem pela qual o elétron sofre um espalhamento, essa carga de polarização deverá ser adicionada à carga de polarização induzida por  $Z_1$ . Dito de outra forma, queremos saber qual é o potencial efetivo visto pelo elétron incidente, dependendo do seu momento  $k$  e momento angular orbital  $\ell$ . A Figura 5.3 é uma boa representação dessa interação. Então, dependendo do valor de  $\ell$  e  $k$  do elétron, o potencial efetivo apresenta um comprimento de blindagem  $r^*$ , o qual poderá consistir de uma mistura de carga de polarização.

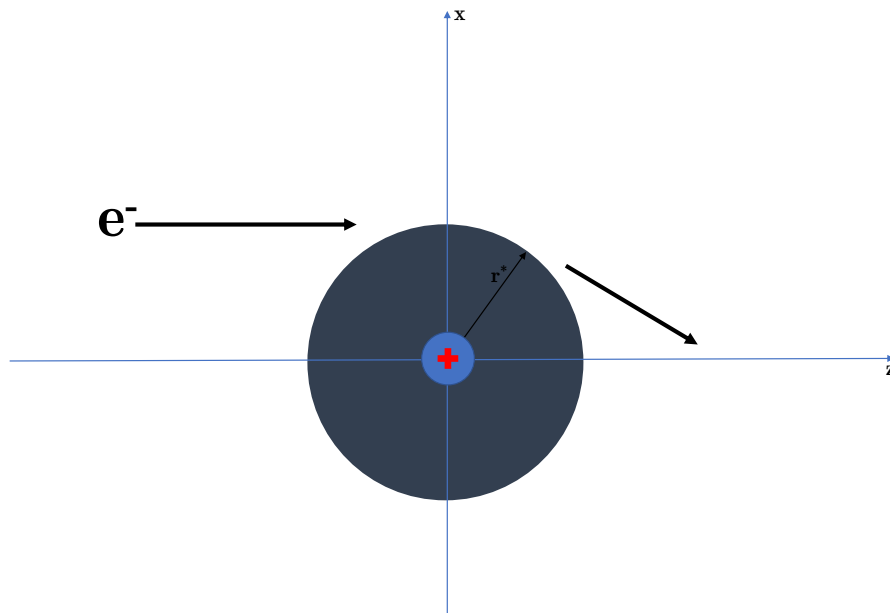


Figura 5.3: Representação pictórica para a média da  $\mathcal{P}(\vec{r}_2)$ . Essa média angular fornece a probabilidade de encontrar  $Z_2$  em torno de  $Z_1$  para uma distância (fixa) internuclear  $r_0$ .

<sup>1</sup>Aqui, o projétil é um dímero de íons, mas estamos analisando o espalhamento do elétron a partir de um dos centros de espalhamento, por exemplo,  $Z_1$ .

Desta forma, podemos escrever o potencial visto pelo elétron incidente da seguinte maneira:

$$V^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}_1) = - \left( Z_1 + Q_{ind}^{(2)} \right) \frac{e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_1|}}{|\vec{r} - \vec{r}_1|}, \quad (5.22)$$

onde  $Q_{ind}^{(2)}$  é a carga induzida por  $Z_2$ . Se  $Q_{ind}^{(2)} \rightarrow 0$ , então o potencial visto pelo elétron é simplesmente um potencial do tipo Yukawa de um único centro de espalhamento. Na posição de  $Z_2$ , temos

$$V^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_2) = - \left( Z_2 + Q_{ind}^{(1)} \right) \frac{e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_2|}}{|\vec{r} - \vec{r}_2|}, \quad (5.23)$$

onde  $Q_{ind}^{(1)}$  é a carga induzida a partir de  $Z_1$ .

As cargas induzidas em ambos os centros de espalhamento podem ser determinadas a partir da lei de Gauss na forma integral. Conforme mostrado na Figura 5.1, a distância entre  $Z_1$  e  $Z_2$  é  $r_0$ . Então, a carga induzida por  $Z_2$  pode ser obtida através de

$$Q_{ind}^{(2)} = \int_0^{r^*} r^2 dr \int d\Omega \rho_{ind}^{(2)}, \quad (5.24)$$

onde o limite superior  $r^*$  é equivalente ao parâmetro de impacto  $b$  da teoria de espalhamento semi-clássica. Nota-se que a integral sobre todo o volume é igual a  $-Z_2$ , mas aqui estamos interessados somente na fração dessa carga que influenciará o espalhamento dos elétrons com o íon  $Z_1$ . A equação de Poisson nos permite calcular a densidade de carga induzida  $\rho_{ind}^{(2)}$  a partir da média angular sobre  $\vec{r}_0$ . Em outras palavras, fazemos uma varredura angular a partir da posição de  $Z_1$  até uma distância  $r_0$  (posição de  $Z_2$ ). Assim, temos que

$$\rho_{ind}^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_0) = -\frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{r}}^2 V_{ind}(\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (5.25)$$

onde o potencial induzido é a diferença dos potenciais de Yukawa e Coulomb puro, isto é,

$$V_{ind}(\vec{r} - \vec{r}_0) = -Z_2 \left( \frac{e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} \right). \quad (5.26)$$

O potencial induzido pode ser escrito na forma de expansão multipolar, de onde obtemos

$$\rho_{ind}^{(2)}(r_{<}, r_{>}) = -\frac{Z_2}{4\pi} \nabla_r^2 \left( \frac{\sinh(\alpha r_{<})}{\alpha r_{<}} \frac{e^{-\alpha r_{>}}}{r_{>}} - \frac{1}{r_{>}} \right), \quad (5.27)$$

onde  $r_{<} = \min(r, r_0)$  e  $r_{>} = \max(r, r_0)$ .

Usando a contribuição da parte radial

$$\nabla_r^2 F(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dF}{dr}, \quad (5.28)$$

onde

$$F \equiv \frac{\sinh(\alpha r_{<})}{\alpha r_{<}} \frac{e^{-\alpha r_{>}}}{r_{>}} - \frac{1}{r_{>}}, \quad (5.29)$$

obtemos:

$$\nabla_r^2 F(r) = \begin{cases} \frac{\alpha}{r} \sinh(\alpha r) \frac{e^{-\alpha r_0}}{r_0}, & \text{para } r < r_0 \\ \frac{\alpha}{r_0} \sinh(\alpha r_0) \frac{e^{-\alpha r}}{r}, & \text{para } r > r_0 \end{cases}. \quad (5.30)$$

A partir das equações (5.30) e (5.27) podemos calcular a (5.24):

$$\begin{aligned} Q_{ind}^{(2)} &= -\frac{Z_2 \alpha}{4\pi r_0} \int_0^{r^*} r^2 dr \left[ \frac{e^{-\alpha r_0}}{r} \sinh(\alpha r) \Theta(r_0 - r) + \sinh(\alpha r_0) \frac{e^{-\alpha r}}{r} \Theta(r - r_0) \right] \\ &= -\frac{Z_2 \alpha}{4\pi r_0} \int_0^{r^*} r dr \left[ e^{-\alpha r_0} \sinh(\alpha r) \Theta(r_0 - r) + \sinh(\alpha r_0) e^{-\alpha r} \Theta(r - r_0) \right], \end{aligned} \quad (5.31)$$

onde  $\Theta(x)$  é a função de Heaviside. A equação (5.31) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} Q_{ind}^{(2)}(r^*) &= -\frac{Z_2 \alpha e^{-\alpha r_0}}{r_0} \left[ \int_0^{r^*} r dr \sinh(\alpha r) \Theta(r_0 - r) + \sinh(\alpha r_0) \int_{r^*}^{r_0} r dr e^{-\alpha r} \Theta(r - r_0) \right] \\ &= -\frac{Z_2 e^{-\alpha r_0}}{r_0} \left( r^* \cosh(\alpha r^*) - \frac{\sinh(\alpha r^*)}{\alpha} \right), \end{aligned} \quad (5.32)$$

para  $r^* < r_0$ , e

$$\begin{aligned}
 Q_{ind}^{(2)}(r^*) &= -\frac{Z_2 \alpha e^{-\alpha r_0}}{r_0} \left[ \int_0^{r_0} r dr \sinh(\alpha r) \Theta(r_0 - r) + \sinh(\alpha r_0) \int_{r_0}^{r^*} r dr e^{-\alpha r} \Theta(r - r_0) \right] \\
 &= \frac{Z_2 e^{-\alpha(r^*+r_0)}}{\alpha r_0} [\cosh(\alpha r_0) + \sinh(\alpha r_0)] [-\alpha r_0 e^{\alpha r^*} + (1 + \alpha r^*) \sinh(\alpha r_0)]
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

para  $r^* > r_0$ . Portanto, na posição de  $Z_1$ , o potencial visto pelos elétrons incidentes é aquele dado pela equação (5.22) e com  $Q_{ind}^{(2)}$  dada pelas equações (5.32) e (5.33), dependendo do valor de  $r^*$ . Na Seção 5.2, a Figura 5.3 representa pictoricamente o potencial de *wake* criado por  $Z_1$ , e a área delimitada por  $r_0$  representa a média angular feita para  $\rho_{ind}^{(2)}$ .

Na posição de  $Z_2$ <sup>2</sup>, o potencial é dado pela equação (5.23), onde  $Q_{ind}^{(1)}$  é dado por:

$$Q_{ind}^{(1)}(r^*) = -\frac{Z_1 e^{-\alpha r_0}}{r_0} \left( r^* \cosh(\alpha r^*) - \frac{\sinh(\alpha r^*)}{\alpha} \right). \tag{5.34}$$

para  $r^* < r_0$ , e

$$Q_{ind}^{(1)}(r^*) = \frac{Z_1 e^{-\alpha(r^*+r_0)}}{\alpha r_0} [\cosh(\alpha r_0) + \sinh(\alpha r_0)] [-\alpha r_0 e^{\alpha r^*} + (1 + \alpha r^*) \sinh(\alpha r_0)]. \tag{5.35}$$

para  $r^* > r_0$ .

Na teoria de colisões semi-clássicas, o estudo do espalhamento de partículas por um potencial pode ser feito a partir do mapeamento das trajetórias delas. Como é sabido, a distância pela qual as partículas são espalhadas a partir do centro de espalhamento é definida como parâmetro de impacto  $b$ , onde semi-classicamente  $b \sim \ell/k$ . Então, partículas com momentos angulares orbitais altos apresentam grandes parâmetros de impactos, ou seja, a interação delas com o potencial tende a ser cada vez mais fraca. Esse conceito pode ser estendido para casos onde as partículas são elétrons, como é o nosso caso. Nas equações acima,  $r^*$  é equivalente ao parâmetro de impacto  $b$ , o qual pode ser estimado da seguinte forma:

<sup>2</sup>Suponhamos que agora  $Z_2$  está na origem de coordenadas e que  $Z_1$  está a uma distância  $r_0$ .



$$r^* \approx \frac{(\ell + 1/2)}{k}, \quad (5.36)$$

onde  $k$  é momento do elétron incidente, e o termo  $(\ell + 1/2)$  são os auto-valores do operador de momento angular semi-clássico  $L$ . Então, dependendo do valor de  $r^*$ , a densidade de carga induzida em torno de um dos centros de espalhamento pode ser alterada. Se o espalhamento do elétron ocorre a partir de  $Z_1$ , e  $Z_1$  teve a sua carga de blindagem reduzida, então a interação elétron-íon produzirá uma maior perda de energia quando comparada com a situação em que  $Z_1$  sofre um aumento de carga de blindagem.

### 5.3 Potenciais de espalhamento em uma FEG e aplicação do modelo IDA

Após a apresentação desses novos resultados analíticos para o cálculo de perda de energia de dímeros em um gás de elétrons, bem como a correção proposta para a carga de polarização em torno de  $Z_1$ , inicialmente mostraremos os resultados obtidos para o potencial de espalhamento auto-consistente. Nesse modelo, o potencial de espalhamento auto-consistente  $V(r)$  da interação elétron-íon é calculado para íons de  $H^+$  em um sistema de gás de elétrons livres como uma função da energia do projétil para modelar a força de freamento para a banda de condução. Os resultados mostram diferentes potenciais auto-consistentes em baixas energias dos projéteis, relacionados a diferentes graus de excitação da nuvem de elétrons em torno do íon intruso. Esse comportamento pode explicar a mudança abrupta da velocidade dependendo do comprimento de blindagem do potencial encontrado pelo uso da regra da soma de Friedel, e a possível quebra do modelo padrão de gás de elétrons livres para o freamento eletrônico em baixas energias do projétil. Uma interpolação dinâmica do potencial  $V(r)$  é proposta nesta seção e usada para calcular a força de freamento para  $H^+$  interagindo com os elétrons de valência do Al.

Antes de mostrar alguns resultados numéricos obtidos a partir do modelo IDA, percebemos que, ao resolvermos a equação de campo auto-consistente (SCF) [equação (2.12)], tem-se a opção de modificar o número de elétrons ligados ao projétil,  $n_b$ , a fim de representar os diferentes possíveis estados de carga. O estado fundamental do projétil corresponde ao caso onde  $n_b$  satisfaz o teorema de Levinson ( $n_b = n_b^{avail}$ ) desde que os estados disponíveis existam energeticamente abaixo do nível de Fermi; nesse caso, o potencial correspondente é chamado de potencial do estado fundamental. Dito de outra forma, o procedimento auto-consistente permite a obtenção de diferentes valores da densidade

induzida do contínuo (e assim, o potencial de espalhamento) dependendo da população dos estados ligados, a qual é imposta *ad-hoc* no início do cálculo. Em cada caso, a carga de blindagem total induzida no contínuo permanece igual a  $-(Z - n_b)$ . Usando os valores mais baixos de  $n_b$  podemos representar os íons com vários estados de carga,  $q = Z - n_b$ , em particular quando  $n_b = 0$  obtemos os íons completamente ionizados. Nos casos onde  $n_b \neq n_b^{avail}$ , os potenciais correspondentes serão chamados de potenciais excitados.

A Figura 5.4 mostra as duas soluções do potencial de espalhamento para a interação elétron-íon. Os cálculos foram feitos para 100 keV de  $H^+$  interagindo com uma FEG, cuja densidade eletrônica corresponde aos elétrons de valência do Al (sendo  $r_s = 2,07$ , o raio do elétron).

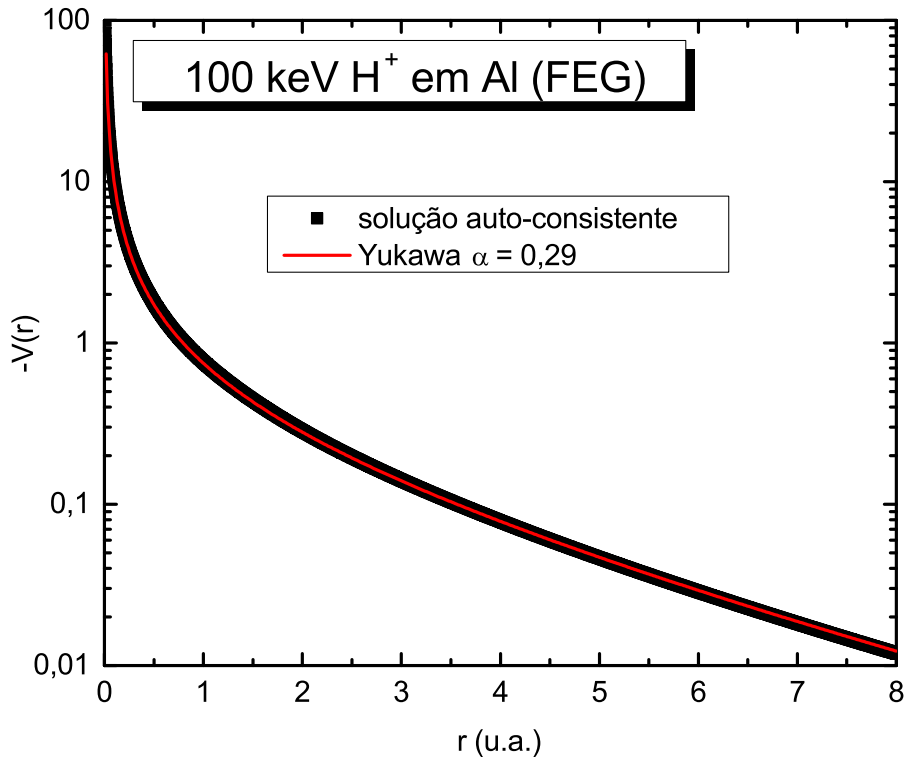


Figura 5.4: Potencial efetivo auto-consistente  $V(r)$  para 100 keV de íons de  $H^+$  em um sistema de FEG com raio do elétron  $r_s = 2,07$ , correspondente a densidade eletrônica de valência do Al de  $1,81 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$ . O símbolo quadrado corresponde aos presentes cálculos. A curva vermelha foi obtida com o uso do potencial de Yukawa com o inverso do comprimento de blindagem  $\alpha = 0,29$ .

A solução auto-consistente (símbolos quadrados) foi obtida a partir da equação (2.12)

por resolver a equação radial de Schrödinger numericamente. A outra solução (linha vermelha) correspondende ao potencial de Yukawa [ $V(r) = -Z_1 e^{-\alpha r}/r$ ] com o inverso do comprimento de blindagem  $\alpha = 0,29$ . Esse valor de  $\alpha$  foi fornecido pela solução auto-consistente e é exatamente igual ao valor dado pela regra da soma de Friedel (FSR) [equação (9) do Apêndice E.1] com  $n_b = n_b^{avail}$ . A solução auto-consistente é muito próxima do potencial de Yukawa com  $\alpha = 0,29$ . Portanto, para íons de  $H^+$  em Al, o potencial de Yukawa é uma aproximação esférica quase perfeita do potencial auto-consistente, para ser usado em modelos de força de freamento baseado em colisões binárias entre os elétrons de valência e o projétil. Além do mais, o correspondente comprimento de blindagem é bem descrito pela FSR estendida.

Os potenciais de espalhamento auto-consistentes de 1 a 10 keV de íons de  $H^+$  nos elétrons de valência do Al são exibidos na Figura 5.5.

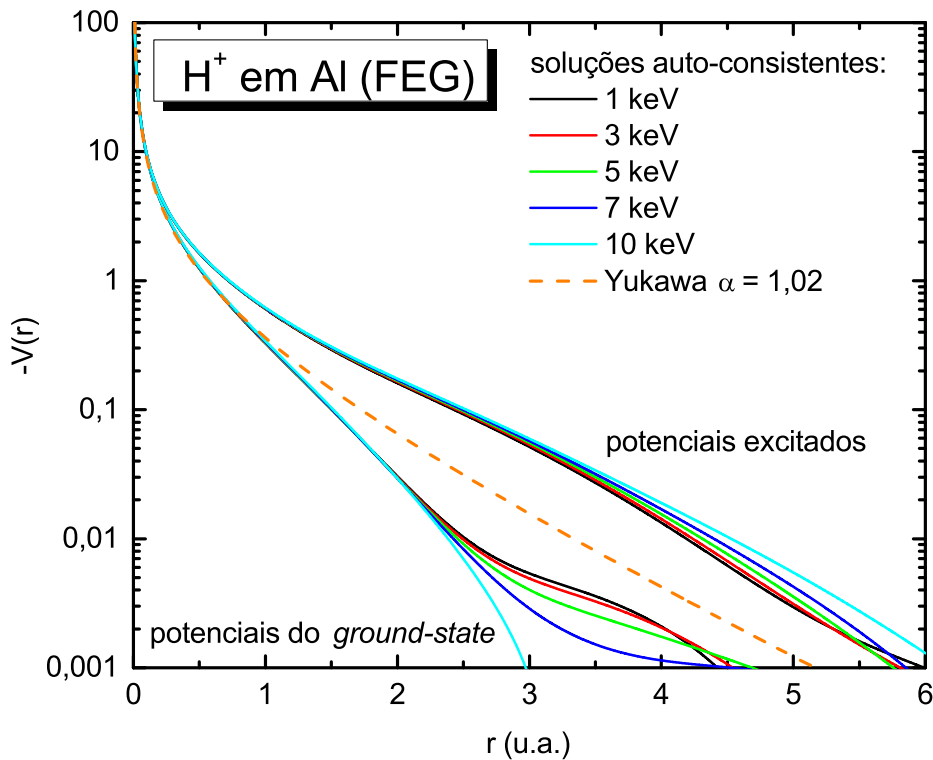


Figura 5.5: O mesmo como na Figura 5.4 para velocidades  $v < v_F$ . São mostradas as soluções para cada energia do projétil. Para  $n_b = 2$  temos as soluções auto-consistentes para os potenciais do *ground-state*, e também para o potencial de Yukawa com  $\alpha(v = 0) = 1,02$ . As soluções dos potenciais excitados correspondem a  $n_b = 0$ .

Essas energias do projétil correspondem a  $v < v_F$  e mostram as diferentes possibilidades de soluções a partir de  $n_b = 0$  e 2. A solução onde o projétil é fortemente blindado (isto é, com menor valor de  $|V(r)|$ ) é bem representada pelo potencial de Yukawa com o inverso do comprimento de blindagem  $\alpha(v = 0) = 1,02$ , o qual se desvia de  $\alpha(v = 0) = 1,24$  dada pela FSR estendida, devido a não inclusão dos efeitos de troca e correlação. Essa solução corresponde a  $n_b = 2$  e, portanto, a um  $H^-$  estável incorporado no gás eletrônico. Ainda para  $n_b = 2$ , mas com  $v \neq 0$ , temos as soluções dos potenciais do *ground-state*. As outras soluções, denotadas pelo potencial excitado  $V_{exc}$ , encontra-se acima do grupo de curvas na Figura 5.5 e tem  $n_b = 0$ . É apontado que para  $r_s < 2$ , onde não existem estados ligados ( $n_b = 0$ ), outras soluções também podem aparecer para diferentes condições iniciais da iteração SCF.

A existência de soluções adicionais também pode ser extraída a partir da FSR estendida para diferentes valores de  $n_b$ , como definido pelas equações (9) e (10) do Apêndice E.1.

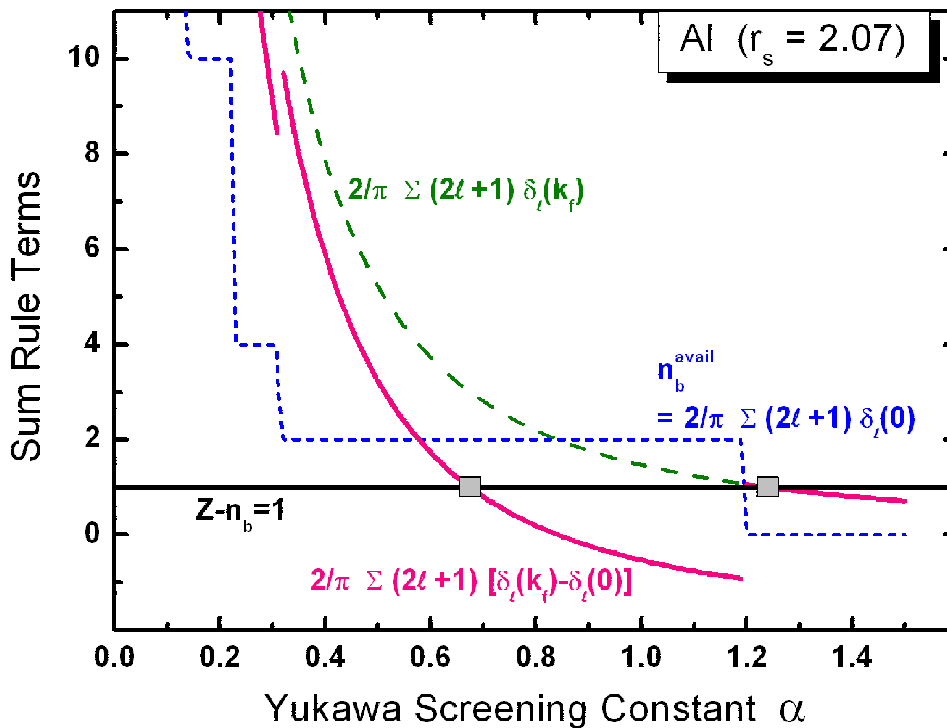


Figura 5.6: Os diferentes termos da regra da soma são mostrados para um alvo de Al como uma função da constante de blindagem de Yukawa. A curva verde é proporcional ao lado direito da equação (9) do Apêndice E.1 para  $v > v_F$ . A curva azul mostra o teorema de Levinson [equação (7) do Apêndice E.1]. A curva rosa mostra o lado direito da equação (9) do Apêndice E.1 para  $v < v_F$  e o valor constante de 1 corresponde ao lado esquerdo dessa equação.

Porém, como mostrado na Figura 5.6, mesmo que o valor de  $n_b$  seja fixo (isto é,  $n_b = 0$ ), as equações (9) e (10) do Apêndice E.1 podem fornecer diferentes soluções. Sob o pressuposto de um potencial do projétil do tipo Yukawa, podemos usar a FSR estendida dada pela equação (9) do Apêndice E.1 para estimar o número das possíveis soluções de SCF, bem como as correspondentes constantes de blindagem  $\alpha$ . Para prótons rápidos, o lado direito da equação (9) do Apêndice E.1 está diminuindo monotonicamente (veja a curva verde) e, portanto, há somente um único valor de  $\alpha$  que resolve a equação para um valor fixo de  $n_b$  (no presente caso,  $n_b = 0$ ). Para prótons lentos, o lado direito da equação (9) do Apêndice E.1 mostra os nós da curva como função de  $\alpha$  (curva rosa). Esses nós são relacionados ao número de estados ligados não ocupados como definido pela equação (7) do Apêndice E.1 para  $n_b = 0$ . Geralmente isso significa que, múltiplas soluções são possíveis e encontramos  $\alpha = 0,674$  e  $1,24$  para Al (indicado por dois símbolos quadrados na figura, onde a curva rosa atravessa a linha preta). A primeira solução corresponde ao potencial excitado e a última solução representa o estado fundamental.

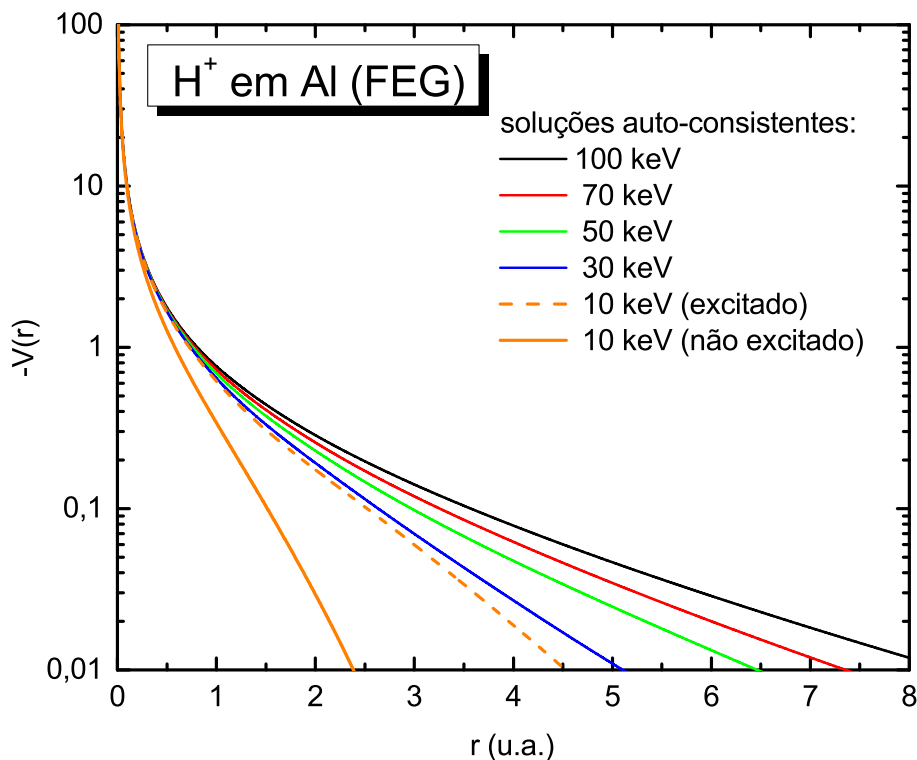


Figura 5.7: O mesmo como na Figura 5.5, mas para velocidades do projétil em torno de  $v_F$ . Note que para  $E \geq 30$  keV todas as curvas correspondem à potenciais excitados.

Vale ressaltar que nossos ajustes de Yukawa ao potencial numérico de SCF são próximos desses valores de  $\alpha$  e os desvios são devidos aos efeitos de troca e correlação.

A Figura 5.7 mostra os potenciais de espalhamento auto-consistentes para diferentes velocidades próximas a  $v_F$ . Como pode ser observado, os potenciais nas energias dos projéteis  $\geq 30$  keV ( $v > v_F$ ) apresentam valores únicos (a busca numérica por outras soluções com  $n_b = 0$  falhou neste regime de velocidade). As soluções de SCF em altas velocidades se misturam com os potenciais de estado excitado nas energias mais baixas. Portanto, a transição de  $v < v_F$  a  $v > v_F$  é suave se considerarmos somente esses potenciais excitados. Por outro lado, a transição é abrupta para potenciais não excitados (potencial do estado fundamental  $V_{GS}$ ).

Esta descontinuidade também pode ser observada na Figura 5.8, onde o inverso do

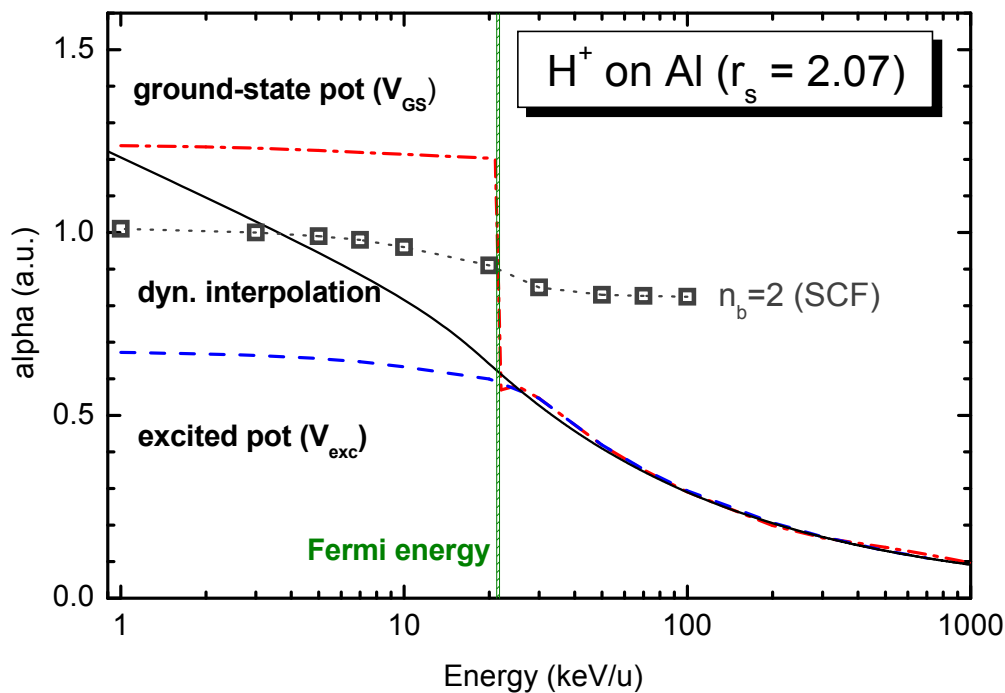


Figura 5.8: O cálculo do  $\alpha^{-1}$  como uma função da energia do projétil foi feito a partir da FSR [41] com o potencial de Yukawa [equação (1) do Apêndice E.1]. Para  $v < v_F$ , diferentes valores de  $\alpha$  são encontrados para o potencial do *ground-state* (curva vermelha) e potencial excitado (curva azul). A curva preta contínua representa os resultados obtidos através de uma interpolação dinâmica [equação (5.37)]. Os símbolos correspondem aos ajustes do  $\alpha$  de Yukawa aos nossos resultados numéricos de SCF para  $n_b = 2$ .

comprimento de blindagem  $\alpha$  é obtido a partir da FSR estendida [equação (9) do Apêndice

E.1] usando o potencial de Yukawa [equação (1) do Apêndice E.1]. As demais soluções para  $v < v_F$  são denotadas por  $V_{GS}$  e  $V_{exc}$ . O potencial de espalhamento real é esperado ser uma mistura dos potenciais do estado fundamental (curva vermelha) e excitado (curva azul). No entanto, a solução do estado fundamental deve prevalecer em  $v = 0$ . A linha preta na Figura 5.8 corresponde a uma interpolação dinâmica como dada pela equação (5.37), na qual pode ser usada para calcular uma força de freamento mais realística envolvendo uma superposição de potenciais. Aqui,  $\alpha_0$  é o valor de  $\alpha$  para o potencial do estado fundamental em  $v = 0$  usando a FSR estática, e  $\omega_p/v$  é a solução para altas energias do projétil. Nota-se que a transição em torno de  $v_F$  não é descontínua para um  $n_b$  fixo nos cálculos de SCF (veja os símbolos para  $n_b = 2$  na Figura 5.8). No entanto, os casos  $n_b \neq 0$  não predominam em altas energias do projétil.

Os três resultados da FSR de  $\alpha$  a partir da Figura 5.8 foram usados para o cálculo da força de freamento eletrônico de acordo com a equação (2.19). As correspondentes forças de freamento para íons de  $H^+$  nos elétrons de valência do Al como uma função da energia são exibidos na Figura 5.9 em comparação com os cálculos da TD-DFT (triângulo), que pode ser considerado como um *benchmark*.

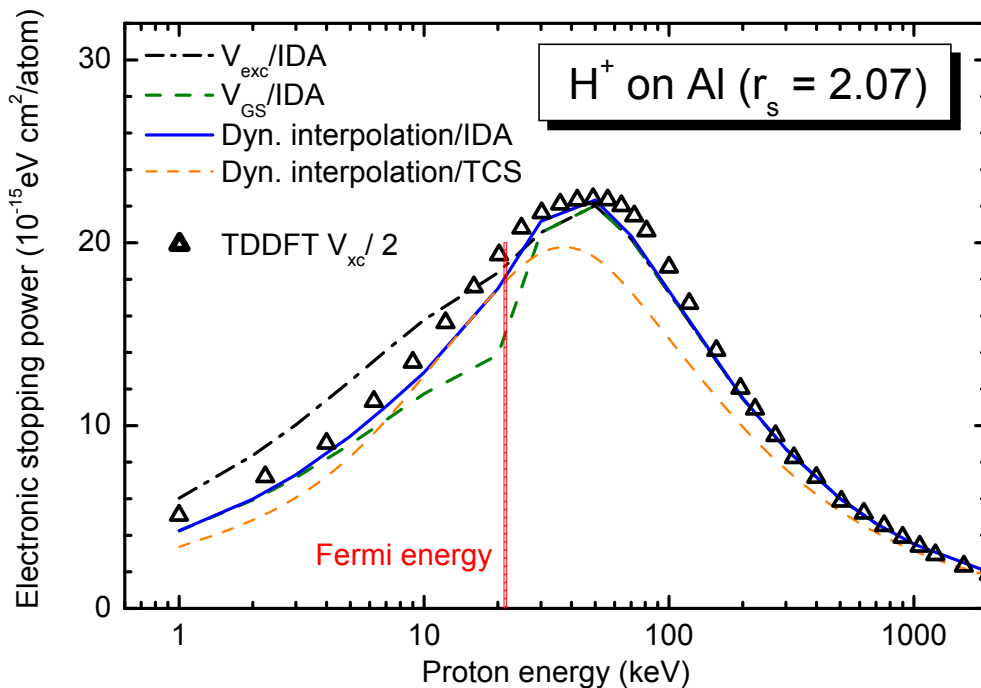


Figura 5.9: Força de freamento eletrônico para íons de  $H^+$  em elétrons de valência do Al como uma função da energia do projétil para diferentes parâmetros de blindagem  $\alpha$  a partir da Figura 5.8.

Estes cálculos foram realizados de forma semelhante a [38], mas o valor do potencial de troca e correlação (XC) tem sido reduzido por um fator de 2 para permitir uma comparação mais adequada com o modelo da FSR-IDA estendida, o qual é baseado no uso do potencial de Yukawa. O potencial de XC não pode ser totalmente removido porque ele é um fator chave na estabilização do *cluster* de *jellium* da DFT, a menos que sejam utilizados procedimentos adicionais (veja por exemplo [75]). Temos verificado que o perfil da densidade eletrônica do *cluster* não varia significativamente com a redução do potencial de XC e, portanto, todas as diferenças no freamento são devidas ao próprio processo dinâmico.

Em altas energias um bom acordo é esperado, uma vez que todos os cálculos convergem para a fórmula de Bethe. Para baixas energias ( $v \sim v_F$ ) uma descontinuidade é observada para os cálculos da IDA usando potenciais do estado fundamental  $V_{GS}$ . No entanto, como já observado nas Figuras 5.7 e 5.8, a transição é suave quando apenas o potencial excitado  $V_{exc}$  é usado (como mostrado pela curva pontilhada). Em baixas energias, os cálculos atuais usando  $V_{GS}$  e  $V_{exc}$  superestimam os resultados de TD-DFT, respectivamente. Isso indica que o potencial real elétron-íon deve estar entre eles mesmos. A dinâmica de interpolação a partir da equação (5.37) (veja a curva contínua) parece reproduzir melhor a tendência dada pelos cálculos da TD-DFT.

A Figura 5.9 também mostra os cálculos usando a TCS [6] com o potencial de Yukawa e  $\alpha$  a partir da interpolação dinâmica [equação (5.37)] (curva laranja). Como esperado [44], esse resultado fornece a solução do freamento eletrônico em altas energias somente em energias muito altas e não pode reproduzir os valores da TD-DFT em torno da máxima força de freamento. As demais diferenças entre os nossos resultados (Interpolação Dinâmica/IDA) e a TD-DFT em baixas energias podem ser relacionadas a qualquer outros efeitos de XC, considerado parcialmente apenas na TD-DFT ou à imprecisões intrínsecas da fórmula da IDA em  $v \rightarrow 0$ .

A importância dos efeitos de XC é mostrada na Figura 5.10 para a força de freamento como uma função da velocidade do íon para prótons em diferentes densidades do gás de elétrons. Temos considerado três elétrons de valência para o Al, com  $r_s = 2,07$ , cinco para Nb, com  $r_s = 1,8$  e quatro para C, com  $r_s = 1,5$ . Aqui, substituímos o  $\alpha_0$  da equação (13) pelos nossos ajustes de Yukawa (até  $r_s = 1$ ) ao potencial numérico de SCF em  $v = 0$  [veja equação (5.38)]. Os valores de  $\alpha_0^{DFT}$  foram extraídos dos cálculos para diferentes valores de  $r_s$ . Esse resultado contém os efeitos de troca e correlação e converge para  $\alpha_0$  obtido a partir da aproximação de Born para  $r_s \rightarrow 0$  [41]. Em todos os casos estudados, para velocidades maiores (ou condições mais perturbativas), a interpolação dinâmica/IDA



mostra uma melhor concordância com os resultados da TD-DFT se comparada aos valores da TCS.

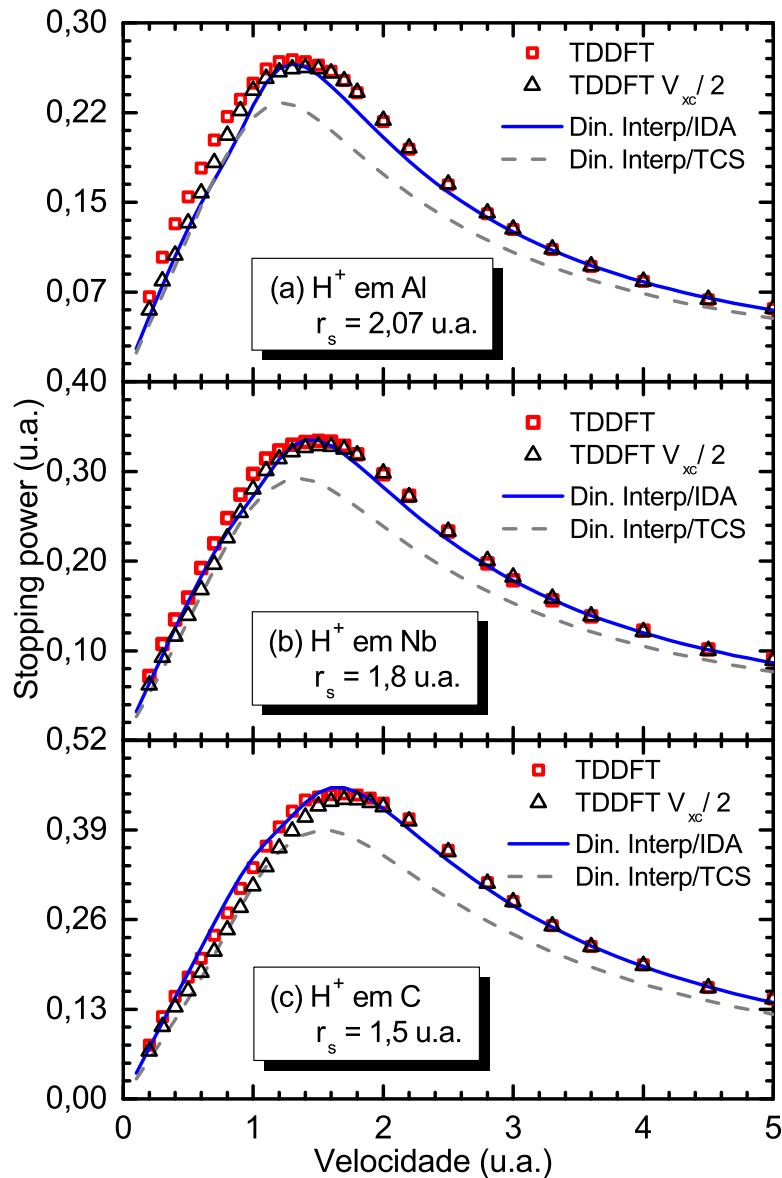


Figura 5.10: Resultados da força de freamento de um próton movendo-se dentro dos *clusters* de Al (a), Nb (b) e C (c) como uma função de suas velocidades. Os resultados padrão da TD-DFT (curva vermelha) e TD-DFT com  $V_{XC}$  reduzido (triângulos) foram obtidos a partir de um *cluster* com 556 elétrons.

Os efeitos de XC tornam-se mais importantes apenas na região abaixo da máxima força de freamento, o que geralmente corresponde a 20%. Uma redução máxima da força de freamento em torno de 40% (determinada a partir dos resultados da TD-DFT extrapolados para  $V_{XC} = 0$ ) é encontrada para o alvo de Al na velocidade  $v = 0,4$ . Considerando que

ambos os resultados da IDA e TCS na Figura 5.10 levam em conta os efeitos de XC, os resultados da TD-DFT (considerada como um *benchmark*) favorecem o método da IDA em alguns intervalos de energia e o método da TCS para outros casos.

Na verdade, para  $v \rightarrow 0$  [53], a abordagem da TCS deve ser a correta para descrever a freamento do íon no sistema FEG, sempre e quando a polarização do estado ligado for de menor importância. Para os casos aqui apresentados, ambos os modelos fornecem resultados similares para a freamento de projéteis de baixas velocidades. No entanto, isso nem sempre é verdade e a abordagem da IDA pode render valores imprecisos do freamento em  $v \rightarrow 0$  por causa do uso de um potencial central  $V(r)$  [53]. De fato, na referência [53] mostra-se que a parte dipolar do potencial contribui com um termo proporcional a  $v^2$  no método da TCS, enquanto que na abordagem da IDA a contribuição é linear.

A Figura 5.11 apresenta os resultados para o coeficiente de freamento  $Q = v^{-1}dE/dz$  como uma função de  $r_s$ .

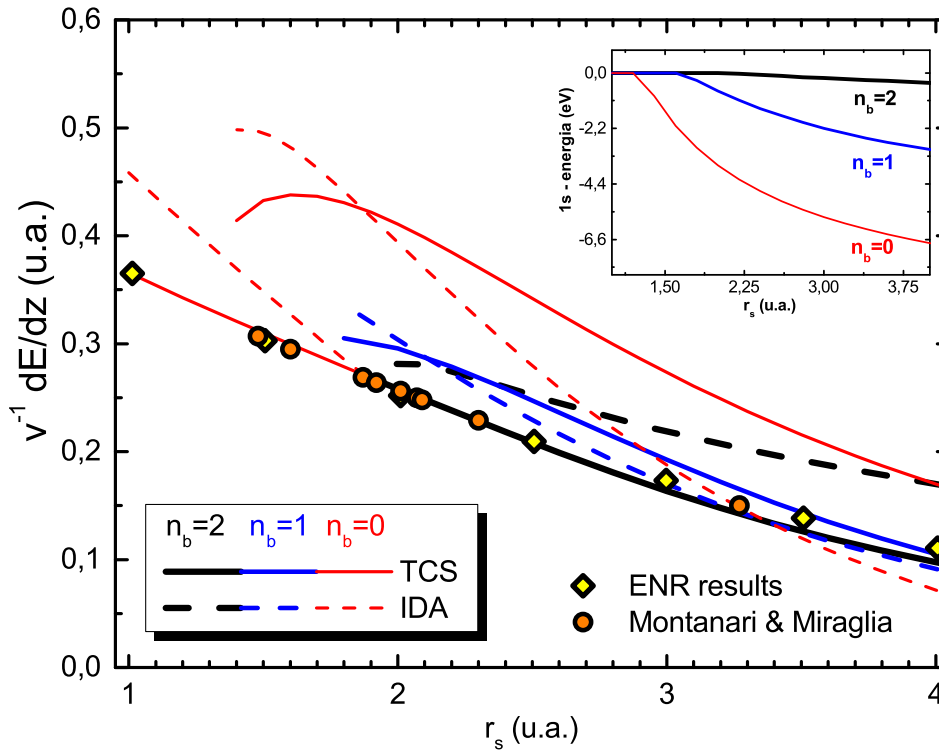


Figura 5.11: Cálculos auto-consistentes (DFT) para o coeficiente de freamento no limite  $v \rightarrow 0$ , usando as abordagens da TCS (curvas contínuas) e IDA (curvas tracejadas) para valores de  $n_b$  fixos. A figura inserida mostra a energia do estado ligado 1s como uma função de  $r_s$ . Os resultados precedentes de DFT publicados pelos autores Echenique, Nieminen e Ritchie (ENR) são mostrados na curva de triângulos [76]. A curva de círculos são os recentes resultados publicados por Montanari e Miraglia [8].

Aqui, nosso método de SCF é feito para  $v = 0$ , e os valores de  $Q$  são obtidos pelas fórmulas da TCS e IDA usando os potenciais de campo auto-consistentes para diferentes valores de  $n_b$ . Os resultados da TCS para  $V_{GS}$  concordam com os recentes resultados de Montanari e Miraglia [8]. Para  $n_b \neq 0$ , a fórmula da IDA a partir da equação (2.19) deve ser substituída por outra [equação (A21) da referência [44]] para levar em conta a força de *wake* sobre os elétrons ligados, onde  $\Phi'(r)$  representa a força gerada pelos elétrons ligados.

Como pode ser observado, mesmo para um valor fixo de  $n_b = 0$ , também existem diferentes soluções. A energia do estado ligado 1s como uma função de  $r_s$  também é exibida nesta figura (veja a figura inserida) e mostra os valores de  $r_s$  onde não há estado ligado disponível (valor zero de energia de ligação). Ambos os métodos dão resultados similares apenas para valores de  $r_s$  em torno de 2 e a abordagem da IDA pode, inclusive, produzir valores negativos de  $Q$  para  $r_s \gg 4$ . Outra característica interessante dessa figura é a forte dependência de  $Q$  no número de estados ligados preenchidos. A possibilidade de valores diferentes de  $n_b$  é geralmente ignorada na comparação de cálculos de DFT com dados experimentais de freamento de íons a velocidades iônicas muito baixas [77].

Finalmente, os resultados para a força de freamento eletrônico de íons de  $H^+$  nos

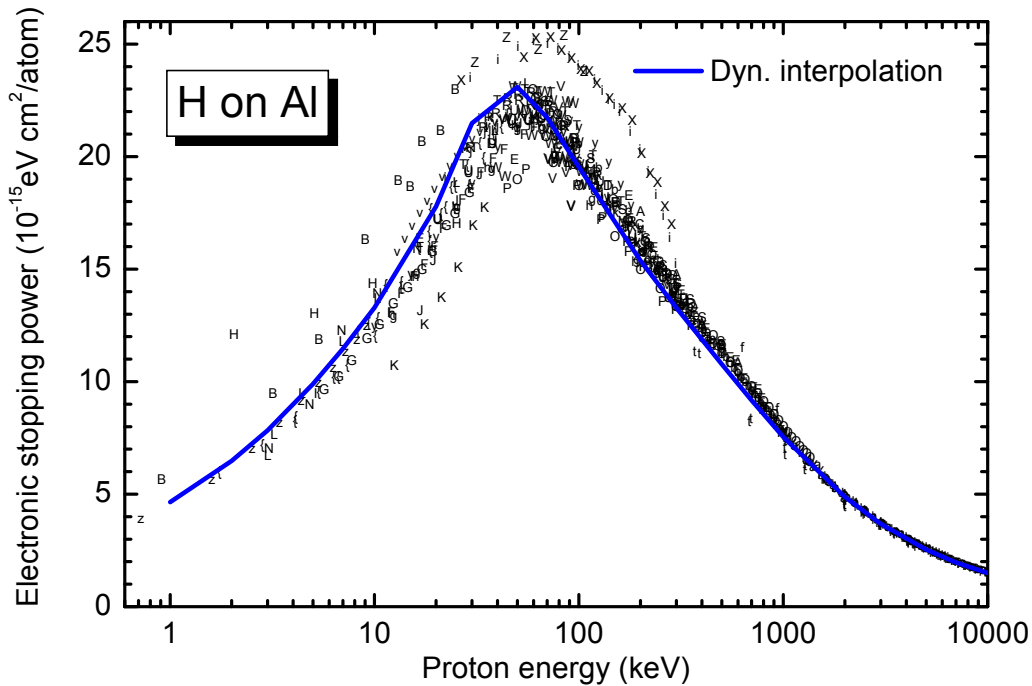


Figura 5.12: Força de freamento eletrônico para íons de  $H^+$  em Al como uma função da energia do projétil. Os resultados experimentais (as letras individuais representam medidas específicas) são aqueles a partir da coleção de freamento de Helmut Paul [78].

elétrons de valência do Al da Figura 5.10 (painel superior) são usados para calcular a força de freamento eletrônico total por adicionar a contribuição das camadas internas através dos cálculos do programa CasP [79, 80], onde foi desprezada uma possível fração de  $H^0$  dentro do sólido. Nota-se, no entanto, que a formação de  $H^0$  pode ser relevante frente a superfície [81]. A Figura 5.12 mostra uma comparação com todos os dados disponíveis obtidos da coleção de Helmut Paul [78] para a força de freamento. Os nossos cálculos, sendo eles baseados nas equações (5.37) e (5.38) (curva contínua), descrevem muito bem os dados experimentais em todos os intervalos de energias.

Conforme recentemente propomos [47], o inverso do comprimento de blindagem  $\alpha$  é calculado para cada uma das velocidades do íon a partir de uma interpolação dinâmica:

$$\alpha(v)^{-4} = \alpha_0^{-4} + \left(\frac{\omega_p}{v}\right)^{-4}, \quad (5.37)$$

onde  $\omega_p$  é a frequência de *plasmon*, e  $\alpha_0$  é o comprimento de blindagem calculado para uma esfera de Fermi não deslocada.

O valor de  $\alpha_0$  pode ser obtido de duas maneiras: (i) variando-se o valor do comprimento de blindagem contido no potencial de Yukawa, os deslocamentos de fase  $\delta_\ell(v=0)$  podem ser calculados em um caminho auto-consistente pela solução numérica da equação radial de Schrödinger [equação (2.9)]. Se esses valores encontrados para  $\delta_\ell$  satisfazem a regra da soma de Friedel [equação (A.11)], isto é, o valor encontrado dessa soma é exatamente o valor da carga atômica  $Z_1$ , então,  $\alpha_0$  foi encontrado; (ii) a outra maneira, conforme propomos em [47], é através do procedimento de SCF usando a DFT:

$$\alpha_0^{DFT} = \sqrt{\frac{2,44}{r_s + 2,75r_s^2 - 1,14r_s^3 + 1,73r_s^4}} + 0,754. \quad (5.38)$$

A obtenção da equação (5.38) foi feita da seguinte forma: para uma esfera de Fermi não deslocada, foram feitos cálculos de DFT para diferentes valores de  $r_s$ . Na Figura 5.13 temos o inverso do comprimento de blindagem como uma função de  $r_s$ . A curva preta é o resultado obtido a partir da DFT e a linha tracejada é o ajuste feito pelo uso do potencial de Yukawa a partir do  $\alpha$  fornecido pela DFT. Nesse trabalho, o cálculo do valor de  $\alpha_0$  é feito através da equação (5.38).

O cálculo dos deslocamentos de fase é feito a partir da solução auto-consistente da equação radial de Schrödinger, isto é, a equação (2.9).

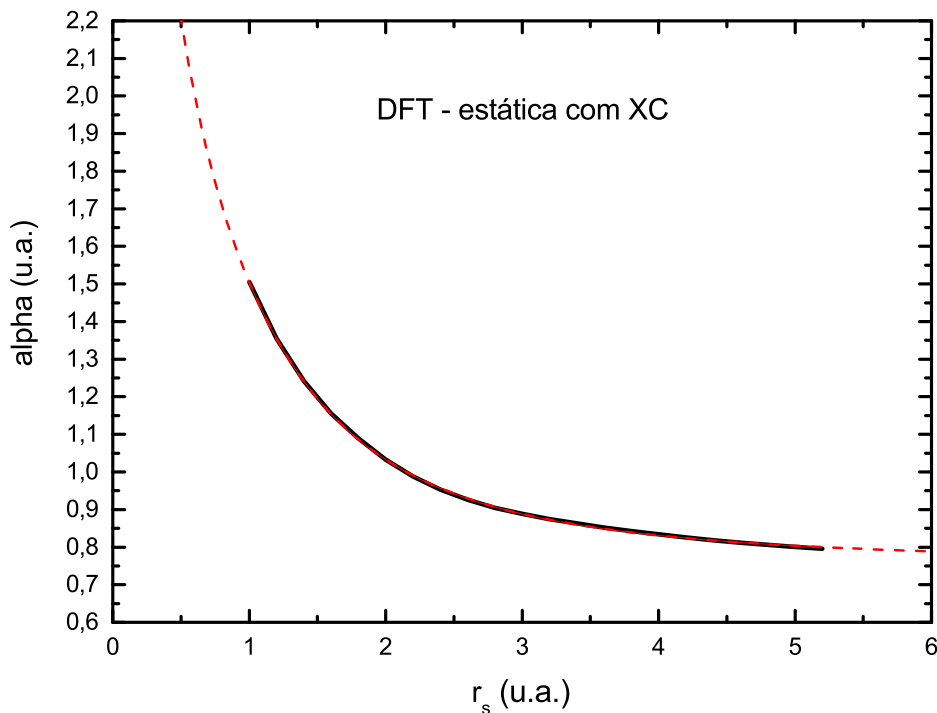


Figura 5.13: Inverso do comprimento de blindagem como uma função do raio do elétron  $r_s$ . A curva contínua foi obtida a partir de cálculos de DFT, e a curva tracejada são os ajustes feitos pelo uso do potencial de Yukawa a partir dos valores de  $\alpha$  fornecidos pela DFT.

Os detalhes dos procedimentos para a obtenção desses deslocamentos de fase podem ser vistos no Apêndice D.

## 5.4 Resultados experimentais e teóricos para a perda de energia de dímeros

A seguir, apresentaremos primeiramente os resultados experimentais obtidos para a perda de energia de projéteis monoatômicos e moleculares, bem como a razão de força de freamento eletrônico (ou razão de perda de energia eletrônica). Discutiremos a amplificação do efeito de vizinhança na perda de energia, quando os feixes moleculares são constituídos de dímeros heteronucleares, isto é,  $\text{HeH}^+$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mostraremos também que a explosão coulombiana tem uma manifestação mais forte no *straggling* de energia (energia do feixe) para esses projéteis heteronucleares quando comparada com projéteis

homonucleares  $\text{H}_2^+$ . Veremos que esse aumento da explosão coulombiana provoca uma ocultação do efeito de vizinhança pela simples análises da largura à meia altura do espectro de perda de energia. Os feixes energéticos são de  $\text{H}^+$  e  $\text{HeH}^+$ . As energias por *nucleon* (u) para esses feixes são de 50, 60, 70 e 80 keV/u. Como o  $\text{HeH}^+$  tem massa 5, então a energia máxima para esses feixes é de 400 keV. O alvo<sup>3</sup> consiste de um filme ultrafino de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este filme tem uma espessura de aproximadamente 3,8 nm e uma densidade de  $3,95 \text{ g/cm}^3$  e está sobre um substrato de carbono (amorfo) com espessura não determinada. As medidas de perda de energia foram feitas pelo uso da técnica de MEIS e os procedimentos são aqueles apresentados no Capítulo 4. Nas figuras abaixo, as curvas contínuas correspondem aos ajustes fornecidos pelo software PowerMEIS [46].

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram os resultados experimentais para a perda de energia obtida para  $\text{H}^+$  e  $\text{HeH}^+$  a 50 keV, respectivamente. As intensidades referem-se as contagens dos íons de  $\text{H}^+$  retroespalhados pelo Al e O. Como discutido no Capítulo 4, para o feixe molecular  $\text{HeH}^+$ , a análise da perda de energia é feita pela detecção de  $\text{H}^+$  retroespalhados a partir do alvo.

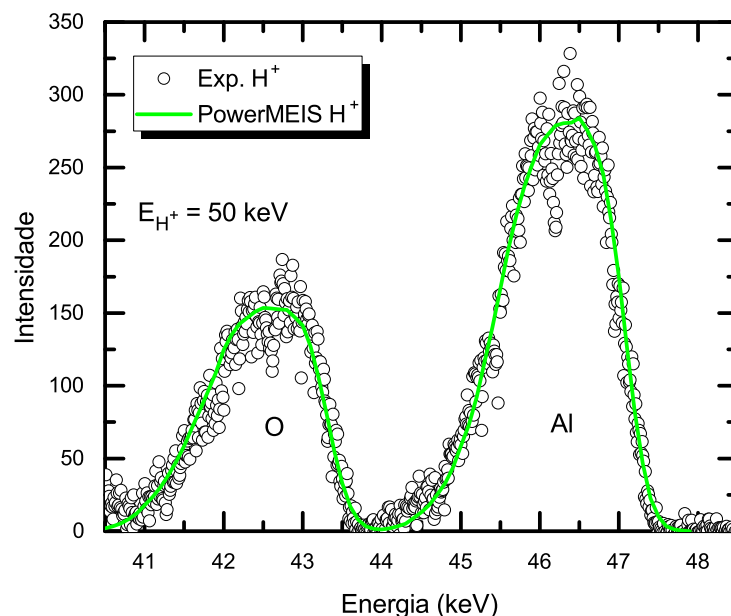


Figura 5.14: Perda de energia do íon  $\text{H}^+$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 50 keV.

Na Figura 5.16, as curvas vermelha e verde correspondem à perda de energia de  $\text{HeH}^+$  e  $\text{H}^+$ , respectivamente. Nota-se que a largura à meia altura da curva de  $\text{HeH}^+$  (curva

<sup>3</sup>O filme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é o mesmo como apresentado na referência [31]. Os detalhes da construção desse filme também podem ser vistos nessa referência.

vermelha) é menor quando comparada a de  $H^+$  (curva verde). Esta é uma assinatura do efeito de vizinhança negativo, e será melhor discutida mais adiante.

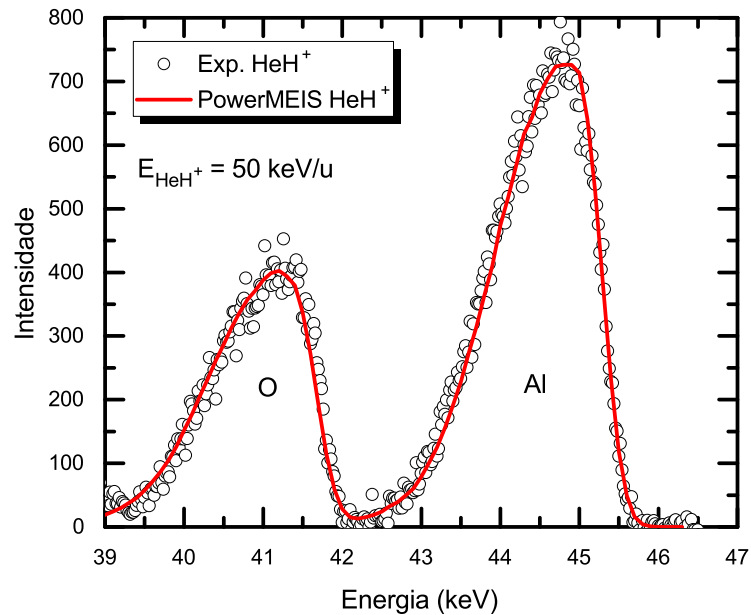


Figura 5.15: Perda de energia do dímero de  $HeH^+$  em  $Al_2O_3$  a 50 keV.

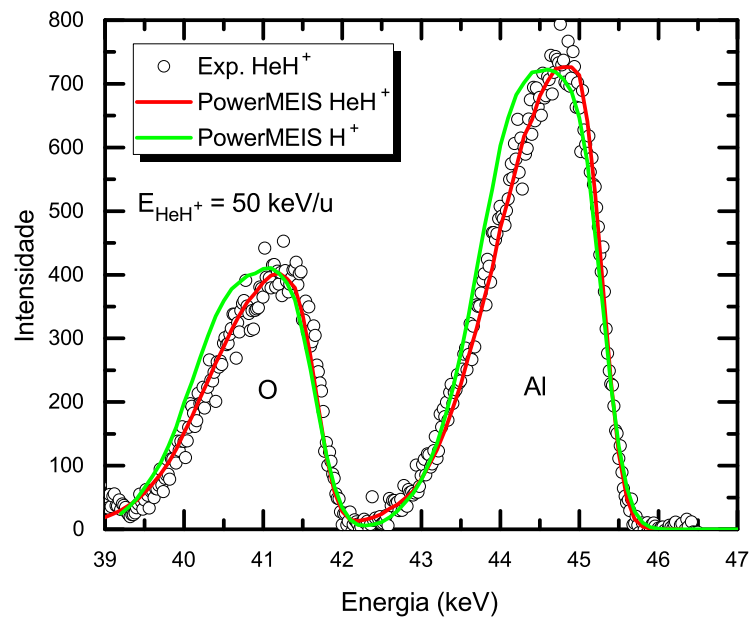


Figura 5.16: Comparação entre os ajustes feitos para as perdas de energias dos feixes de  $HeH^+$  (curva vermelha) e  $H^+$  (curva verde) em  $Al_2O_3$  a 50 keV.

As Figuras 5.17 e 5.18 mostram os resultados para a perda de energia de  $H^+$  e  $HeH^+$  em  $Al_2O_3$  a 60 keV.

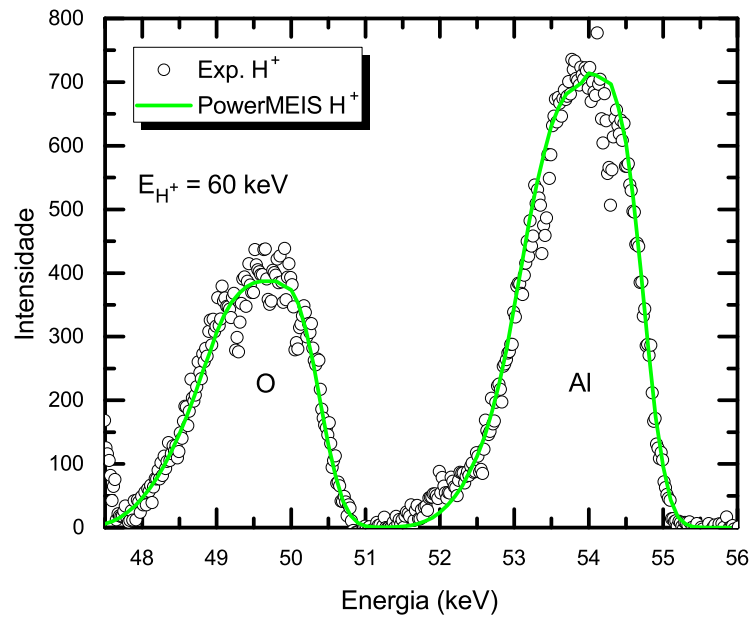


Figura 5.17: Perda de energia do íon  $H^+$  em  $Al_2O_3$  60 keV.

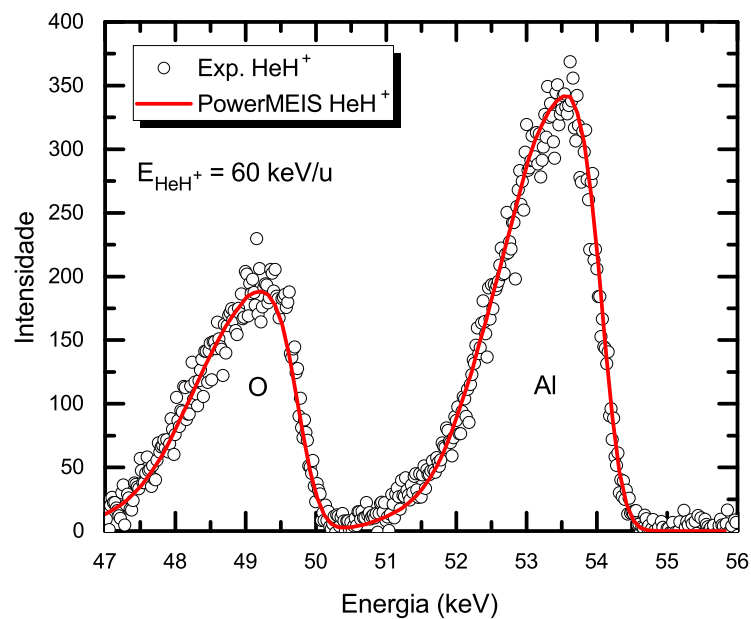


Figura 5.18: Perda de energia do dímero de  $HeH^+$  em  $Al_2O_3$  a 60 keV.

Na Figura 5.19, o efeito de vizinhança na perda de energia já não pode ser mais



observado por simples comparação da largura à meia altura entre os ajustes de  $\text{HeH}^+$  e  $\text{H}^+$ , pois, ambos os ajustes aparentemente são iguais. O que podemos notar é a manifestação da explosão coulombiana no *stragling* de energia do  $\text{HeH}^+$ .

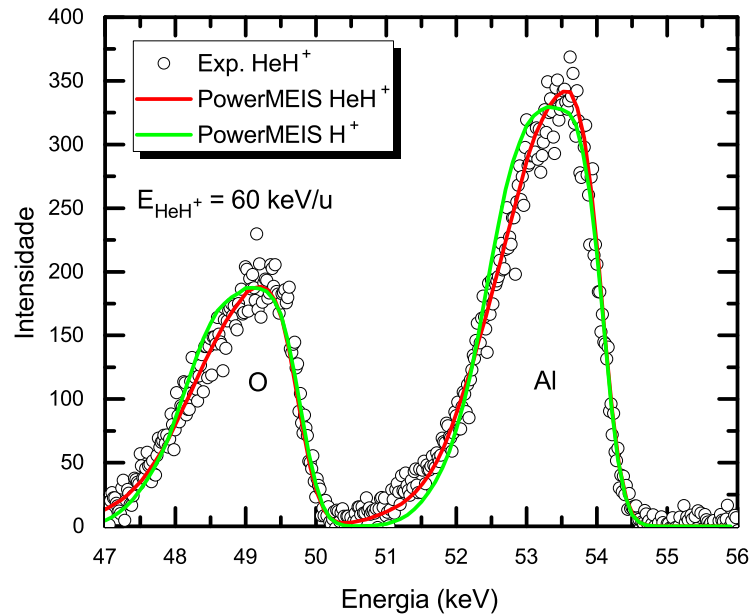


Figura 5.19: Comparação entre os ajustes feitos para as perdas de energias dos feixes de  $\text{HeH}^+$  (curva vermelha) e  $\text{H}^+$  (curva verde) em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 60 keV.

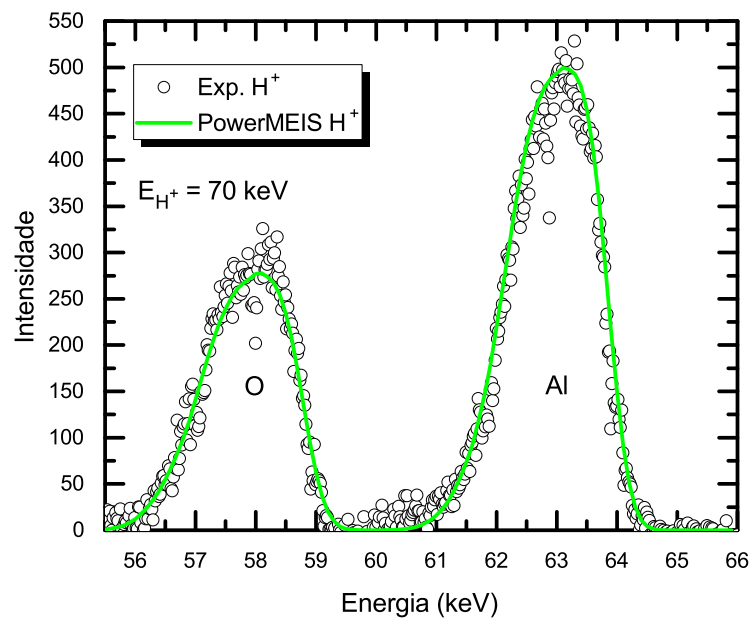


Figura 5.20: Perda de energia do íon  $\text{H}^+$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 70 keV.

A assinatura desse efeito é caracterizada pelo alargamento da borda de baixa energia dos espectros de perda de energia do íons retroespalhados (dímeros, curva vermelha) quando comparado com o espectro de perda de energia de íons monoatômicos (curva verde).

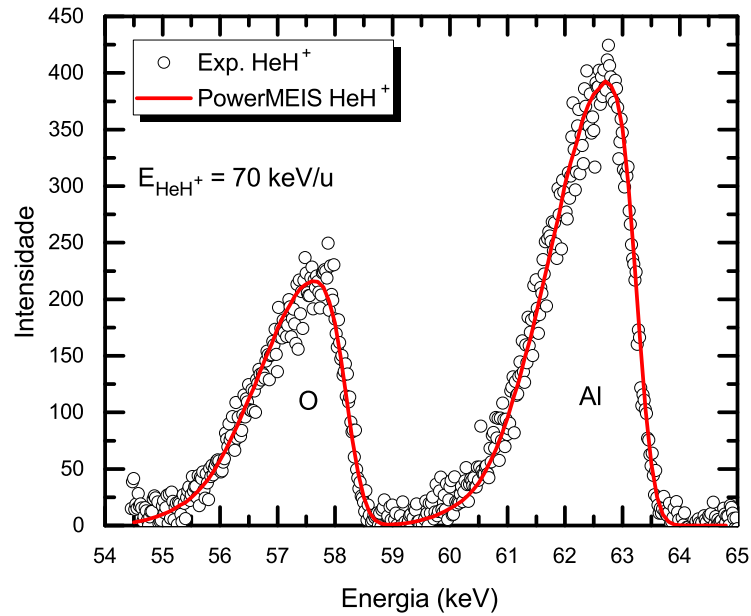


Figura 5.21: Perda de energia do dímero de HeH<sup>+</sup> em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 70 keV.

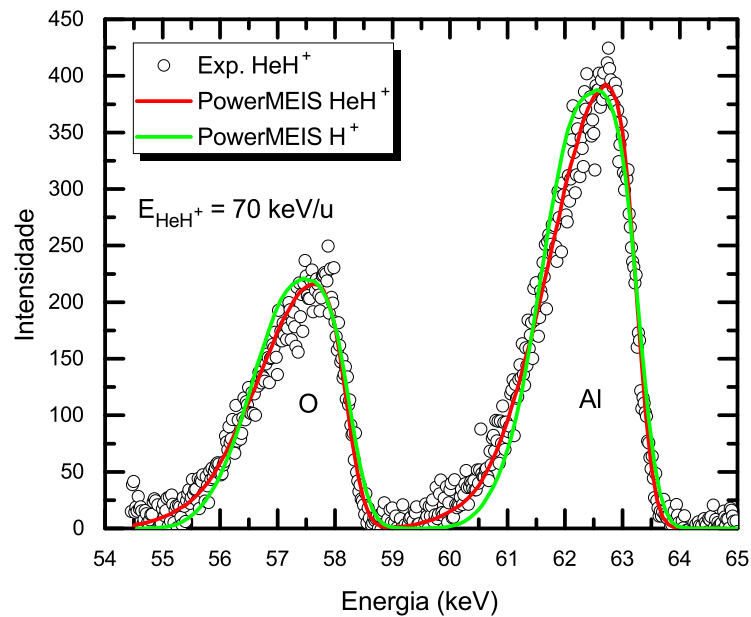


Figura 5.22: Comparação entre os ajustes feitos para as perdas de energias dos feixes de HeH<sup>+</sup> (curva vermelha) e H<sup>+</sup> (curva verde) em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 70 keV.

Os resultados para a perda de energia de  $H^+$  e  $HeH^+$  a 70 keV são mostrados nas Figuras 5.20 e 5.21, respectivamente.

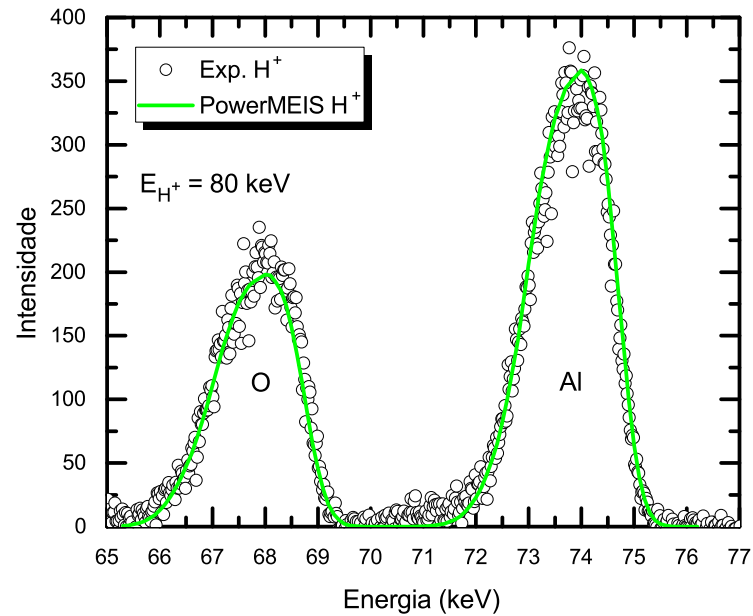


Figura 5.23: Perda de energia do íon  $H^+$  em  $Al_2O_3$  a 80 keV.

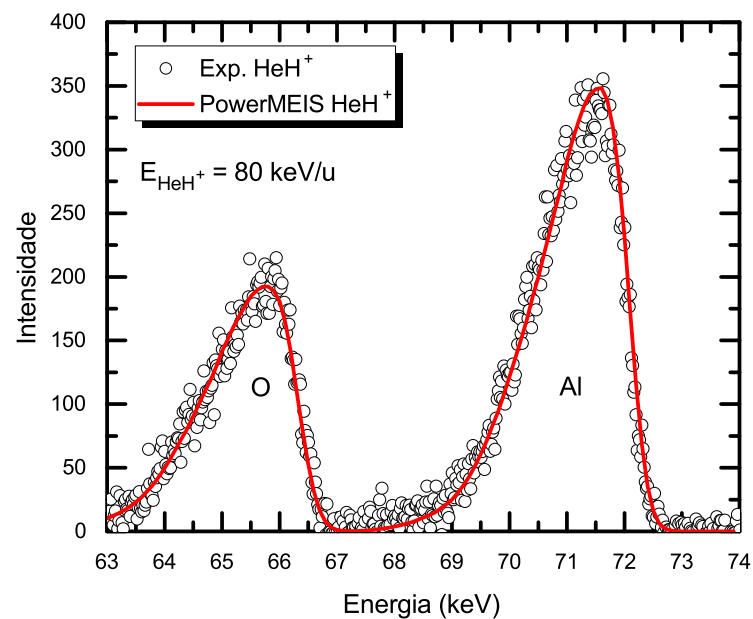


Figura 5.24: Perda de energia do dímero de  $HeH^+$  em  $Al_2O_3$  a 80 keV.

Como na Figura 5.19, a 5.22 nos mostra um aumento da explosão coulombiana (veja a

borda de baixa energia), o que torna imperceptível a visualização do efeito de vizinhança por observação da largura à meia altura dos espectros de perda de energia. Obviamente, é esperado que o efeito de vizinhança se torne cada vez mais pronunciado até atingir uma região de saturação. Portanto, uma maior influência desse efeito com o aumento da energia do feixe molecular pode ser visto apenas em um gráfico da razão de força de freamento eletrônico molecular, conforme mostraremos ainda nesta seção.

Os dados experimentais para 80 keV de  $H^+$  e  $HeH^+$  são mostrados na Figura 5.23 e 5.24.

Conforme mostrado na Figura 5.25, há uma forte tendência do aumento da influência da explosão coulombiana no *straggling* de energia do  $HeH^+$ . Como no casos anteriores, não se pode observar o efeito de vizinhança devido o forte alargamento da borda de baixa energia (explosão coulombiana). Mais adiante, faremos uma discussão mais cuidadosa desses efeitos. Antes de seguirmos com as análises dos resultados, é pertinente fazer algumas observações com respeito aos possíveis estados de cargas desses projéteis dentro do material.

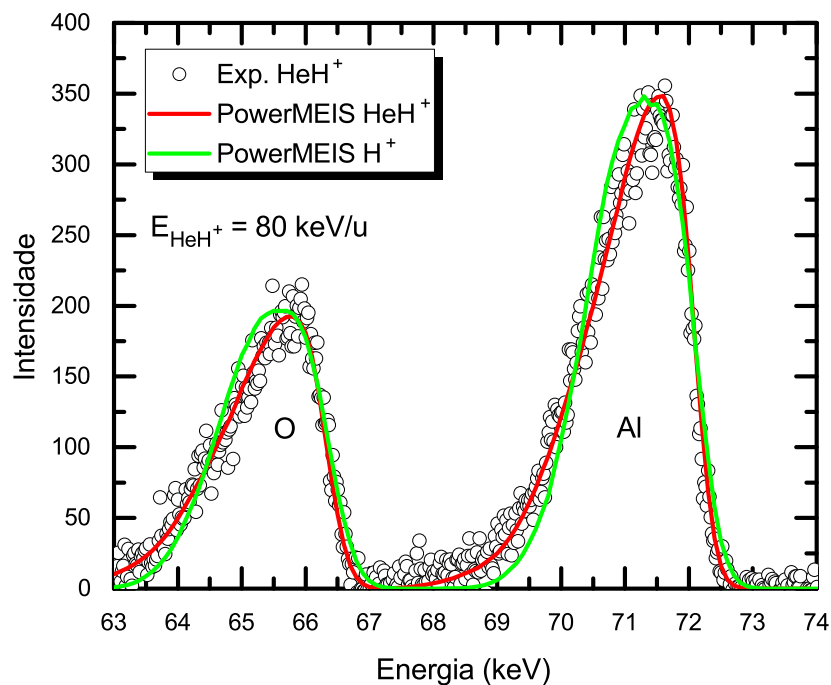


Figura 5.25: Comparação entre os ajustes feitos para as perdas de energias dos feixes de  $HeH^+$  (curva vermelha) e  $H^+$  (curva verde) em  $Al_2O_3$  a 80 keV.

Finalmente, apresentamos na Figura 5.26, a razão de força de freamento eletrônico

molecular como uma função da energia incidente do projétil.

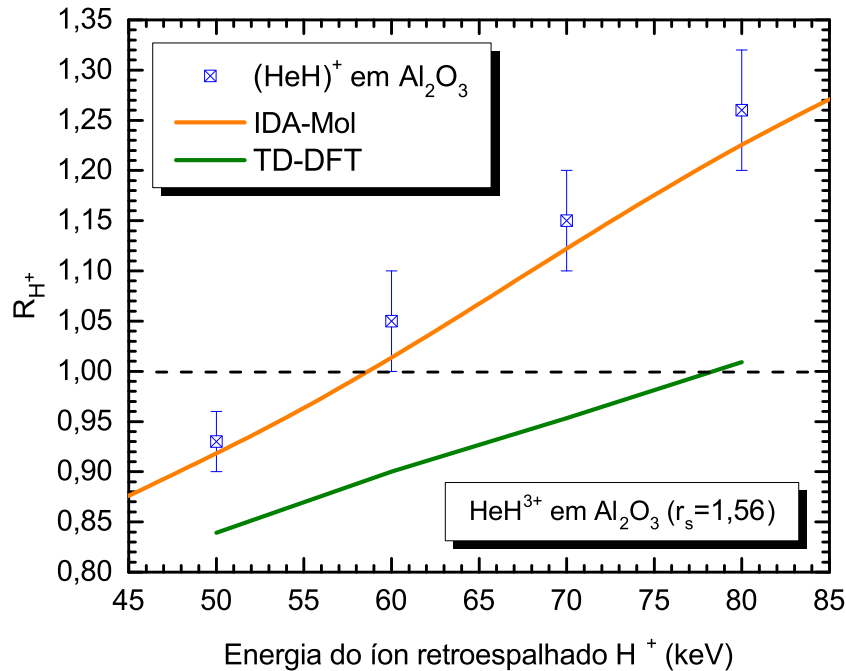


Figura 5.26: Resultados experimentais e teóricos da razão de força de freamento eletrônico molecular como uma função da energia incidente. Os símbolos azuis correspondem aos dados experimentais. Já as curvas laranja e verde são os resultados obtidos a partir dos modelos IDA-Mol e TD-DFT, respectivamente.

Conforme já discutido antes, a detecção dos fragmentos retroespalhados do feixe  $\text{HeH}^+$  na técnica de MEIS é feita para o íon  $\text{H}^+$ . Por esse motivo, a razão de força de freamento é denotada por  $R_{\text{H}^+}$ . Assim, o cálculo teórico de  $R_{\text{X}^+}$  é feito da seguinte forma:

$$R_{\text{X}^+} = \frac{S_{\text{X}^+}^{\text{dimer}} + I_{\text{X}^+}}{S_{\text{X}^+}^{\text{indep}}}, \quad (5.39)$$

onde X representa um íon qualquer, mas neste trabalho  $\text{X}=\text{H}$ . Na equação acima,  $S_{\text{X}^+}^{\text{dimer}}$  representa a perda de energia do fragmento  $\text{H}^+$ , o qual pertencia ao dímero  $\text{HeH}^+$ ;  $I_{\text{X}^+}$  é o fator de interferência calculado na posição do íon  $\text{H}^+$ . Já o termo  $S_{\text{X}^+}^{\text{indep}}$  representa a perda de energia do íon  $\text{H}^+$  independente.

Como pode ser observado na Figura 5.26, o valor de  $R_{\text{H}^+}$  é menor que 1 para energias menores que 56 keV. Para energias acima de 57 keV, os valores dessa razão são maiores do que 1. Aqui, podemos apreciar a transição do efeito de vizinhança a partir da região onde

os efeitos resultantes da superposição do *wake* produzido por cada um dos fragmentos moleculares se manifestam de maneira a diminuir a perda de energia de  $H^+$  (esse é perturbado pelo seu vizinho mais próximo, isto é, o He), para a região onde essa superposição produz um forte aumento na perda de energia quando comparada com a perda de energia do íon  $H^+$  independente.

Ainda nessa figura, podemos contemplar os resultados obtidos a partir do modelo IDA-Mol. Nesse modelo de cálculo, vimos que a contribuição da perda de energia devido a superposição dos *wakes* é não linear com a velocidade do íon, como deve ser [veja a equação (5.17)]. No entanto, um cálculo mais acurado dessa quantidade requer que os valores dos deslocamentos de fase  $\delta_\ell(v)$  também sejam acurados. A partir da Figura 5.26, podemos apreciar uma excelente concordância dos resultados fornecidos por esse modelo com os dados experimentais. Apenas o fato de o modelo ser analítico e contemplar efeitos de segunda ordem na perda de energia não explica completamente a excelente concordância observada. É também devido à proposta de potencial de espalhamento feita neste trabalho para a interação elétron-dímero [equação (5.22)], que, combinada com a interpolação dinâmica para o inverso do comprimento de blindagem  $\alpha(v)$  [equação (5.37)], resultou em valores muito acurados para os deslocamentos de fase. Podemos notar que, de fato, a combinação das equações (5.22), (5.37) e (5.38) descreve muito bem a superposição dos *wakes* produzidos por cada um dos dímeros, e conseqüentemente, rendem valores bastante acurados para os deslocamentos de fase.

Conforme mostrado na Figura 5.26, os resultados da TD-DFT apresentam uma discrepância muito grande em comparação com os resultados da IDA-Mol e dados experimentais. Essa discrepância também pode ser vista no recente trabalho de Koval *et al.* [37] [também pode ser visto na Figura 5.27], onde a razão de força de freamento para  $H_2^{2+}$  em  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  (ambos os alvos descritos com  $r_s = 1,56$ ) é superestimada na região de altas energias quando comparada com os resultados obtidos a partir do formalismo dielétrico de Lindhard (teoria linear). Nesse modelo da TD-DFT, o potencial do dímero  $H_2^{2+}$  é descrito como a soma de dois potenciais coulombianos. A interação do dímero-alvo é enfraquecida através de um corte no potencial gerado por cada um dos íons, de maneira que a contribuição do orbital 1s é desprezada. Em princípio, esse corte parece ser coerente, já que se trata de dímeros completamente ionizados. No entanto, não é o que mostram os resultados. Parece que parte do efeito de vizinhança na perda de energia também foi desprezado a partir desse corte, enfraquecendo a superposição dos *wakes* coulombianos com os elétrons do meio. Reduzir ou enfraquecer o potencial coulombiano permite trabalhar com um intervalo de tempo  $dt$  mais largo, o que reduz o tempo de execução dos

cálculos. Durante a trajetória do dímero dentro do *jellium*, é possível que, para um dado incremento de  $dt$ , o ponto (no eixo  $z$ ) que descreve o maior valor de profundidade<sup>4</sup> do potencial pode não corresponder exatamente a posição do íon no eixo  $z$ , gerando assim, erros numéricos (flutuações) nos cálculos da força de freamento. Esse tipo de problema é evitado se tomarmos um incremento de  $dt$  muito pequeno ( $\sim 10^{-4}$ ). Por outro lado, o tempo computacional seria extremamente longo.

A comparação dos resultados da IDA-Mol com os dados experimentais para a interação de  $H^+$  e  $H_2^+$  em  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  pode ser vista na Figura 5.27.

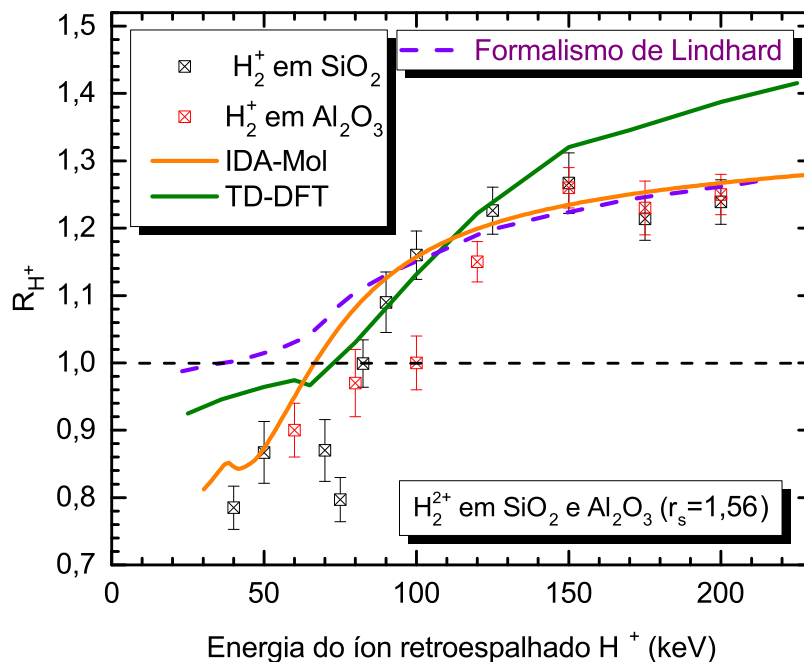


Figura 5.27: Resultados experimentais para a razão da força de freamento eletrônico molecular para  $H_2^+$  em  $SiO_2$ , e  $H_2^+$  em  $Al_2O_3$ . Os resultados obtidos a partir dos modelos IDA-Mol, TD-DFT e Lindhard também são mostrados.

Nessa figura, novamente podemos apreciar uma excelente concordância entre os resultados da IDA-Mol e dados experimentais. Os resultados fornecidos pela TD-DFT descrevem um pouco melhor os efeitos não lineares (abaixo de 70 keV) quando o projétil é um dímero homonuclear. Parece que quando o dímero é homonuclear, o corte no potencial coulombiano não afeta tanto o efeito de vizinhança na perda de energia. Na Figura 5.26, o dímero é heteronuclear e, neste caso, o íon de He apresenta um potencial bem

<sup>4</sup>Em um gráfico do potencial coulombiano do dímero versus o eixo de movimento  $z$ , podemos ver que há um valor mínimo para os potenciais. Esse valor mínimo corresponde a dois pontos: um no eixo do potencial e o outro no eixo  $z$ .

mais profundo quando comparado ao do íon  $H^+$ . Assim, o íon de He parece ser mais sensível com esse corte, uma vez que ambos os potenciais dos íons são enfraquecidos com a mesma magnitude. Dito de outra forma, a contribuição a partir da superposição dos *wakes* para a perda de energia é muito pequena mediante a forma que os potenciais coulombianos são descritos. Acima de 150 keV, os resultados da TD-DFT superestimam os resultados de Lindhard. Vale salientar que em altas energias, o formalismo dielétrico de Lindhard fornece resultados exatos para a perda de energia, pois nesse regime de energia a resposta eletrônica do meio é linear com o potencial perturbativo e, neste caso, modelos teóricos baseados na primeira aproximação de Born fornecem resultados exatos. Ainda na Figura 5.27, mostramos também os resultados obtidos a partir do formalismo dielétrico de Lindhard. Nesses resultados, o tempo de vida dos *plasmons* é zero.

Nos cálculos da perda de energia molecular realizados a partir dos modelos IDA-Mol e TD-DFT, apenas o estado de carga  $q = Z$  é considerado<sup>5</sup>. Experimentalmente, a seção de choque de dissociação mostra que os elétrons ligados ocupados nos potenciais desses projéteis são ejetados já nas primeiras camadas atômicas do alvo [82]. Então, considerando os regimes de energias em que estamos trabalhando (acima de 50 keV), simular a perda de energia de íons ou dímeros completamente ionizados é uma boa aproximação.

Vimos na Figura 5.27, que a transição do efeito de vizinhança do regime não linear ( $R_{H^+} < 1$ ) para o regime linear ( $R_{H^+} > 1$ ) é uma transição abrupta na região do regime de energias intermediárias ( $70 \text{ keV} < E < 100 \text{ keV}$ ). Conforme discutido em [27], essa região é muito próxima do limiar para as excitações de modos coletivos, isto é, excitações de *plasmons*. Para baixas energias dos projéteis, os potenciais de interação são de curto alcance em virtude da forte blindagem provocada pelo meio, e as excitações mais prováveis são do tipo elétron-buraco. Já a partir da região de energias intermediárias, as excitações apreciadas são aquelas que ocorrem em modos coletivos (excitações de *plasmons*), cuja interações são de longo alcance. A inclusão dessas excitações no processo de interação dímerno-alvo amplifica a perda de energia.

A Figura 5.28 mostra uma comparação entre os dados experimentais de  $HeH^+$  e  $H_2^+$  em  $Al_2O_3$ . Notamos que a transição do efeito de vizinhança negativo para o positivo é muito mais abrupta quando comparada com a transição observada nos resultados de  $H_2^+$  em  $Al_2O_3$ . No dímero de  $HeH^+$ , a carga atômica do He é duas vezes a carga do H. Dentro alvo, a quantidade de cargas induzidas na vizinhança do íon de He é bem maior do que no seu vizinho mais próximo  $H^+$ . Ou seja, em comparação com o dímero de  $H_2^+$ , a quantidade

<sup>5</sup>Se algum estado ligado ocupado existir e for considerado nos cálculos, isto é,  $n_b \neq 0$ , então a carga líquida é dada por  $q = Z - n_b$ .



de cargas induzidas em torno do íon  $H^+$  é bastante afetada quando o seu vizinho é um íon que tem o dobro da sua carga. A redução dessa carga de polarização em torno do íon  $H^+$  resulta num aumento na perda de energia em comparação com o caso homonuclear. Em outras palavras, com a redução da carga de polarização em torno do íon  $H^+$ , o potencial de interação deixa de ser de curto alcance para de maior alcance.

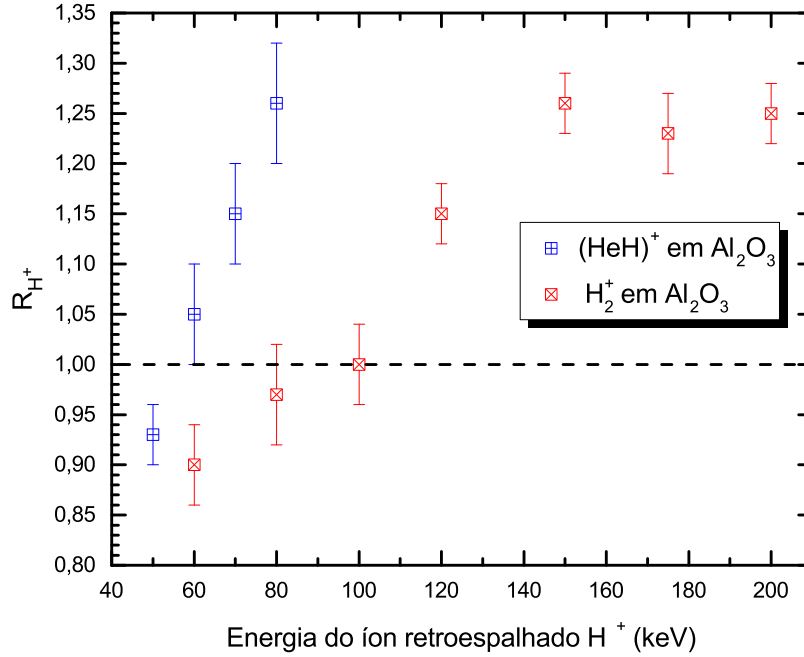


Figura 5.28: Resultados experimentais para  $R_{H^+}$  de  $HeH^+$  e  $H_2^+$  em  $Al_2O_3$ , respectivamente.

Os resultados teóricos obtidos a partir do modelo IDA-Mol também reproduzem estas transições abruptas, conforme mostrado na Figura 5.29. Nosso próximo passo é investigar o que de fato produz o efeito de vizinhança negativo e positivo, bem como essas transições abruptas com diferentes inclinações observadas nas perdas de energias dos dímeros homonuclear e heteronuclear. Nesse sentido, podemos reescrever a equação (5.39) da seguinte forma:

$$R_{X^+} = \frac{S_{X^+}^{\text{indep}} + (S_{X^+}^{\text{dimer}} - S_{X^+}^{\text{indep}}) + I_{X^+}}{S_{X^+}^{\text{indep}}} = 1 + R_0, \quad (5.40)$$

onde

$$R_0 = \frac{\Delta S_0 + I_{X^+}}{S_{X^+}^{\text{indep}}} \quad (5.41)$$

e

$$\Delta S_0 = S_{X^+}^{\text{dimer}} - S_{X^+}^{\text{indep}}. \quad (5.42)$$

A equação (5.40) nos permite identificar e quantificar a contribuição dos efeitos de superposição dos *wakes* na razão de força de freamento eletrônico molecular. De acordo com essa equação,  $R_0$  é exclusivamente a contribuição da razão de freamento devido a superposição dos *wakes*.

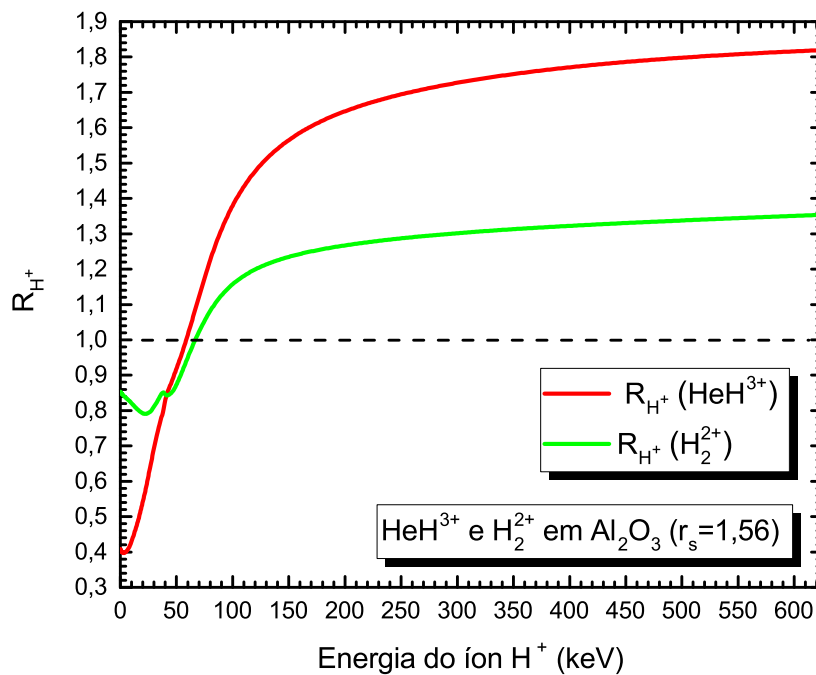


Figura 5.29: Resultados teóricos de  $R_{H^+}$  de  $\text{HeH}^{3+}$  e  $\text{H}_2^{2+}$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r_s = 1,56$ ), respectivamente. Os resultados foram obtidos a partir do modelo IDA-Mol.

Na Figura 5.30, temos a força de freamento  $R_0$  como uma função da energia do íon  $H^+$  correlacionado. A partir de 200 keV, a razão para o dímero  $\text{HeH}^{3+}$  (curva vermelha) é da ordem de 2,42 vezes a razão do dímero  $\text{H}_2^{2+}$  (curva verde). Em 80 keV, essa razão para o  $\text{HeH}^{3+}$  chega a ser até 2,75 vezes a razão do  $\text{H}_2^{2+}$ . Já em 50 keV, a razão  $R_0$  para o dímero  $\text{HeH}^{3+}$  apresenta um valor menos negativo e chega a ser da ordem de 0,63 vezes a razão do  $\text{H}_2^{2+}$ . No entanto, abaixo de 40 keV a superposição dos *wakes* gerados pelo

dímero  $\text{HeH}^{3+}$  resulta em valores de  $R_0$  bem mais negativo do que o dímero  $\text{H}_2^{2+}$ . Em comparação com a curva verde ( $50 \text{ keV} < E < 100 \text{ keV}$ ), notamos que a curva vermelha apresenta uma inclinação bem mais acentuada, e a transição a partir das contribuições negativas de  $R_0$  para as positivas ocorre em uma energia um pouco menor (mas muito próxima) do que a curva verde. Ainda podemos notar que, tanto o dímero de  $\text{HeH}^{3+}$  quanto o de  $\text{H}_2^{2+}$ , ambos apresentam uma transição do efeito de vizinhança negativo para o positivo na região de baixas energias (entre 60 e 70 keV). Como esperado, os valores dessas energias de transição são exatamente os mesmos valores observados na Figura 5.29.

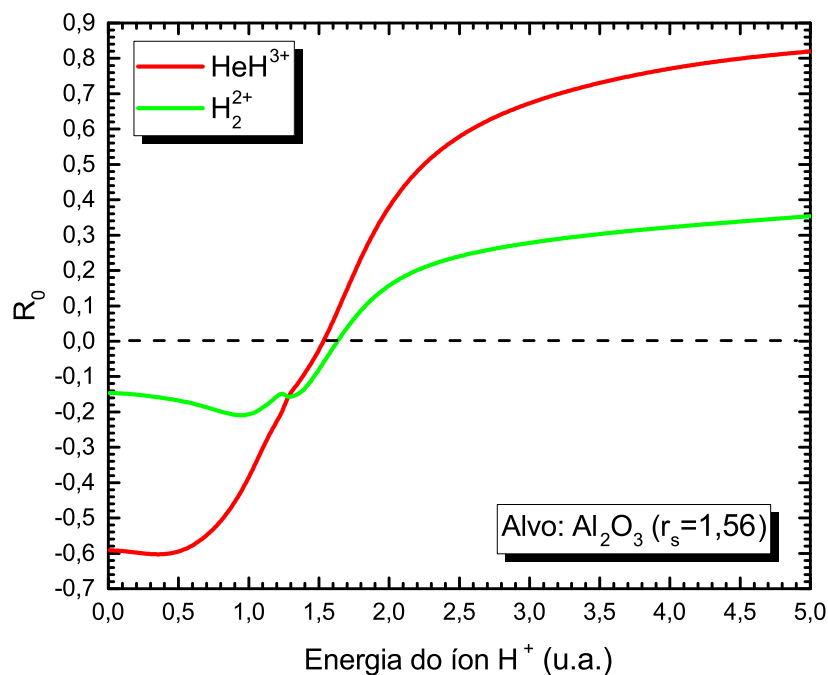


Figura 5.30: Contribuição das razões de freamento devido a superposição dos *wakes* na interação dos dímeros  $\text{HeH}^{3+}$  (curva vermelha) e  $\text{H}_2^{2+}$  (curva verde) no alvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r_s = 1,56$ ).

A Figura 5.31 mostra apenas as contribuições dos termos ou fatores de interferências devido a interação dos dímeros de  $\text{HeH}^{3+}$  (curva vermelha) e de  $\text{H}_2^{2+}$  (curva verde) com os elétrons de valência do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r_s = 1,56$ ). Nessa figura, notamos que a transição dos efeitos negativos para os positivos ocorre em energias de 40 (curva vermelha) e 50 keV (curva verde). No entanto, os valores dessas energias de transição mudam para energias um pouco mais altas quando é feito o cálculo das razões de freamento, como mostrado nas Figuras 5.29 e 5.30; notamos que essa transição passa a ocorrer em energias de 60 e 70 keV. Os resultados apresentados nas Figuras 5.30 e 5.31 mostram que o efeito de vizinhança

negativo é originado a partir da superposição destrutiva dos *wakes*. Em baixas energias (abaixo de 70 keV), essa contribuição negativa na perda de energia aparece nos cálculos dos termos de interferências e também na perda de energia  $S_{H^+}^{\text{dimer}}$ , conforme mostraremos a seguir nas Figuras 5.32 e 5.33.

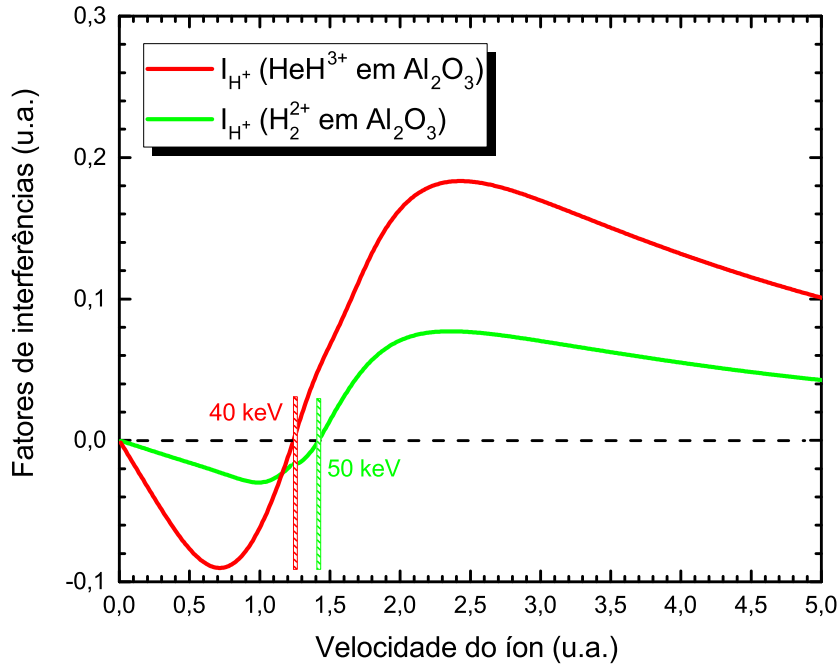


Figura 5.31: Comparação entre os fatores de interferências (perda de energia) sobre os íons  $H^+$  pertencentes aos dímeros  $H_2^+$  (curva vermelha) e  $HeH^{3+}$  (curva verde), respectivamente. Como nos figuras anteriores, os resultados foram obtidos a partir da equação (5.17).

Nas Figuras 5.32 e 5.33, temos a comparação entre a perda de energia do íon independente e o íon correlacionado. A Figura 5.32 mostra a perda de energia  $S_{H^+}^{\text{dimer}}$  para o dímero de  $HeH^{3+}$  (curva verde), e na Figura 5.33 para o dímero de  $H_2^+$  (também curva verde). Em ambos os casos, os resultados mostram que a partir de 100 keV o íon correlacionado passa a ter um comportamento de íons independentes. Isso vai de encontro com o formalismo dielétrico de Lindhard, uma vez que nessa abordagem a perda de energia  $S_{H^+}^{\text{dimer}}$  é chamada de termo individual<sup>6</sup> e o termo de interferência para a região linear (acima de 100 keV) é calculado separadamente, ou seja, o efeito de vizinhança positivo é descrito apenas no termo de interferência. Ao contrário do formalismo de Lindhard, os resultados apresentados nas Figuras 5.32 e 5.33 revelam que o efeito de vizinhança negativo e positivo

<sup>6</sup>Neste trabalho, chamamos de termo independente.

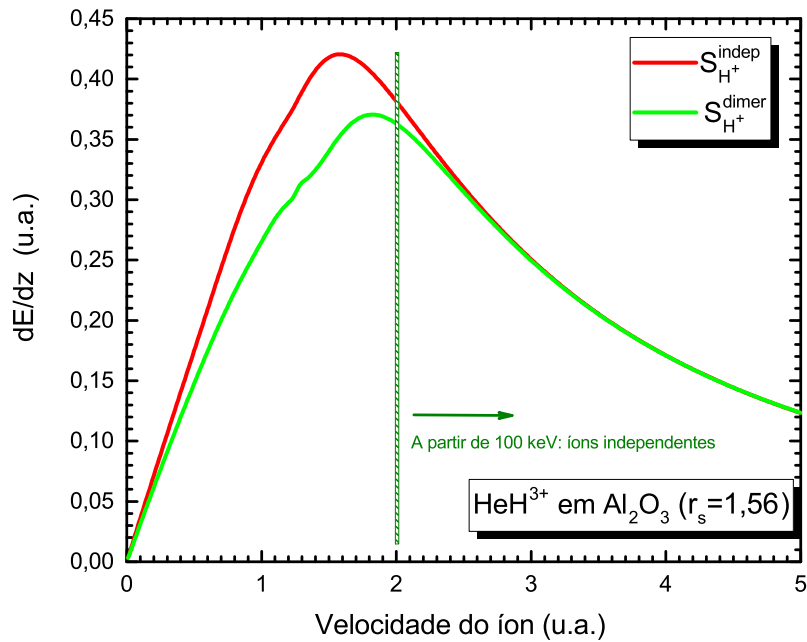


Figura 5.32: Comparação entre as perdas de energias do íon  $H^+$  independente e  $H^+$  pertencente ao dímero  $HeH^{3+}$ . Esses resultados foram obtidos a partir da equação (5.16).

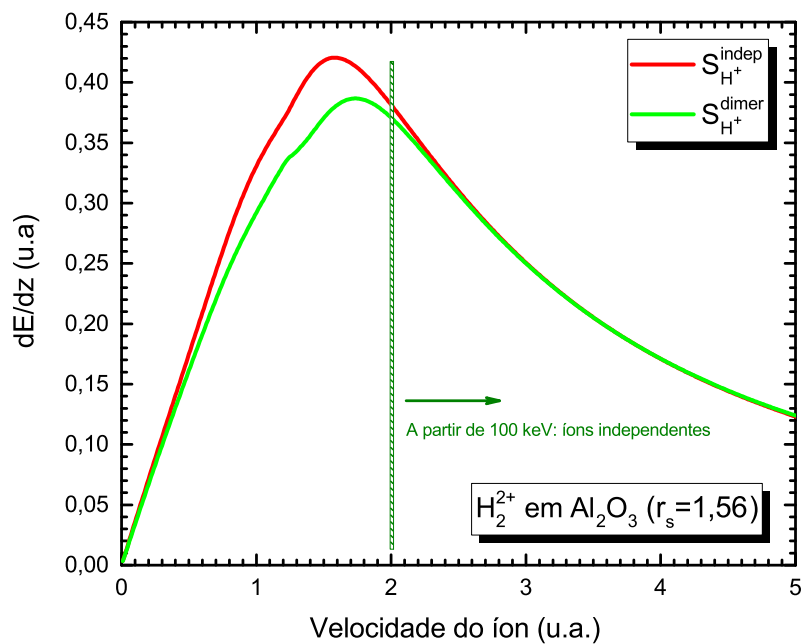


Figura 5.33: O mesmo que a Figura 5.32, exceto que agora o íon  $H^+$  é pertencente ao dímero  $H_2^{2+}$ .

também está presente no termo de  $S_{H^+}^{\text{dimer}}$  entre 4 e 100 keV. A manifestação desse efeito surgiu a partir da correção proposta neste trabalho para a carga de polarização adicional em torno de  $Z_1$  (neste trabalho,  $Z_1$  é a carga do íon  $H^+$ ), o que na prática é uma correção para o potencial de espalhamento visto pelos elétrons incidentes [veja a equação (5.22)].

Finalmente, a Figura 5.34 é uma comparação entre o termo de perda energia individual (mas correlacionado) e a soma desse termo com o termo de interferência; ambos os termos foram calculados na posição do íon  $H^+$  pertencente aos dímeros  $H_2^{2+}$  (curvas vermelhas) e  $HeH^{3+}$  (curvas verdes), onde as curvas contínuas foram obtidas a partir da equação (5.14), e as tracejadas a partir da equação (5.16).

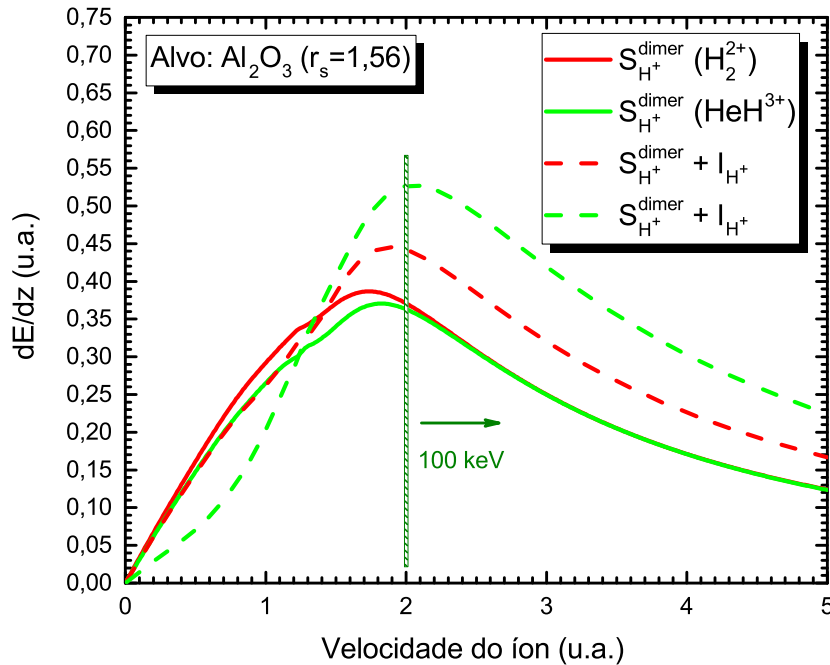


Figura 5.34: Resultados comparativos das perdas de energias dos íons  $H^+$  pertencentes aos dímeros  $H_2^{2+}$  (curvas vermelhas) e  $HeH^{3+}$  (curvas verdes). As curvas contínuas foram obtidas a partir da equação (5.14), e as tracejadas a partir da equação (5.16).

Como observado nas Figuras 5.32 e 5.33, a comparação entre as curvas contínuas da Figura 5.34 nos mostra que a partir de 100 keV, de fato, a contribuição do efeito de vizinhança na perda de energia [equação (5.14)] é levada em conta apenas pela adição do termo de interferência [equação (5.17)]. Ainda é interessante ressaltar que a correção para a carga de polarização adicional em torno do íon  $H^+$  rende a descrição do efeito de vizinhança no termo de  $S_{H^+}^{\text{dimer}}$  no regime de baixas energias e intermediárias, o que não é observado

---

no formalismo dielétrico de Lindhard. Portanto, além do modelo IDA-Mol descrever de forma acurada os efeitos não lineares, ele também preserva o caráter linear (ou de primeira ordem) da abordagem feita no formalismo dielétrico de Lindhard a partir de 100 keV.

## Conclusões

No tocante a projéteis de prótons, investigamos a força de freamento eletrônico para íons de  $H^+$  nos elétrons de valência de sólidos, com ênfase em Al. O potencial auto-consistente para o espalhamento de elétrons de valência no projétil foi analisado e comparado aos cálculos da FSR estendida. Nós demonstramos que a média esférica deste potencial é uma função que se aproxima muito do potencial de Yukawa para  $v > v_F$ . Isso vai ao encontro com as predições baseadas na teoria de perturbação. O mesmo vale para  $v < v_F$ , mas outras soluções auto-consistentes são apreciadas. Estas soluções extras correspondem a potenciais excitados e também podem ser obtidas pela FSR estendida se deixamos de lado a condição imposta pelo uso do teorema de Levinson. A transição de  $v < v_F$  para  $v > v_F$  torna-se suave quando potenciais excitados são usados. No entanto, em energias muito baixas, o potencial do estado fundamental deverá descrever corretamente a interação. Assim, a proposta da dinâmica de interpolação está rendendo uma boa concordância com os cálculos de referência, TD-DFT, bem como com os dados experimentais após adicionarmos a contribuição das camadas internas a partir do programa CasP.

Com relação aos dados experimentais, investigamos a interação do dímero heteronuclear  $HeH^+$  com o alvo  $Al_2O_3$ . A análise desses dados nos mostraram que o efeito da explosão coulombiana no *straggling* de energia do dímero  $HeH^+$  é bem mais forte na comparação com os resultados fornecidos na literatura para o dímero homonuclear  $H_2^+$ . Como vimos, em geral, a manifestação do efeito de vizinhança na perda de energia pode ser observada por simples comparação entre a largura à meia altura dos ajustes feitos para os espectros de perda de energia dos feixes moleculares e atômicos. No entanto, em se tratando da interação do feixe de  $HeH^+$  com o  $Al_2O_3$ , a visualização desse efeito de vizinhança é praticamente ocultada pela forte presença da explosão coulombiana. Conforme



mostramos para esses dados, a análise do efeito de vizinhança somente pôde ser feita de forma quantitativa, isto é, a partir do cálculo da razão de força de freamento eletrônico molecular. Na comparação entre as razões de freamento dos dímeros  $\text{HeH}^+$  e  $\text{H}_2^+$ , vimos que, a partir das energias intermediárias (acima de 100 keV), a razão de freamento para o  $\text{HeH}^+$  é da ordem de 2,42 vezes a razão do  $\text{H}_2^+$ . Em 50 keV, a razão do  $\text{HeH}^+$  é menos negativa na comparação com a razão do  $\text{H}_2^+$ , mas abaixo dessa energia o dímero heteronuclear apresenta valores bem mais negativos que o dímero homonuclear.

Neste trabalho fizemos a generalização do modelo analítico IDA, passando a ser nomeado como IDA-Mol para a interação de íons moleculares em um gás de elétrons. Vimos que a IDA-Mol é um modelo analiticamente correto e que nos permite calcular as perdas de energias  $S$  e os termos de interferências  $I$  em separado, isto é, em cada uma das posições dos íons constituintes do dímero. Uma correção para a carga de polarização em torno dos íons  $Z_1$  e  $Z_2$  foi proposta, o que fez render uma descrição mais acurada do efeito de vizinhança na região de energias intermediárias.

No que diz respeito aos resultados teóricos de íons moleculares, o modelo IDA-Mol tem se mostrado uma ferramenta analítica poderosa para cálculos de perda de energia de íons moleculares em um gás de elétrons não interagentes. A proposta feita neste trabalho para o potencial de espalhamento auto-consistente, sem dúvidas, nos permitiu obter valores dos deslocamentos de fase mais acurados, o que reflete diretamente em resultados para a perda de energia também acurados. Os efeitos devido a troca e correlação para o gás de elétrons foram incluídos nesse potencial de espalhamento de campo auto-consistente. Além disso, a correção feita para a carga de polarização em torno de  $Z_1$  também contribuiu para a acuracidade desses deslocamentos de fase. A influência dessa correção pôde ser vista nos resultados para a perda de energia do termo individual  $S$ , onde o efeito de vizinhança tem-se manifestado nesse termo na região de baixas energias e intermediárias. Foram feitas comparações dos resultados da razão de força de freamento para os dímeros  $\text{HeH}^+$  e  $\text{H}_2^+$  a partir dos dados experimentais, IDA-Mol, TD-DFT e Lindhard. Os dados fornecidos pela IDA-Mol apresentam uma excelente concordância com os dados experimentais, tanto para  $\text{HeH}^+$  quanto para  $\text{H}_2^+$ . Em altas energias, os resultados da IDA-Mol convergem perfeitamente para os resultados obtidos a partir do formalismo dielétrico de Lindhard. É sabido que em altas energias o potencial de espalhamento pode ser considerado como uma fraca perturbação no gás de elétrons e, portanto, o uso da primeira aproximação de Born nos modelos de cálculos lineares deve render resultados exatos para a perda de energia. Nesse sentido, os resultados de Lindhard são uma referência para outros modelos de cálculos de perda de energia, sejam eles não lineares ou lineares. No

entanto, vimos que os resultados fornecidos pela TD-DFT para a interação do dímero  $H_2^+$  em  $Al_2O_3$  superestimam os resultados de Lindhard. No caso do dímero  $HeH^+$ , a discrepância é ainda maior, apresentando valores da razão de força de freamento bem abaixo dos dados experimentais. Acreditamos que não há nenhum problema quanto a teoria em si, mas conforme já discutimos no capítulo de resultados, é possível que o corte feito no potencial de espalhamento coulombiano, afeta, e muito, o efeito de vizinhança na perda de energia. Esse corte parece não surtir efeito negativo quando se trata de projéteis monoatômicos completamente ionizados. O entendimento desse fato é um assunto que merece ser trabalhado com mais cuidado. De momento, a investigação dessa discrepância foge do foco deste trabalho.

Neste trabalho, temos separado a contribuição do efeito de vizinhança na razão de força de freamento, isto é, a razão  $R_0$ . Pela primeira vez, a análise dos termos de interferências e de  $R_0$  nos permitiu explicar a origem do efeito de vizinhança negativo (baixas energias) e positivo (a partir da região de energias intermediárias) na perda de energia. Vimos também que essa transição abrupta é originada dos termos de interferências, ou seja, a transição a partir da superposição negativa dos *wakes* para a superposição positiva é uma transição que ocorre em um curto intervalo de energia. Essa transição é ainda mais abrupta para o dímero  $HeH^+$ .

Finalmente, comparamos os termos de perda de energia individual (mas correlacionados) de ambos os dímeros com a perda de energia de íons independentes. Conforme foi visto, a correção para a carga de polarização em torno de  $Z_1$  nos revelou que há uma contribuição do efeito de vizinhança nos termos de perda de energia individuais, o que não é observado no formalismo dielétrico de Lindhard. Mas, a partir do regime linear (acima de 100 keV), a perda de energia dos íons correlacionados é exatamente a perda de energia de íons independentes, ou seja, o caráter de primeira ordem é preservado, indo ao encontro com os termos de perda de energia individuais fornecidos pelo formalismo de Lindhard. Portanto, concluímos que, a partir de 100 keV a contribuição do efeito de vizinhança na perda de energia, de fato, pode ser calculada separadamente através dos termos de interferências.

## Fundamentos Teóricos

### A.1 Regra da soma de Friedel

Quando os elétrons são espalhados por potencial esfericamente simétrico,  $V(r)$ , as funções de onda desses elétrons podem ser analisadas na base de harmônicos esféricos. Sendo assim, vamos considerar que o potencial da interação entre o elétron e o alvo tenha essa simetria, de modo que,  $r^2V(r)$  tende a zero na origem e no infinito. Sejam  $\psi_\ell \equiv \psi_\ell(\vec{r})$  as soluções da equação radial de Schrödinger [50, 51] com autoenergias  $E$ . Assim,

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + 2(E - V(r)) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] \psi_\ell = 0. \quad (\text{A.1})$$

Considere agora uma segunda solução  $\psi'_\ell$  da equação de Schrödinger com autoenergia  $E'$ :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + 2(E' - V(r)) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] \psi'_\ell = 0. \quad (\text{A.2})$$

Multiplicando a equação (A.1) por  $\psi'_\ell$  e a (A.2) por  $\psi_\ell$ , e em seguida subtraindo-as, obtemos

$$2(E' - E)\psi_\ell\psi'_\ell = \psi'_\ell \frac{\partial^2 \psi_\ell}{\partial r^2} - \psi_\ell \frac{\partial^2 \psi'_\ell}{\partial r^2}. \quad (\text{A.3})$$

A integração da equação (A.3) em todo espaço rende

$$2(E' - E) \int_0^\infty \psi_\ell \psi'_\ell dr = \left[ \psi'_\ell \frac{\partial \psi_\ell}{\partial r} - \psi_\ell \frac{\partial \psi'_\ell}{\partial r} \right]_0^\infty. \quad (\text{A.4})$$

Agora vamos assumir que as energias tendem a um mesmo valor

$$E' \rightarrow E = \frac{1}{2}k^2. \quad (\text{A.5})$$

Desta forma, podemos expandir  $\psi'_\ell$  em torno de  $dk$ . Isto é, podemos substituir  $\psi'_\ell$  por  $\psi_\ell + (\frac{\partial \psi_\ell}{\partial k} dk)$ , e  $(E' - E)$  por  $kdk$ . Assim, após dividirmos ambos os lados de (B.4) por  $dk$ , isso rende

$$2k \int_0^R \psi_\ell^2 dr = \left[ \frac{\partial \psi_\ell}{\partial k} \frac{\partial \psi_\ell}{\partial r} - \psi_\ell \frac{\partial^2 \psi_\ell}{\partial k \partial r} \right]_0^R. \quad (\text{A.6})$$

A solução assintótica de  $\psi_\ell$  para  $r = R$ , quando  $R \rightarrow \infty$  é  $\psi_\ell \sim \sin[kr + \delta_\ell(k) - \frac{1}{2}\ell\pi]$ .  $\psi_\ell$  é o deslocamento de fase da  $\ell$ -ésima onda parcial espalhada pelo potencial esfericamente simétrico. Por outro lado, temos que a solução de  $\psi_\ell$  para  $r \rightarrow 0$  é  $Ar^{\ell+1}$ , onde  $A$  é uma constante de normalização para a função de onda. Para este caso, as derivadas da função de onda com respeito a  $k$  são nulas. Com isso, a eq. (B.6) é nula nesse limite. Portanto, o único termo que sobrevive é aquele em que  $r = R$  (para  $R$  grande). Assim, no regime assintótico, temos

$$2k \int_0^R \psi_\ell^2 dr = kB \left[ R + \frac{\partial \delta_\ell}{\partial k} \right] - \frac{1}{2} \sin 2[kR + \delta_\ell - \frac{1}{2}\ell\pi]. \quad (\text{A.7})$$

O membro esquerdo da equação acima fornece a quantidade de cargas atraídas pelo potencial  $V(r)$  na  $\ell$ -ésima componente esférica de um estado eletrônico com momento  $k$  em um gás de Fermi; o segundo termo do lado direito é uma função senoidal de valor médio zero [42].

Quando o potencial  $V(r)$  desaparece, a equação correspondente ao harmônico esférico não perturbado,  $\psi_{0,\ell}$ , com a mesma energia é

$$2k \int_0^R \psi_{0,\ell}^2 dr = B_0 \left[ kR - \frac{1}{2} \sin[2kR - \ell\pi] \right]. \quad (\text{A.8})$$

A carga de blindagem produzida por unidade de  $k$  na esfera de raio  $R$  será obtida pela diferença dessas duas últimas expressões multiplicada pelas correspondentes densidades de estados por unidade de  $k$ . Desta forma, a carga de blindagem por unidade de  $k$  em uma esfera de raio  $R$  grande é obtida pela seguinte expressão [42]:

$$\int_0^R \frac{d}{dk} (\rho - \rho_0) 4\pi r^2 dr = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \left[ \frac{d\delta_{\ell}}{dk} - \frac{1}{k} \sin \psi_{\ell} \cos(2kR + \delta_{\ell} - \ell\pi) \right]. \quad (\text{A.9})$$

Note que, o cálculo é feito levando em conta a degenerescência da  $\ell$ -ésima componente esférica (isto é, a soma é feita para todos os valores de  $\ell$ ); e também consideramos a multiplicidade de spin.

Uma vez que o valor médio do termo oscilatório da equação (A.9) é nulo,  $d\delta_{\ell}/dk$  dá a carga deslocada por  $V(r)$  no gás de Fermi. Fazendo uma integração sobre  $k$  nessa equação, obtemos a seguinte expressão:

$$\int_0^{\infty} [\rho(v_F, \vec{r}) - \rho_0(v_F, \vec{r})] 4\pi r^2 dr = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \delta_{\ell}(v_F). \quad (\text{A.10})$$

Essa equação nos fornece a carga total deslocada localmente pelo potencial  $V(r)$  no nível de Fermi ( $E_F = v_F^2/2$ , em unidades atômicas). A expressão

$$\frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \delta_{\ell}(v_F) = Z, \quad (\text{A.11})$$

foi obtida por Jacques Friedel [42] e é conhecida com regra da soma de Friedel. Esta regra diz que, se o potencial de espalhamento é conhecido, então a soma dos deslocamentos de fase da  $\ell$ -ésima componente de momento angular orbital do elétron nesse potencial dá o número total de elétrons que blinda o íon. Esta quantidade é igual, em magnitude e oposta em sinal, a carga atômica do íon. Na equação (A.11), estados ligados (se existir) não estão sendo contabilizados no potencial de espalhamento. Se houver estados ligados, então a expressão será

$$\frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) [\delta_{\ell}(v_F) - \delta_{\ell}(0)] = Z - n_b, \quad (\text{A.12})$$

onde  $n_b$  é o número de estados ligados ocupados, e a quantidade

$$\frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \delta_{\ell}(0) \quad (\text{A.13})$$

fornece o número dos possíveis estados ligados, mas não ocupados. A equação (A.13) é o conhecido teorema de Levinson [83].

## A.2 Regra da soma de Friedel dinâmica

Quando uma impureza (íon) está presente em um material, por exemplo um metal, os elétrons de valência blindam completamente o potencial gerado por ela. A variação na mudança da carga de blindagem (elétrons de valência),  $\Delta N_{val}$ , em torno do íon é dada pela diferença entre a carga atômica do íon,  $Z$ , e o número de estados ligados,  $N_b$ , isto é

$$\Delta N_{val} = Z - N_b. \quad (\text{A.14})$$

Usando uma esfera de Fermi não deslocada contendo um gás de elétrons livres (FEG) completamente degenerados, a partir do espalhamento dos elétrons no nível de Fermi, Jacques Friedel obteve uma expressão que fornece a quantidade adicional de cargas eletrônicas necessárias à completa blindagem do íon [42]:

$$\frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \delta_{\ell}(v_F) = Z. \quad (\text{A.15})$$

onde  $\delta_{\ell}(v_F)$  é o deslocamento de fase da  $\ell$ -ésima componente da onda parcial espalhada por um potencial esfericamente simétrico. O fator 2 vem da multiplicidade de spin. A equação acima é a regra da soma de Friedel (FSR) [42]. A FSR usa a soma dos deslocamentos de fase para determinar a mudança na densidade eletrônica total em torno do íon. Salientando que, na FSR, a determinação da carga de blindagem é, em magnitude e em sinais opostos, igual a carga atômica do íon. Portanto, um cálculo completo deve levar em conta o número de estados ligados no potencial de espalhamento do íon. A demonstração da FSR foi feita no Apêndice A.1. Na sequência, faremos uma sucinta demonstração da FSR para o caso em que a esfera de Fermi é deslocada no espaço de momento  $k$  dos elétrons. O objetivo é simular o movimento do íon na direção  $z$  a partir do centro da esfera de Fermi a fim de produzir uma blindagem eletrônica dinâmica com simetria cilíndrica na posição do íon.

A formulação da dinâmica da FSR foi primeiramente desenvolvida por Nagy e Bergara [9], e posteriormente estudada com mais detalhes por Lifschitz e Arista [41] para uma FEG. Neste apêndice, apresentaremos a versão mais atual, isto é, a recente versão desenvolvida por Nersisyan *et al.* [43].

O sistema físico é o mesmo como descrito no Capítulo 2. Então, uma vez que o potencial de espalhamento é central, a função de onda de espalhamento pode ser escrita na seguinte forma [50, 51]:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell e^{i\delta_\ell(k)} \mathcal{R}_{k, \ell}(r) Y_{\ell, m}(\hat{r}) Y_{\ell, m}^*(\hat{k}), \quad (\text{A.16})$$

onde  $\mathcal{R}_{k, \ell}(r)$  e  $\delta_\ell(k)$  são, respectivamente, a função de onda radial e o deslocamento de fase da  $\ell$ -ésima componente de momento angular, o qual depende apenas do módulo do vetor de onda  $k$ ;  $Y_{\ell, m}$  são os harmônicos esféricos nas direções de  $\vec{r}$  e  $\vec{k}$ . O elétron incidente pode ser descrito por uma onda plana, a qual poder ser também escrita em termos de uma expansão em harmônicos esféricos:

$$\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell e^{i\delta_\ell} j_\ell(kr) Y_{\ell, m}(\hat{r}) Y_{\ell, m}^*(\hat{r}), \quad (\text{A.17})$$

onde  $j_\ell$  são as funções de Bessel esféricas.

De acordo com [43], a densidade eletrônica induzida pelo íon é dada por

$$n_{ind}(\vec{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{DFS} [|\psi_{\vec{k}}|^2 - |\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r})|^2] d^3k, \quad (\text{A.18})$$

onde a integração é feita no domínio da esfera de Fermi deslocada no espaço de momento  $k$ .

A carga total induzida em um volume esférico em torno do íon, é dada por

$$Q_{ind} = -e\rho_{ind}(v), \quad (\text{A.19})$$

onde

$$\rho_{ind}(v) = \int n_{ind}(\vec{r}) d^3r. \quad (\text{A.20})$$

Fazendo  $d^3r = r^2 dr d\Omega_r$ , a equação acima rende

$$\begin{aligned} \rho_{ind}(v) &= \int_0^\infty r^2 dr \int n_{ind}(\vec{r}) d\Omega_r = \frac{2(4\pi)^2}{(2\pi)^3} \int_0^R r^2 dr \sum_\ell \int_{DFS} d^3k [\mathcal{R}_{k, \ell}^2(r) - j_\ell^2(kr)] \\ &\quad \times \int d\Omega_r Y_\ell^m(\hat{r}) Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{r}) \sum_{m=-\ell}^\ell |Y_\ell^m(\hat{k})|^2 \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

De acordo com o teorema da adição dos harmônicos esféricos, o termo angular na equação acima rende

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell}^m(\hat{k})|^2 = \frac{(2\ell + 1)}{4\pi}. \quad (\text{A.22})$$

Além disso, a condição de ortonormalidade dos harmônicos esféricos fornece

$$\int d\Omega_r Y_{\ell}^m(\hat{r}) Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{r}) = \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'}. \quad (\text{A.23})$$

Logo, a equação (A.21) fica

$$\rho_{ind}(v) = \frac{2(4\pi)}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} r^2 dr \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \int_{DFS} d^3k [\mathcal{R}_{k,\ell}^2(r) - j_{\ell}^2(kr)], \quad (\text{A.24})$$

ou

$$\rho_{ind}(v) = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} r^2 dr \int_{DFS} d^3k [\mathcal{R}_{k,\ell}^2(r) - j_{\ell}^2(kr)] \right\}. \quad (\text{A.25})$$

Agora vamos impor a condição de que o íon tem de ser completamente blindado em grandes distâncias, isto é,  $Ze + Q_{ind} = 0$ . Esse tipo de imposição foi primeiro sugerido por Friedel [42] e pode ser visto como a conservação da carga total de um sistema de muitos corpos. Vamos reescrever a condição de completa blindagem de forma mais explícita, isto é

$$Z = -\frac{Q_{ind}}{e} = \rho_{ind}(v), \quad (\text{A.26})$$

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \Delta_{\ell}(v), \quad (\text{A.27})$$

onde

$$\Delta_{\ell}(v) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} r^2 dr \int_{DFS} d^3k [\mathcal{R}_{k,\ell}^2(r) - j_{\ell}^2(kr)]. \quad (\text{A.28})$$

De acordo com Nersisyan *et al.* [43], a partir do cálculo da integral angular para uma



esfera de Fermi deslocada, temos que

$$\Delta_\ell(v) = \frac{1}{4\pi} \int_{|v-v_F|}^{v+v_F} \left(1 + \frac{v_F^2 - v^2}{k^2}\right) \delta_\ell(k) dk, \quad (\text{A.29})$$

é o deslocamento de fase dinâmico. O cálculo da equação (A.29) fornece os deslocamentos de fase a partir da esfera de Fermi deslocada. As equações (A.29) e (A.27) são idênticas a FSR estendida de Lifschitz e Arista [41] para uma FEG, a qual foi deduzida recorrendo argumentos geométricos sobre a transformação galileana da esfera de Fermi.

## Fundamentos Teóricos

### B.1 Uma breve descrição do desenvolvimento dos cálculos para a perda de energia de íons em uma FEG: limite de altas velocidades

O uso da (2.8) em (2.15) rende o stopping power eletrônico como uma função dos deslocamentos de fase:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} = & -Zn_0(4\pi)^2 \sum_{\ell\ell'} \sum_{m,m'} i^\ell (-i^{\ell'}) e^{i(\delta_\ell - \delta_{\ell'})} Y_{\ell,m}(\hat{k}) Y_{\ell',m'}^*(\hat{k}) \\ & \times \left( \int d\Omega' \cos\theta' Y_{\ell,m}^*(\hat{r}') Y_{\ell',m'}(\hat{r}') \right) \int dr' \frac{1}{r'^2} [r' \mathcal{R}_{k,\ell}(r')] [r' \mathcal{R}_{k,\ell'}(r')]. \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Para integrar a parte radial da equação acima, é conveniente mudar a função de onda radial  $\mathcal{R}_{k,\ell}$  por  $\mathcal{U}_{k,\ell}(r) = r \mathcal{R}_{k,\ell}(r)$ . Através do uso da propriedade do Grande (C.11), a integração radial contida na equação B.1 é dada por:

$$\int_0^\infty dr' \mathcal{R}_{k,\ell}(r') \mathcal{R}_{k,\ell'}(r') = \frac{1}{k} \frac{\sin[\delta_{\ell'} - \delta_\ell - (\ell' - \ell)\pi/2]}{\ell(\ell+1) - \ell'(\ell'+1)}. \quad (\text{B.2})$$

Já a integração angular da equação B.1 é calculada a partir dos símbolos de Wigner 3-j (ver eq. (15) em [84]):

$$\int d\Omega' Y_{\ell,m}^*(\hat{r}') Y_{1,0}(\hat{r}') Y_{\ell',m'}(\hat{r}') = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \left[ \frac{(\ell' + m' + 1)(\ell' - m' + 1)}{(2\ell' + 1)(2\ell' + 3)} \right]^{1/2} \delta_{\ell,\ell'+1} \delta_{m,m'} + C.C., \quad (\text{B.3})$$

onde  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ , e a notação “C.C.” significa “Complexo Conjugado”. O harmônico esférico  $Y_l^0$  é dado por:

$$Y_{l,0}(\hat{r}') = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} P_\ell(\cos\theta'); \quad (\text{B.4})$$

Então,

$$Y_{1,0}(\hat{r}') = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta', \quad (\text{B.5})$$

onde usamos  $P_1(u) = u$ . Usando (B.5) em (B.3), obtemos

$$\int d\Omega' (\cos\theta') Y_{\ell,m}^*(\hat{r}') Y_{\ell',m'}(\hat{r}') = \left[ \frac{(\ell' + m' + 1)(\ell' - m' + 1)}{(2\ell' + 1)(2\ell' + 3)} \right]^{1/2} \delta_{\ell,\ell'+1} \delta_{m,m'} + C.C. \quad (\text{B.6})$$

Assim, a equação B.1 pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} &= -Zn_0(4\pi)^2 \sum_{\ell',\ell} i^{\ell'+1} (-i^\ell) e^{i(\delta_{\ell'+1} - \delta_\ell)} Y_{\ell'+1,m'}(\hat{k}) Y_{\ell,m}^*(\hat{k}) \\ &\times \left[ \frac{(\ell' + m' + 1)(\ell' - m' + 1)}{(2\ell' + 1)(2\ell' + 3)} \right]^{1/2} \frac{1}{k} \frac{\sin[\delta_\ell - \delta_{\ell'+1} - (\ell' - \ell' + 1)\pi/2]}{(\ell' + 1)(\ell' + 2) - \ell'(\ell' + 1)} + C.C.; \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} &= -Zn_0(4\pi)^2 \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{m'} i e^{i(\delta_{\ell'+1} - \delta_{\ell'})} Y_{\ell'+1,m'}(\hat{k}) Y_{\ell',m'}^*(\hat{k}) \\ &\times \left[ \frac{(\ell' + m' + 1)(\ell' - m' + 1)}{(2\ell' + 1)(2\ell' + 3)} \right]^{1/2} \frac{1}{k} \frac{\cos[\delta_{\ell'+1} - \delta_{\ell'}]}{2(\ell' + 1)} + C.C.. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Para  $v \gg v_F$ ,  $\hat{k}$  está ao longo da direção  $z$  (direção  $-\vec{v}$ ). Logo, os harmônicos esféricos da (B.8) podem ser escritos como:

$$Y_{\ell',m'}^*(\hat{k}) = \left[ \frac{(2\ell' + 1) (\ell' - m')!}{4\pi (\ell' + m')!} \right]^{1/2} P_{\ell'}^{m'}(1) e^{im'\phi}, \quad (\text{B.9})$$

$$Y_{\ell'+1,m'}^*(\hat{k}) = \left[ \frac{(2\ell' + 3) (\ell' + 1 - m')!}{4\pi (\ell' + 1 + m')!} \right]^{1/2} P_{\ell'+1}^{m'}(1) e^{im'\phi}. \quad (\text{B.10})$$

Para as funções de Legendre associadas temos que:

$$P_{\ell'}^{m'}(1) = P_{\ell'+1}^{m'}(1) = \begin{cases} \delta_{m',0}, & \text{para } m' = 0 \\ 0, & \text{para } m' \neq 0 \end{cases}. \quad (\text{B.11})$$

Neste caso, as equações (B.9) e (B.10) se reduzem para

$$Y_{\ell',m'}^*(\hat{k}) = \left( \frac{2\ell' + 1}{4\pi} \right)^{1/2} \delta_{m',0}, \quad (\text{B.12})$$

$$Y_{\ell'+1,m'}^*(\hat{k}) = \left( \frac{2\ell' + 3}{4\pi} \right)^{1/2} \delta_{m',0}. \quad (\text{B.13})$$

Assim, a equação (B.8) simplifica-se para

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} &= -Z4\pi(4\pi n_0) \sum_{\ell'=0}^{\infty} i e^{i(\delta_{\ell'+1} - \delta_{\ell'})} \left( \frac{\ell' + 1}{4\pi k} \right) \frac{\cos[\delta_{\ell'+1} - \delta_{\ell'}]}{2(\ell' + 1)} + C.C. \\ &= -Z \frac{\omega_p^2}{k} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \left( \frac{e^{i(\delta_{\ell'} - \delta_{\ell'+1})} - e^{-i(\delta_{\ell'} - \delta_{\ell'+1})}}{2i} \right) \cos[\delta_{\ell'} - \delta_{\ell'+1}] \\ &= Z \frac{\omega_p^2}{k} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sin[\delta_{\ell'} - \delta_{\ell'+1}] \cos[\delta_{\ell'} - \delta_{\ell'+1}]. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

onde  $\omega_p^2 = 4\pi n_0$ . Usando o fato de que  $k = -v$ , finalmente obtemos:

$$\frac{dE}{dz} = \frac{Z\omega_p^2}{2v} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin[2(\delta_{\ell} - \delta_{\ell+1})]. \quad (\text{B.15})$$

A equação (B.15) é a perda de energia de íons no limite de altas velocidades.

### B.1.1 O uso da aproximação de Born no limite de altas velocidades

Na aproximação de Born os deslocamentos de fase são dados por [50, 51]:

$$\delta_\ell = -2k \int_0^\infty dr r^2 V(r) j_\ell^2(kr), \quad (\text{B.16})$$

onde  $j_\ell(kr)$  é a função de Bessel. Para o potencial de Yukawa,  $V(r) = -Ze^{-\alpha r}/r$ , temos que

$$\delta_\ell = -2k \int_0^\infty dr r^2 \left( -\frac{Ze^{-\alpha r}}{r} \right) j_\ell^2(kr). \quad (\text{B.17})$$

No limite de altas velocidades podemos usar a seguinte aproximação na equação (2.17):

$$\sin [2(\delta_\ell - \delta_{\ell+1})] \cong 2(\delta_\ell - \delta_{\ell+1}). \quad (\text{B.18})$$

Neste caso, (2.17) se reduz para

$$-\frac{dE}{dz} = Z \frac{\omega_p^2}{k} \delta_0 = Z \frac{4\pi n_0}{k} \delta_0, \quad (\text{B.19})$$

onde

$$\delta_0 = \frac{2kZ}{k^2} \int_0^\infty dr e^{-\alpha r} \left( \frac{\sin^2 kr}{r} \right) = \frac{2kZ}{k^2} \frac{1}{4} \ln \left( \frac{\alpha^2 + (2k)^2}{\alpha^2} \right). \quad (\text{B.20})$$

Finalmente,

$$-\frac{dE}{dz} = Z^2 \frac{\omega_p^2}{k^2} \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\alpha^2 + (2k)^2}{\alpha^2} \right) = Z^2 \frac{\omega_p^2}{k^2} \ln \left( \frac{2k}{\alpha} \right). \quad (\text{B.21})$$

Usando  $k = -v$  e  $\alpha = \omega_p/v$ , e  $2v \gg \alpha$ , obtemos

$$-\frac{dE}{dz} = Z^2 \frac{\omega_p^2}{v^2} \ln \left( \frac{2v^2}{\omega_p} \right), \quad (\text{B.22})$$

A equação (B.22) é a conhecida fórmula de Bethe [54]. Nela, podemos notar que no limite de altas velocidades o potencial de Yukawa é o potencial de espalhamento verdadeiro, pois o seu uso dá exatamente a fórmula de Bethe.

## B.2 Obtendo uma expressão geral para a perda de energia de íons em uma FEG

A inserção das equações (2.8) e (2.11) na (2.5) rende

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} = & Z \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{DFS} d^3k (4\pi)^2 \sum_{\ell'} \sum_{m,m'} i^\ell (-i^{\ell'}) e^{i(\delta_\ell - \delta_{\ell'})} Y_{\ell,m}(\hat{k}) Y_{\ell',m'}^*(\hat{k}) \\ & \times \left( \int d\Omega' \cos \theta' Y_{\ell,m}^*(\hat{r}') Y_{\ell',m'}(\hat{r}') \right) \int dr' \frac{1}{r'^2} [r' \mathcal{R}_{k,\ell}(r')] [r' \mathcal{R}_{k,\ell'}(r')]. \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

A partir do teorema da adição de harmônicos esféricos, os harmônicos esféricos acima podem ser convertidos em polinômios associados de Legendre de acordo com

$$\sum_m Y_{\ell,m}(\hat{k}) Y_{\ell,m}^*(\hat{r}') = P_\ell(\cos \beta) \left( \frac{2\ell + 1}{4\pi} \right), \quad (\text{B.24})$$

$$\sum_{m'} Y_{\ell',m'}^*(\hat{k}) Y_{\ell',m'}(\hat{r}') = P_{\ell'}(\cos \beta) \left( \frac{2\ell' + 1}{4\pi} \right); \quad (\text{B.25})$$

onde  $\beta$  é o ângulo entre as direções  $\vec{k}$  e  $\vec{r}'$ . A integração angular na (2.18) pode ser escrita como

$$\int d\Omega' P_\ell(\cos \beta) P_{\ell'}(\cos \beta) \cos \theta', \quad (\text{B.26})$$

onde  $\cos \theta'$  (sendo  $\theta'$  o ângulo entre  $\hat{z}$  e  $\vec{r}'$ ) pode ser decomposto de acordo com o teorema da adição, isto é,

$$\cos \theta' = \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 Y_{1,m}(\hat{z}) Y_{1,m}^*(\hat{r}'). \quad (\text{B.27})$$

Assim, a (B.26) pode ser escrita como:

$$\frac{4\pi}{3} \left( \frac{4\pi}{2\ell + 1} \right)^{1/2} \left( \frac{4\pi}{2\ell' + 1} \right)^{1/2} Y_{1,0}(\hat{z}) \int d\Omega' Y_{\ell,0}(\hat{r}') Y_{\ell',0}(\hat{r}') Y_{1,0}(\hat{r}'), \quad (\text{B.28})$$

onde a integração angular sobre  $\hat{r}'$  é feita considerando como “eixo- $z$ ” a direção  $\vec{k}$ . A integral acima é a mesma como dada pela equação (B.3) com  $m = m' = 0$ , e portanto, a

(B.26) finalmente fica

$$\int d\Omega' P_\ell(\cos \beta) P_{\ell'}(\cos \beta) \cos \theta' = (\ell' + 1) \frac{4\pi}{(2\ell' + 3)(2\ell' + 1)} \cos \theta_k, \quad (\text{B.29})$$

onde  $\theta_k$  é o ângulo entre o vetor  $\vec{k}$  e a direção  $\hat{z}$ . Logo, a equação (B.23) fica

$$\frac{dE}{dz} = \frac{2Z}{(2\pi)^3} \int_{DFS} d^3k \sum_{\ell'} i e^{i(\delta_{\ell'+1} - \delta_{\ell'})} (4\pi \cos \theta_k) \frac{1}{2k} \cos(\delta_{\ell'+1} - \delta_{\ell'}) + C.C.. \quad (\text{B.30})$$

Ou ainda,

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} &= Z4\pi \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{DFS} d^3k (\cos \theta_k) \\ &\times \left[ \frac{1}{k} \sum_{\ell'} \left( \frac{e^{i(\delta_{\ell'}) - \delta_{\ell'+1}} - e^{-i(\delta_{\ell'}) - \delta_{\ell'+1}}}{2i} \right) \cos(\delta_{\ell'} - \delta_{\ell'+1}) \right] = \int_{DFS} d^3k (\cos \theta_k) f(k), \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

onde

$$f(k) = 4\pi \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{Z}{2k} \sum_{\ell'} \sin [2(\delta_{\ell'} - \delta_{\ell'+1})], \quad (\text{B.32})$$

onde usamos  $\sin(2x) = 2 \sin(x) \cos(x)$ . A integração sobre a DFS [43] rende:

$$\int_{DFS} d^3k \cos \theta_k f(k) = \frac{2\pi}{v} \int_{|v_F - v|}^{v_F + v} k dk \left[ \frac{-2k^2(v_F^2 + v^2) + k^4 + (v_F^2 - v^2)^2}{(-8kv)} \right] f(k). \quad (\text{B.33})$$

,

Ou ainda

$$\int_{DFS} d^3k \cos \theta_k f(k) = \frac{2\pi}{8v^2} \int_{|v_F - v|}^{v_F + v} dk [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] f(k). \quad (\text{B.34})$$

Finalmente, a equação (B.31) fica da seguinte forma:

$$\frac{dE}{dz} = \frac{Z}{8\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} \frac{dk}{k} [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin [2(\delta_{\ell} - \delta_{\ell+1})]. \quad (\text{B.35})$$

A equação (B.35) é a perda de energia de íons para todos os regimes de energia [44], bastando apenas conhecer quem são os deslocamentos de fase para cada ponto de velocidade.

O próximo passo é verificar a convergência da equação (B.35) no limite de baixas e altas velocidades. Em altas velocidades ( $v \rightarrow \infty$ ), a integração angular rende

$$\int_{DFS} d^3k \cos \theta_k f(k) = \frac{2\pi}{v} f(v) \frac{2}{3} v_F^3 v, \quad (\text{B.36})$$

onde  $f(v)$  é dada pela equação (B.32) para  $k = v$ . O resultado final é exatamente a equação (B.38), como esperado. Para o limite de baixas velocidades ( $v \rightarrow 0$ ), obtemos

$$\int_{DFS} d^3k \cos \theta_k f(k) = \frac{2\pi}{v} f(v_F) \frac{2}{3} v_F^2 v^2. \quad (\text{B.37})$$

onde  $f(v_F)$  é dada pela equação (B.32) para  $k = v_F$ . A forma final para a perda de energia em baixas energias é

$$\frac{dE}{dz} = \frac{Z v \omega_p^2}{2v_F^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin [2(\delta_{\ell}(v_F) - \delta_{\ell+1}(v_F))]. \quad (\text{B.38})$$

Portanto, a equação (B.35) é analiticamente correta, pois produz exatamente os dois limites, isto é, altas e baixas velocidades.

## B.3 Desenvolvimento dos cálculos para a generalização do modelo IDA para a perda de energia de dímeros em uma FEG

O termo de interferência da equação (5.12) é, portanto, dado por

$$I_{1,2} = -Z_1 \int n_{ind}^{(2)}(\vec{r}') d^3r' \int \hat{v} \cdot \nabla_{\vec{r}_2} \left( \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'|} \right) \mathcal{P}(\vec{r}_2) d^3r_2, \quad (\text{B.39})$$



onde a integral de volume da função  $\mathcal{P}(\vec{r}_2)$  fornece a probabilidade de encontrar  $Z_2$  em torno de  $Z_1$ , e o cálculo dessa função será feito mais adiante considerando uma função do tipo casca esférica. Da equação (B.39), primeiro desenvolveremos os cálculos para a parte de integração angular. Assim, temos que

$$\int \hat{v} \cdot \nabla_{\vec{r}_2} \left( \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'|} \right) \mathcal{P}(\vec{r}_2) d^3 r_2 = -\hat{v} \cdot \nabla_{\vec{r}'} \int \left( \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'|} \right) \mathcal{P}(\vec{r}_2) d^3 r_2. \quad (\text{B.40})$$

Uma parte do integrando pode ser escrita dentro da expansão multipolar do potencial coulombiano:

$$\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'|} = \sum_{\ell} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} P_{\ell}(\cos w) = \sum_{\ell} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \delta_{\ell,0}, \quad (\text{B.41})$$

onde  $r_{<} = \min\{\vec{r}_2, \vec{r}'\}$  e  $r_{>} = \max\{\vec{r}_2, \vec{r}'\}$ . O uso da delta rende

$$\begin{aligned} \int \hat{v} \cdot \nabla_{\vec{r}_2} \left( \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'|} \right) \mathcal{P}(\vec{r}_2) d^3 r_2 &= -\hat{v} \cdot \nabla_{\vec{r}'} \int d\Omega_2 \int_0^{\infty} 4\pi \frac{r_2^2}{r_{>}} dr_2 \mathcal{P}(r_2) \\ &= -\hat{v} \cdot \nabla_{\vec{r}'} \left[ 4\pi \int_0^{r'} \frac{r_2^2}{r_{>}} dr_2 \mathcal{P}(r_2) + 4\pi \int_{r'}^{\infty} \frac{r_2^2}{r_{>}} dr_2 \mathcal{P}(r_2) \right] = -\hat{v} \cdot \nabla_{\vec{r}'} \Phi(r') \\ &= -\hat{v} \cdot \hat{r}' \Phi'(r') = -\cos \theta' \Phi'(r'), \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

onde

$$\Phi(r') = 4\pi \left[ \int_0^{r'} \frac{r_2^2}{r_{>}} dr_2 \mathcal{P}(r_2) + \int_{r'}^{\infty} \frac{r_2^2}{r_{>}} dr_2 \mathcal{P}(r_2) \right] \quad (\text{B.43})$$

é a função de blindagem, e  $\Phi'$  é a sua derivada com respeito a  $r'$ . Agora, a equação (B.40) pode ser escrita como

$$I_{1,2} = -Z_1 \int n_{ind}^{(2)}(\vec{r}') d^3 r' \cos \theta' \Phi'(r'). \quad (\text{B.44})$$

Substituindo a equação (2.11) em (B.44), obtemos

$$I_{1,2} = -\frac{2Z_1}{(2\pi)^3} \int_{DFS} d^3k \cos \theta' |\psi_{\vec{k}}|^2 \int d^3r' \Phi'(r'), \quad (\text{B.45})$$

onde  $\theta'$  é o ângulo entre as direções  $\hat{z}$  e  $\hat{r}'$ . A inserção da (2.8) na equação acima rende

$$\begin{aligned} I_{1,2} &= -\frac{2Z_1}{(2\pi)^3} (4\pi)^2 \int_{DFS} d^3k \sum_{\ell, \ell'} i^\ell (-i)^{\ell'} e^{i(\delta_\ell(k) - \delta_{\ell'}(k))} \\ &\times \int d\Omega' \left( \sum_m Y_{\ell, m}(\hat{k}) Y_{\ell, m}^*(\hat{r}') \sum_{m'} Y_{\ell', m'}^*(\hat{k}) Y_{\ell', m'}(\hat{r}') \right) \cos \theta' \\ &\times \int dr' r'^2 \Phi'(r') \mathcal{R}_{k, \ell}(r') \mathcal{R}_{k, \ell'}(r') \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

Do teorema da adição para os harmônicos esféricos temos que:

$$\sum_m Y_{\ell, m}(\hat{k}) Y_{\ell, m}^*(\hat{r}') = P_\ell(\cos \beta) \left( \frac{2\ell + 1}{4\pi} \right) \quad (\text{B.47})$$

e

$$\sum_{m'} Y_{\ell', m'}^*(\hat{k}) Y_{\ell', m'}(\hat{r}') = P_{\ell'}(\cos \beta) \left( \frac{2\ell' + 1}{4\pi} \right), \quad (\text{B.48})$$

onde  $\beta$  é o ângulo entre as direções  $\hat{k}$  e  $\hat{r}'$ . Isso nos permite escrever a integral angular da equação (B.46) como:

$$\left( \frac{2\ell + 1}{4\pi} \right) \left( \frac{2\ell' + 1}{4\pi} \right) \int d\Omega' P_\ell(\cos \beta) P_{\ell'}(\cos \beta) \cos \theta'. \quad (\text{B.49})$$

Das funções de Legendre associadas podemos escrever

$$P_\ell^0(\cos \beta) = \left( \frac{4\pi}{2\ell + 1} \right)^{1/2} Y_{\ell, 0}(\hat{r}'), \quad (\text{B.50})$$

$$P_{\ell'}^0(\cos \beta) = \left( \frac{4\pi}{2\ell' + 1} \right)^{1/2} Y_{\ell', 0}(\hat{r}'). \quad (\text{B.51})$$

Da equação (B.47) podemos escrever uma expressão para  $\cos \theta'$  com  $m = 0$ , isto é

$$\cos \theta' = \left( \frac{4\pi}{3} \right) Y_{1,0}(\hat{z}) Y_{1,0}^*(\hat{r}'), \quad (\text{B.52})$$

onde  $\theta'$  é o ângulo entre  $\hat{z}$  e  $\hat{r}'$ . Com as três últimas equações, a integral angular pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{4\pi}{3} \right) \frac{(2\ell + 1)(2\ell' + 1)}{(4\pi)^2} \left( \frac{4\pi}{2\ell + 1} \right)^{1/2} \left( \frac{4\pi}{2\ell' + 1} \right)^{1/2} Y_{1,0}(\hat{z}) \\ & \times \int d\Omega' Y_{\ell,0}(\hat{r}') Y_{1,0}(\hat{r}') Y_{\ell',0}(\hat{r}'). \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

O uso da propriedade (B.3) para  $m = m' = 0$  e do harmônico esférico

$$Y_{1,0}(\theta = 0, \phi) = Y_{1,0}(\hat{z}) = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta_k \quad (\text{B.54})$$

na equação acima, rende

$$\begin{aligned} & \left( \frac{4\pi}{3} \right) \frac{(2\ell + 1)(2\ell' + 1)}{(4\pi)^2} \left( \frac{4\pi}{2\ell + 1} \right)^{1/2} \left( \frac{4\pi}{2\ell' + 1} \right)^{1/2} \left( \frac{3}{4\pi} \right) \cos \theta_k \\ & \times \left[ \frac{(\ell' + 1)(\ell' + 1)}{(2\ell' + 1)(2\ell' + 3)} \right]^{1/2} \delta_{\ell,\ell'+1} + C.C. \\ & = \frac{1}{4\pi} \frac{(2\ell + 1)(2\ell' + 1)}{\sqrt{(2\ell + 1)(2\ell' + 1)}} \frac{(\ell' + 1) \cos \theta_k}{\sqrt{(2\ell' + 1)(2\ell' + 3)}} \delta_{\ell,\ell'+1} + C.C. \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

Na equação acima,  $\theta_k$  é o ângulo entre as direções  $\hat{k}$  e  $\hat{z}$ . Retornando a equação (B.46) com a inserção das equações acima, temos que

$$I_{1,2} = \int_{DFS} d^3k g(k) \cos \theta_k, \quad (\text{B.56})$$

onde

$$\begin{aligned}
 g(k) = & -\frac{2Z_2}{(2\pi)^3} \frac{(4\pi)^2}{4\pi} \sum_{\ell, \ell'} i^\ell (-i)^{\ell'} e^{i(\delta_\ell^{(2)}(k) - \delta_{\ell'}^{(2)}(k))} \frac{(2\ell+1)(2\ell'+1)}{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)}} \frac{(\ell'+1)}{\sqrt{(2\ell'+1)(2\ell'+3)}} \\
 & \times \int dr' r'^2 \Phi'(r') \mathcal{R}_{k, \ell}^{(2)}(r') \mathcal{R}_{k, \ell'}^{(2)}(r') \delta_{\ell, \ell'+1} + C.C. .
 \end{aligned} \tag{B.57}$$

A integração sobre a DFS resulta na seguinte expressão:

$$\int_{DFS} d^3k g(k) \cos \theta_k = \frac{2\pi}{v} \int_{|v_F - v|}^{v_F + v} k dk \left[ \frac{-2k^2(v_F^2 + v^2) + k^4 + (v_F^2 - v^2)^2}{(-8kv)} \right] g(k). \tag{B.58}$$

Após o uso da delta, obtemos o termo de interferência na posição do íon  $Z_1$ :

$$\begin{aligned}
 I_{1,2} = & \frac{Z_1}{2\pi v^2} \int_{|v_F - v|}^{v_F + v} dk [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \\
 & \times \sum_{\ell'} \sin [\delta_{\ell'}^{(2)}(k) - \delta_{\ell'+1}^{(2)}(k)] (\ell'+1) \int dr' r'^2 \Phi'(r') \mathcal{R}_{k, \ell'}^{(2)}(r') \mathcal{R}_{k, \ell'+1}^{(2)}(r').
 \end{aligned} \tag{B.59}$$

O termo de interferência  $I_{2,1}$  é simétrico a  $I_{1,2}$  e, neste caso, pode ser obtido de forma direta.

A equação geral para a perda de energia eletrônica molecular tem a seguinte forma:

$$\left( \frac{dE}{dz} \right)_{tot} = \left( \frac{dE}{dz} \right)_{Z_1} + \left( \frac{dE}{dz} \right)_{Z_2}, \tag{B.60}$$

onde na posição do íon  $Z_1$ , temos que

$$\left( \frac{dE}{dz} \right)_{Z_1} = S_{1,2} + I_{1,2}, \tag{B.61}$$

com

$$S_{1,2} = \frac{Z_1}{8\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} \frac{dk}{k} [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin [2(\delta_{\ell}^{(1)}(k) - \delta_{\ell+1}^{(1)}(k))] \quad (\text{B.62})$$

e

$$\begin{aligned} I_{1,2} = & -\frac{Z_1}{2\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} dk [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \\ & \times \sum_{\ell'} \sin [\delta_{\ell'}^{(2)}(k) - \delta_{\ell'+1}^{(2)}(k)] (\ell' + 1) \int dr' r'^2 \Phi'(r') \mathcal{R}_{k,\ell'}^{(2)}(r') \mathcal{R}_{k,\ell'+1}^{(2)}(r'); \end{aligned} \quad (\text{B.63})$$

Na posição do íon  $Z_2$ , temos que

$$\left( \frac{dE}{dz} \right)_{Z_2} = S_{2,1} + I_{2,1}, \quad (\text{B.64})$$

com

$$S_{2,1} = \frac{Z_2}{8\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} \frac{dk}{k} [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin [2(\delta_{\ell}^{(2)}(k) - \delta_{\ell+1}^{(2)}(k))] \quad (\text{B.65})$$

e

$$\begin{aligned} I_{2,1} = & -\frac{Z_2}{2\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} dk [2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2] \\ & \times \sum_{\ell'} \sin [\delta_{\ell'}^{(1)}(k) - \delta_{\ell'+1}^{(1)}(k)] (\ell' + 1) \int dr' r'^2 \Phi'(r') \mathcal{R}_{k,\ell'}^{(1)}(r') \mathcal{R}_{k,\ell'+1}^{(1)}(r'). \end{aligned} \quad (\text{B.66})$$

### B.3.1 Cálculo da função de blindagem

O próximo passo é encontrar uma expressão para a função de blindagem  $\Phi$ . Temos que,

$$\begin{aligned}\Phi(r') &= 4\pi \left[ \int_0^{r'} \frac{r_2^2}{r_>} dr_2 \mathcal{P}(r_2) + \int_{r'}^{\infty} \frac{r_2^2}{r_>} dr_2 \mathcal{P}(r_2) \right] \\ &= 4\pi \left[ \frac{1}{r'} \int_0^{r'} r_2^2 dr_2 \mathcal{P}(r_2) + \int_{r'}^{\infty} r_2 dr_2 \mathcal{P}(r_2) \right]\end{aligned}\tag{B.67}$$

Aplicando a derivada, obtemos

$$\Phi'(r') = 4\pi \frac{d}{dr'} \left[ \frac{1}{r'} \int_0^{r'} r_2^2 dr_2 \mathcal{P}(r_2) + \int_{r'}^{\infty} r_2 dr_2 \mathcal{P}(r_2) \right].\tag{B.68}$$

Usando

$$\frac{d}{dx} \int_a^x F(x') dx = F(x)\tag{B.69}$$

e

$$\frac{d}{dx} \int_x^{\infty} F(x') dx = -F(x),\tag{B.70}$$

na equação (B.68), obtemos

$$\Phi'(r') = -\frac{4\pi}{r'^2} \int_0^{r'} r_2^2 dr_2 \mathcal{P}(r_2).\tag{B.71}$$

A função de probabilidade de encontrar o íon  $Z_2$  em torno de  $Z_1$  é uma função do tipo casca esférica (*shell*), e pode ser aproximada por

$$\mathcal{P}(r_2) \approx \delta(r_2 - r_0).\tag{B.72}$$

Esta deve ser normalizada a 1, isto é

$$\int_0^{\infty} \mathcal{P}(r_2) d^3 r_2 = 1.\tag{B.73}$$

Portanto, a normalização rende

$$\mathcal{P}(r_2) = \frac{1}{4\pi r_2^2} \delta(r_2 - r_0).\tag{B.74}$$

Logo, a função de blindagem (B.71) fica

$$\Phi'(r') = -\frac{1}{r'^2} \int_0^{r'} dr_2 \delta(r_2 - r_0) = -\frac{1}{r'^2} \Theta(r_2 - r_0), \quad (\text{B.75})$$

ou seja,

$$\Phi'(r') = \begin{cases} -1/r'^2, & \text{para } r_2 > r_0 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (\text{B.76})$$

Com a equação (B.76), os termos de interferências podem ser calculados em um caminho auto-consistente a partir da equação (2.9).

## Fundamentos Teóricos

### C.1 Propriedade do Grande

Sejam as funções radiais  $\mathcal{U}_{k,\ell}(r) = r\mathcal{R}_{k,\ell}(r)$ , as quais são as soluções da equação radial de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \mathcal{U}_\ell}{dr^2} + V(r)\mathcal{U}_\ell + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \mathcal{U}_\ell = E\mathcal{U}_\ell, \quad (\text{C.1})$$

onde usamos  $\mathcal{U}_\ell \equiv \mathcal{U}_{k,\ell}(r)$ . Para as funções radiais  $\mathcal{U}_{\ell'}$ , temos

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \mathcal{U}_{\ell'}}{dr^2} + V(r)\mathcal{U}_{\ell'} + \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} \mathcal{U}_{\ell'} = E\mathcal{U}_{\ell'}. \quad (\text{C.2})$$

Multiplicando a equação (C.1) por  $\mathcal{U}_{\ell'}^*$ , e tomando o complexo conjugado da equação (C.2) e depois multiplicando-a por  $\mathcal{U}_\ell$ , temos que

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2 \mathcal{U}_\ell}{dr^2} + V(r)\mathcal{U}_\ell + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \mathcal{U}_\ell - E\mathcal{U}_\ell \right] \mathcal{U}_{\ell'}^* = 0, \quad (\text{C.3})$$

e

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2 \mathcal{U}_{\ell'}}{dr^2} + V(r)\mathcal{U}_{\ell'} + \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} \mathcal{U}_{\ell'} - E\mathcal{U}_{\ell'} \right]^* \mathcal{U}_\ell = 0. \quad (\text{C.4})$$

Subtraíndo ambas as equações acima, obtemos:



$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{d^2 \mathcal{U}_\ell \mathcal{U}_{\ell'}^*}{dr^2} - \frac{d^2 \mathcal{U}_{\ell'}^* \mathcal{U}_\ell}{dr^2} \right] = -\frac{1}{2} \left[ \frac{\ell(\ell+1) - \ell'(\ell'+1)}{r^2} \right] \mathcal{U}_\ell \mathcal{U}_{\ell'}^*. \quad (\text{C.5})$$

A integração de ambos os lados da equação acima no espaço  $r$  rende

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr \left( \frac{d^2 \mathcal{U}_\ell \mathcal{U}_{\ell'}^*}{dr^2} - \frac{d^2 \mathcal{U}_{\ell'}^* \mathcal{U}_\ell}{dr^2} \right) &= \left[ \frac{d\mathcal{U}_\ell}{dr} \mathcal{U}_{\ell'} - \frac{d\mathcal{U}_{\ell'}}{dr} \mathcal{U}_\ell \right]_0^\infty \\ &= \cos\left[kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell\right] \frac{1}{k} \sin\left[kr - \frac{\ell'\pi}{2} + \delta_{\ell'}\right] - \cos\left[kr - \frac{\ell'\pi}{2} + \delta_{\ell'}\right] \frac{1}{k} \sin\left[kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell\right]. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Na equação (C.6), usamos as condições de contorno  $\mathcal{U}_\ell(0) = 0$  e  $\mathcal{U}_\ell(r \rightarrow \infty) = \frac{1}{k} \sin(kr - \ell\pi/2 - \delta_\ell)$ .

O desenvolvimento da equação (C.6) rende

$$\int_0^\infty dr \left( \frac{d^2 \mathcal{U}_\ell \mathcal{U}_{\ell'}^*}{dr^2} - \frac{d^2 \mathcal{U}_{\ell'}^* \mathcal{U}_\ell}{dr^2} \right) = \frac{1}{k} \sin \left[ \delta_{\ell'} - \delta_\ell - (\ell' - \ell) \frac{\pi}{2} \right]. \quad (\text{C.7})$$

A equação (C.5) pode ser reescrita como

$$\frac{\mathcal{U}_\ell \mathcal{U}_{\ell'}^*}{r^2} = \left( \frac{1}{\ell(\ell+1) - \ell'(\ell'+1)} \right) \left[ \frac{d^2 \mathcal{U}_\ell \mathcal{U}_{\ell'}^*}{dr^2} - \frac{d^2 \mathcal{U}_{\ell'}^* \mathcal{U}_\ell}{dr^2} \right]. \quad (\text{C.8})$$

Integrando a equação acima em ambos os lados por  $\int_0^\infty dr$ , obtemos

$$\int_0^\infty dr \frac{\mathcal{U}_\ell \mathcal{U}_{\ell'}^*}{r^2} = \left( \frac{1}{\ell(\ell+1) - \ell'(\ell'+1)} \right) \int_0^\infty dr \left[ \frac{d^2 \mathcal{U}_\ell \mathcal{U}_{\ell'}^*}{dr^2} - \frac{d^2 \mathcal{U}_{\ell'}^* \mathcal{U}_\ell}{dr^2} \right]. \quad (\text{C.9})$$

Assim, obtemos uma expressão analítica para a equação (C.9):

$$\int_0^\infty dr \frac{\mathcal{U}_\ell \mathcal{U}_{\ell'}^*}{r^2} = \frac{1}{k} \frac{\sin \left[ \delta_{\ell'} - \delta_\ell - (\ell' - \ell) \frac{\pi}{2} \right]}{\ell(\ell+1) - \ell'(\ell'+1)}. \quad (\text{C.10})$$

Como  $\mathcal{U}_{k,\ell'}^*(r) = \mathcal{U}_{k,\ell}(r)$ , e  $\mathcal{R}_{k,\ell}(r) = \mathcal{U}_{k,\ell}(r)/r$ , a equação acima finalmente fica

$$\int_0^\infty dr \mathcal{R}_{k,\ell}(r) \mathcal{R}_{k,\ell'}(r) = \frac{1}{k} \frac{\sin \left[ \delta_{\ell'} - \delta_\ell - (\ell' - \ell) \frac{\pi}{2} \right]}{\ell(\ell+1) - \ell'(\ell'+1)}. \quad (\text{C.11})$$

---

A equação analítica (C.11) foi obtida pela primeira vez por Grande [44]. Neste trabalho, essa equação é nomeada como propriedade do Grande.

## Procedimentos para o cálculo dos deslocamentos de fase

### D.1 Deslocamentos de fase $\delta_\ell(k)$

Na equação (2.9), em vez de usar  $\mathcal{R}_{k,\ell}$ , é conveniente introduzir a função  $\mathcal{U}_{k,\ell}(r) = r\mathcal{R}_{k,\ell}(r)$ . A condição de contorno para  $\mathcal{U}_{k,\ell}$  na origem  $r = 0$  é

$$\mathcal{U}_{k,\ell}(0) = 0. \quad (\text{D.1})$$

Para a região  $r > a$  (onde  $a$  é o alcance do potencial de espalhamento) a equação radial se reduz para

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - k^2\right)\mathcal{U}_{k,\ell}^{outer}(r) = 0, \quad r > a, \quad (\text{D.2})$$

onde  $\mathcal{U}_{k,\ell}^{outer}$  são as soluções das equações radiais de Schrödinger na região fora (*outer*) do alcance do potencial [85].

Se o potencial de espalhamento tem um alcance finito  $a$  (rigorosamente), então para a região fora desse alcance, a solução exata assintótica da equação (D.2) é uma combinação linear do tipo

$$\mathcal{U}_{k,\ell}^{outer}(r) = j_\ell(kr) \cos(\delta_\ell(k)) - n_\ell(kr) \sin(\delta_\ell(k)), \quad r > a, \quad (\text{D.3})$$

onde  $j_\ell$  e  $n_\ell$  são as funções de Bessel e Neumann esféricas, respectivamente. No caso de

potenciais de curto alcance, nós podemos dividir o alcance da variável  $r$  dentro de duas regiões: a região interna (*inside*)  $r \leq a$ , onde  $V(r) \neq 0$ , e a região fora (*outer*)  $r > a$ , onde  $V(r) = 0$ , rigorosamente.

O problema agora se reduz a resolver a equação radial de Schrödinger [equação (2.9)] para a região interna  $r \leq a$  e combinar essas soluções internas com as soluções externas (D.3) para o valor de fronteira  $r = a$ . Então, se conseguimos encontrar com êxito as soluções internas  $\mathcal{U}_{k,\ell}^{ins}$ , combinar significa que as derivadas logarítmicas de  $\mathcal{U}_{k,\ell}^{ins}$  e  $\mathcal{U}_{k,\ell}^{outer}$  são numericamente idênticas em  $r = a$ . Como é sabido, as soluções completas (interna + externa) e as suas derivadas com respeito a  $r$  devem ser contínuas na região de fronteira  $r = a$ . A condição de continuidade para as soluções internas em  $r = a$  fornece

$$\beta_\ell(k) = \left( \frac{a}{\mathcal{U}_{k,\ell}^{ins}} \frac{d}{dr} \mathcal{U}_{k,\ell}^{ins} \right)_{r=a}, \quad (\text{D.4})$$

onde  $a$  é o alcance do potencial. A aplicação da mesma derivada logarítmica para as soluções fora [equação (D.3)], rende os deslocamentos de fase  $\delta_\ell(k)$  calculados em  $r = a$ :

$$\delta_\ell(k) = \tan^{-1} \left[ \frac{ka j'_\ell(ka) - \beta_\ell(k) j_\ell(ka)}{kan'_\ell(ka) - \beta_\ell(k) n_\ell(ka)} \right], \quad (\text{D.5})$$

onde  $j'_\ell$  e  $n'_\ell$  são derivadas com respeito a  $r$  das funções de Bessel e Neumann esféricas, respectivamente.

Portanto, uma vez que as soluções internas  $\mathcal{U}_{k,\ell}^{ins}$  são conhecidas na fronteira  $r = a$ , os valores de  $\beta_\ell(k)$  são encontrados e, posteriormente, os deslocamentos de fase podem ser calculados diretamente a partir da equação (D.5). Seguidamente, as soluções internas  $\mathcal{U}_{k,\ell}^{ins}$  (desde  $r \rightarrow 0$  até  $r = a$ ) são normalizadas pelas soluções assintóticas  $\mathcal{U}_{k,\ell}^{outer}$ . Esses coeficientes de normalização rendem as amplitudes  $(1/k)$  corretas das soluções  $\mathcal{U}_{k,\ell}^{ins}$ . Finalmente, essas soluções internas são renormalizadas por esses coeficientes de normalização. Essas novas soluções internas (renormalizadas) são usadas nos cálculos das integrais radiais das equações (5.17) e (5.19).

Apêndice **E**

## Artigos Científicos

### E.1 Artigos publicados

## Ground- and excited-state scattering potentials for the stopping of protons in an electron gas

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2017 J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 50 185201

(<http://iopscience.iop.org/0953-4075/50/18/185201>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 143.54.42.51

This content was downloaded on 25/08/2017 at 11:10

Please note that [terms and conditions apply](#).

You may also be interested in:

[Comparison of electronic energy loss in graphene and BN sheet by means of time-dependent density functional theory](#)

Shijun Zhao, Wei Kang, Jianming Xue et al.

[Electronic excitations in atomistic models of radiation damage](#)

C P Race, D R Mason, M W Finnis et al.

[Time-dependent density-functional theory for extended systems](#)

Silvana Botti, Arno Schindlmayr, Rodolfo Del Sole et al.

[Stopping power for alpha particles in hot dense Au plasmas](#)

Bin He and Jian-Guo Wang

[Unified description of structure and reactions: implementing the nuclear field theory program](#)

R A Broglia, P F Bortignon, F Barranco et al.

[Novel applications of the dispersive optical model](#)

W H Dickhoff, R J Charity and M H Mahzoon

[Hydrogen and helium charge exchange collisions at kiloelectronvolt energies: an electron–nuclear dynamics review](#)

R Cabrera-Trujillo

[Electron capture and excitation processes in H+H collisions in dense quantum plasmas](#)

D Jakimovski, N Markovska and R K Janev

[TDDFT approach to nonlinear particle–solid interactions](#)

V U Nazarov, J M Pitarke, C S Kim et al.

# Ground- and excited-state scattering potentials for the stopping of protons in an electron gas

F Matias<sup>1</sup>, R C Fadanelli<sup>1</sup>, P L Grande<sup>1</sup>, N E Koval<sup>2</sup>, R Díez Muiño<sup>3</sup>,  
A G Borisov<sup>4</sup>, N R Arista<sup>5</sup> and G Schiwietz<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Ion Implantation Laboratory, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CP 15051, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>2</sup> Centro de Física de Materiales CFM/MPC (CSIC-UPV/EHU), Paseo Manuel de Lardizabal 5, E-20018 Donostia-San Sebastián, Spain

<sup>3</sup> Donostia International Physics Center (DIPC), Paseo Manuel de Lardizabal 4, E-20018 Donostia-San Sebastián, Spain and Centro de Física de Materiales CFM/MPC (CSIC-UPV/EHU), Paseo Manuel de Lardizabal 5, E-20018 Donostia-San Sebastián, Spain

<sup>4</sup> Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, ISMO, Unité de Recherches CNRS-Université Paris-Sud UMR 8214, Bâtiment 351, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay Cedex, France

<sup>5</sup> División Colisiones Atómicas, Instituto Balseiro and Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, 8400 San Carlos de Bariloche, Argentina

<sup>6</sup> Department Operation Accelerator BESSY II (NP-ABS), Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, D-14109 Berlin, Germany

E-mail: [raul@if.ufrgs.br](mailto:raul@if.ufrgs.br)

Received 22 June 2017, revised 31 July 2017

Accepted for publication 4 August 2017

Published 24 August 2017



CrossMark

## Abstract

The self-consistent electron–ion potential  $V(r)$  is calculated for  $H^+$  ions in an electron gas system as a function of the projectile energy to model the electronic stopping power for conduction-band electrons. The results show different self-consistent potentials at low projectile-energies, related to different degrees of excitation of the electron cloud surrounding the intruder ion. This behavior can explain the abrupt change of velocity dependent screening-length of the potential found by the use of the extended Friedel sum rule and the possible breakdown of the standard free electron gas model for the electronic stopping at low projectile energies. A dynamical interpolation of  $V(r)$  is proposed and used to calculate the stopping power for  $H^+$  interacting with the valence electrons of Al. The results are in good agreement with the TDDFT benchmark calculations as well as with experimental data.

Keywords: energy loss, stopping power, electron gas

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

The slowing down of charged particles in dense media is a subject of intensive investigations since it plays an important role in different areas of knowledge from fundamental to applied physics, materials science and medicine. It has been investigated for many years [1–3] but still there are open questions and issues to be understood [4, 5]. Nowadays, the most appealing application of the stopping power of particles

in liquid and solids is in dosimetry [6] for cancer treatment [7]. This demands a better knowledge of the energy loss processes in matter and more accurate stopping power values.

The electronic energy loss of charged particles in matter is dominated by electronic ionization and excitation of the medium. These processes are important at high projectile-energies as well as at low velocities in case of conducting materials and can be described by different models and approaches [4, 5]. Particularly the energy loss to conduction

electrons in a solid has been successfully modeled by a degenerate electron gas system [4, 5, 8–17] although the breakdown of the free electron gas (FEG) concept has been recently reported [18].

Many different calculations of the stopping power of ions in a homogeneous electron–gas system have been proposed in the literature as e.g. the linear response theory [19], first and second-order perturbation schemes [8, 20, 21], transport cross-section (TCS) approaches [11, 12, 14, 15] as well as non-perturbative quantum calculations at low [10, 13] and at even a wide range of projectile energies [22].

The central aspect of most approaches is an approximate treatment of the self-consistent electron–ion scattering potential  $V(\vec{r})$ . For very low projectile-velocities  $v$  the ground-state scattering potential of an external charge embedded in a Fermi gas is provided by the density functional theory (DFT) [10]. For high-energy projectiles the potential can be obtained by perturbation theory or from the Lindhard dielectric function [19]. It is a non-central potential and has axial symmetry around the ion velocity direction. The general form of  $V(\vec{r})$  as a function of ion velocity is still an issue. Numerous publications just use a Yukawa-type potential (atomic units and non-relativistic expressions are used throughout this paper if not explicitly stated otherwise):

$$V(r) = -Z \frac{e^{-\alpha r}}{r}, \quad (1)$$

where  $Z$  is the atomic number of the projectile and  $\alpha^{-1}$  is a velocity-dependent screening length [5, 11, 14, 16, 23], because of its simplicity and affinity with the Thomas–Fermi solution at  $v = 0$ . At high projectile-energies the use of Yukawa potential in connection with the extended Friedel sum rule (FSR) for finite velocities [15] gives  $\alpha = \omega_p/v$  ( $\omega_p$  is the plasmon frequency, related to the Fermi velocity  $v_f$  of the electron gas straightforwardly). This is consistent with the spherical average of the scattering potential calculated by perturbation theory.

In this work, we calculate the electron–ion potential self-consistently as a function of projectile energy and charge state. This procedure will shed some light on three issues found in stopping calculations: (i) What is the best electron–ion potential? (ii) How large is the effect of different degrees of excitation of the electron cloud surrounding the intruder ion? (iii) What does happen at the transition from  $v < v_f$  to  $v > v_f$ ? Finally the scattering potential  $V(r)$  is used to calculate the stopping power for  $H^+$  on Al using the recent formula developed in [24], which is based on the force related to the induced electron density and not on the momentum-transfer rate of the projectile. The results are compared to standard TCS [14, 15] as well as to time-dependent density functional theory (TDDFT) [22, 25] calculations.

## 2. Theoretical procedure

Assuming a central potential  $V(r)$  for the interaction between the electrons from the medium and the projectile, the induced

density  $n_{\text{ind}}(\vec{r})$  can be calculated from the partial-wave expansion of the stationary wave function for the electron–projectile collision [26],

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell e^{i\delta_\ell} \mathcal{R}_{k, \ell}(r) Y_{\ell, m}(\hat{r}) Y_{\ell, m}^*(\hat{k}), \quad (2)$$

in the reference frame where the projectile is at rest. Then  $\vec{k}$  corresponds to the incident electron momentum, and  $\mathcal{R}_{k, \ell}(r)$  is the corresponding radial continuum wave function with angular-momentum quantum-number  $\ell$ . The radial wave function is obtained from the radial Schrödinger equation

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \left( 2V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) - k^2 \right) r \mathcal{R}_{k, \ell}(r) = 0. \quad (3)$$

The spherical harmonics  $Y_{\ell, m}$  from equation (2) are functions of  $\hat{r}$  and  $\hat{k}$ , directions of  $\vec{r}$  and  $\vec{k}$  respectively, and depend on the azimuthal quantum-number  $m$  ( $|m| \leq \ell$ ). The phase-shifts  $\delta_\ell$ , obtained from the asymptotic limit ( $r \rightarrow \infty$ ) of the radial wave function as

$$\mathcal{R}_{k, \ell}(r) \rightarrow \frac{1}{r} \sin\left( kr - \ell \frac{\pi}{2} + \delta_\ell \right), \quad (4)$$

depend on the scattering energy or, more accurately, on the asymptotic electron momentum  $k$ . As a physical boundary condition, we require charge-neutrality, i.e., the total charge of the system electron gas plus intruder is zero. The induced electron-density then reads [17]

$$n_{\text{ind}}(\vec{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\text{DFS}} (|\psi_{\vec{k}}|^2 - 1) d^3k, \quad (5)$$

where the  $\vec{k}$  integration is performed over the displaced Fermi sphere [15, 17, 27], the target Fermi sphere in the reference frame where the projectile is at rest. The induced density from equation (5) can be then used to calculate the total point-symmetric electron–ion scattering potential according to

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\langle n_{\text{ind}}(\vec{r}') \rangle + \rho_b(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \mathcal{V}_{\text{xc}}(\vec{r}), \quad (6)$$

where  $\langle \dots \rangle$  stands for spherical averaging.  $\mathcal{V}_{\text{xc}}(\vec{r})$  is the exchange/correlation potential from [28] and implemented as in [13]. Bound states, if any, are calculated by solving the radial Schrödinger equation equation (3) for negative energies or imaginary values of  $k$ . They are included in equation (6) through the bound-state density ( $\rho_b$ ), which is normalized to the number of bound electrons  $n_b$ . For the present case only 1s bound electrons are considered and  $n_b = 0, 1$  or  $2$  are input parameters. Equations (3)–(6) are solved self consistently using the method described in [29], which provides a faster convergence. The results for a static proton and  $n_b = 2$  agree with previous calculations [10, 29].

According to the Levinson theorem [30] the number of available bound states  $n_b^{\text{avail}}$  of  $V(r)$  can be obtained from phase-shifts at vanishing scattering energies ( $\delta_\ell(0)$ ) as

$$n_b^{\text{avail}} = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \delta_\ell(0), \quad (7)$$



which is not necessarily equal to the number of bound states  $n_b$ . The neutralization condition

$$Z - n_b = \int d^3r n_{\text{ind}}(\vec{r}) \quad (8)$$

and equation (5) lead to the extended FSR as derived recently in [17], and reads [15]

$$Z - n_b = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) G_{\ell}(v, v_F) \quad (9)$$

with

$$G_{\ell}(v, v_F) = \int_{|v-v_F|}^{v+v_F} dk \left( \frac{k^2 + v_F^2 - v^2}{4k^2v} \right) \delta_{\ell}(k) - \Theta(v_F - v) \delta_{\ell}(0), \quad (10)$$

where  $\Theta(x)$  denotes the step function. According to the Levinson theorem equation (7) the last term of equation (10) cancels out with  $n_b$  for  $v < v_F$  and for the case where all available bound states are occupied ( $n_b = n_b^{\text{avail}}$ ). The potential used to start the self-consistent-field (SCF) iteration was selected to fulfill the condition equation (9).

The electronic stopping power can be calculated from the induced force  $\vec{F}_{\text{ind}}$  at the projectile ( $\vec{r} = 0$ ) or induced density as

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} &= -\frac{1}{v} \vec{F}_{\text{ind}} \cdot \vec{v} \\ &= -Z \left[ \int \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{n_{\text{ind}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) d^3r' \right]_{\vec{r}=0}, \end{aligned} \quad (11)$$

for a bare ion with charge  $Z$ . Equation (11) can be written in terms of the phase-shifts from the scattering potential  $V(r)$  as demonstrated recently in [24] and reads

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} &= \frac{Z}{8\pi v^2} \int_{|v_F-v|}^{v_F+v} \frac{dk}{k} \\ &\quad \times (2k^2(v_F^2 + v^2) - k^4 - (v_F^2 - v^2)^2) \\ &\quad \times \sum_{\ell=0}^{\infty} \sin(2(\delta_{\ell}(k) - \delta_{\ell+1}(k))), \end{aligned} \quad (12)$$

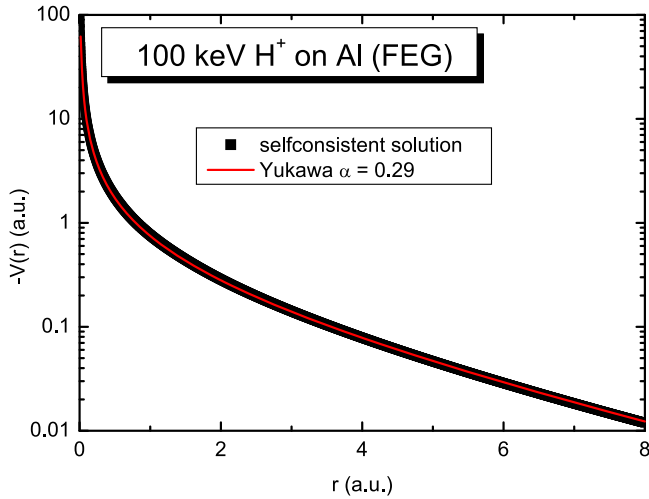
which is notably different from the TCS approach [5, 31, 32] and gives the correct asymptotic behavior at high velocities [24]. This formula was derived by calculating the electrostatic force due to the full induced density, which has cylindrical symmetry. A partial wave analysis has been used for the electron-ion scattering described by a pre-determined central potential, e.g. from equation (1). The drawback of the standard formula for the electronic energy loss based on the transport or momentum transfer cross-section is the use of a central potential to describe the electron-ion scattering at high projectile energies. This leads to a slow convergence of the results to the expected Bethe formula. Both approaches should yield identical results, however, if the exact (non-central) interaction potential is used. The derivation described above, similar to [12], and specifically given by equation (12), may be termed induced-density approach (IDA) and will be investigated here for low projectile energies and compared to the traditional approach and to benchmark calculations.

For the sake of comparison, we will also show TDDFT calculations [22, 25, 33] of the electronic stopping power for spherical jellium clusters. Except for slight improvements of the precision, the methodology is the one already used in [22, 25] and therefore it is only briefly summarized here. The ground state of the jellium clusters was obtained using DFT [34] with a local-density approximation exchange and correlation potential [28]. Effective electronic densities of the clusters were defined by  $r_s = 1.5, 1.8,$  and  $2.07$ . For the interaction dynamics, the ground-state Kohn–Sham orbitals were propagated in time using the so-called wave packet propagation method [25, 35–37] and the time-dependent density was obtained. This allowed us to calculate the Coulomb force experienced by the projectile as a function of its position. The average energy loss  $\Delta E$  was calculated by integrating the force along the whole trajectory of the proton:  $\Delta E = -v \int F_z(t) dt$ . The stopping power is then calculated as the average energy loss per unit path length inside the cluster, i.e.  $S = \Delta E / 2R_{\text{cl}}$ , where  $R_{\text{cl}}$  is the cluster radius. In principle, this describes an energy loss treatment based on the induced density related to time-dependent DFT for a finite cluster, whereas the current model is based on the self-consistent electrostatic continuum-electron field in an infinite electron-gas solid.

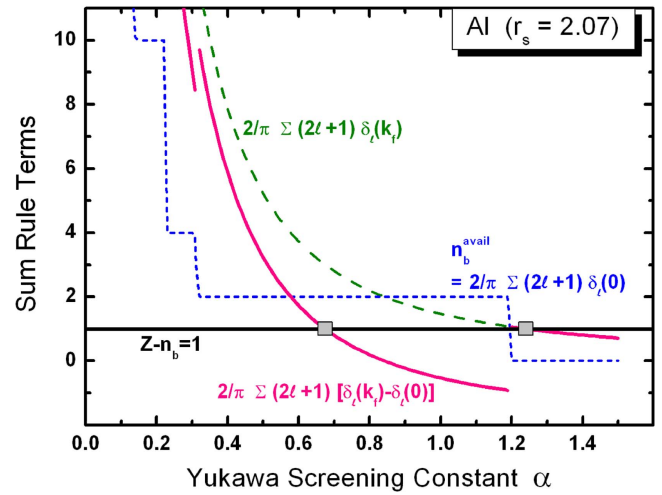
### 3. Discussion

Before showing some numerical results we notice that when solving the SCF (equation (6)), one has the option of modifying the number of bound electrons attached to the projectile,  $n_b$ , to represent different possible charge states. The ground state of the projectile corresponds to the case where  $n_b$  satisfies Levinson's theorem ( $n_b = n_b^{\text{avail}}$ ) as long as the available states exist energetically below the Fermi level; the corresponding potential in this case is called the ground-state potential. Otherwise said, the self-consistent procedure allows us to obtain different values of the continuum induced density (and thus of the scattering potential) depending on the population of the bound states, which is imposed ad-hoc at the beginning of the calculation. In each case, the total screening charge induced in the continuum remains equal to  $-(Z - n_b)$ . By using lower values of  $n_b$  we can represent ions with various charge states,  $q = Z - n_b$ , in particular when  $n_b = 0$  we obtain fully stripped ions. The corresponding potentials where  $n_b \neq n_b^{\text{avail}}$  will be called excited potentials.

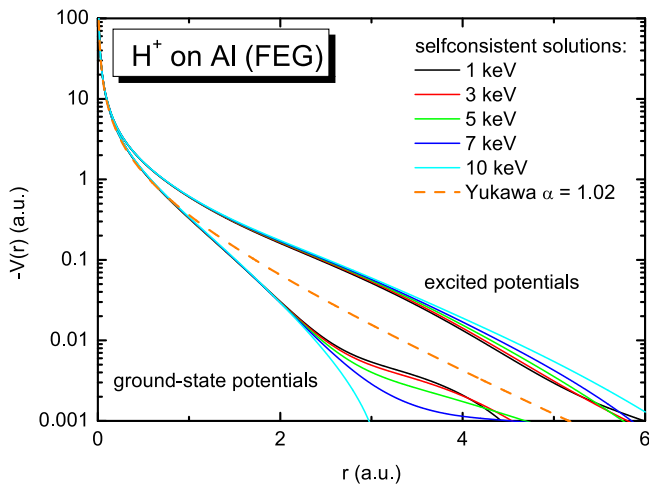
Figure 1 shows the self-consistent solution for the total spherical electron-ion scattering potential from equation (6) for 100 keV  $\text{H}^+$  in an FEG system corresponding to the Al valence electrons (electron radius  $r_s = 2.07$ ). The solution is very close to a Yukawa potential from equation (1) with inverse screening length  $\alpha = 0.29$ . This value is the same as the one given by the extended FSR for the Yukawa potential. The same holds true for other projectile velocities above the Fermi velocity ( $v > v_F$ ). In addition, for  $v \rightarrow 0$  the solution contains the Friedel oscillations [38], but their amplitude is very small and they are of minor importance for the electron scattering at the present energies. Therefore, for  $\text{H}^+$  ions in Al



**Figure 1.** Self-consistent effective  $V(r)$  for 100 keV  $H^+$  ions in a FEG system with electron radius  $r_s = 2.07$  corresponding to Al valence-electron density of  $1.81 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . The square symbols correspond to the present calculations. The red solid-line represents the Yukawa potential from equation (1) with inverse screening length  $\alpha = 0.29$ .



**Figure 3.** Different sum-rule terms are displayed for an aluminum target as function of the Yukawa-screening constant. The green long-dashed curve is proportional to the right-hand side of equation (9) for  $v > v_F$ . The blue short-dashed curve displays the Levinson theorem equation (7). The pink solid curve displays the right-hand side of equation (9) for  $v < v_F$  and the constant value of 1 corresponds to the left-hand side.



**Figure 2.** The same as in figure 1 for lower velocities ( $v < v_F$ ). Two solutions for each projectile energy are shown.

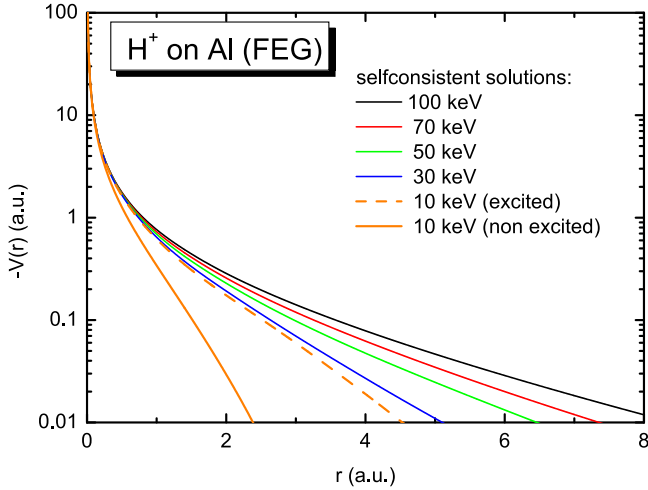
the Yukawa potential is a nearly perfect spherical approximation of the self-consistent potential, to be used in stopping power models based on binary collisions between the valence electrons and the projectile. In addition the corresponding screening length is well described by the extended FSR.

The self-consistent scattering potentials for 1–10 keV  $H^+$  ions on the Al valence electrons are displayed in figure 2. These projectile energies correspond to  $v < v_F$  and show the possibility of multiple solutions according to the value of  $n_b = 0$  and 2. The solution where the projectile is more strongly screened (i.e. with smallest value of  $|V(r)|$ ) is well represented by a Yukawa potential with inverse screening length  $\alpha = 1.02$ , which deviates from  $\alpha_0 = \alpha(v = 0) = 1.24$  given by the static FSR because of exchange/correlation effects. This solution corresponds to  $n_b = 2$  and thus to a stable  $H^-$  embedded in the electron gas. The other one, denoted by *excited potential* ( $V_{exc}$ ), leads to the upper group of curves in figure 2 and has

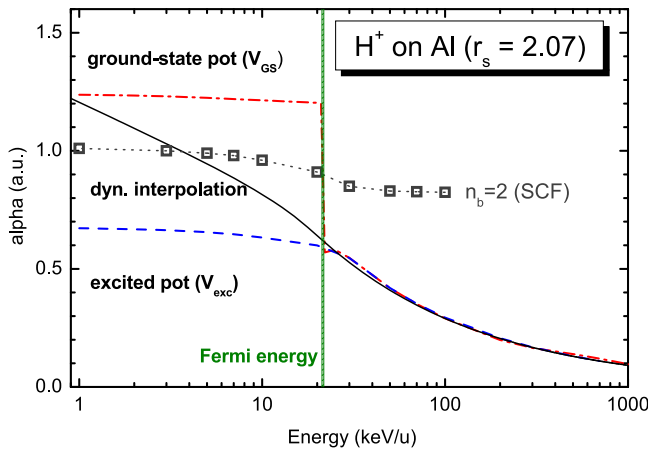
$n_b = 0$ . It is pointed out that for  $r_s < 2$  where there are no bound-states ( $n_b = 0$ ) other solutions can also appear for different starting conditions of the SCF iteration.

The existence of extra solutions can also be extracted from the extended FSR for different  $n_b$  as defined by equations (9) and (10). However, even for a fixed value of  $n_b$  (e.g.  $n_b = 0$ ) equations (9) and (10) can give different solutions as explained in figure 3. Under the assumption of a Yukawa-type projectile potential we may use the extended FSR given by equation (9) for estimating the number of possible SCF solutions as well as the corresponding screening constants  $\alpha$ . For fast protons, the right-hand side of equation (9) is monotonically decreasing (see dashed green curve) and thus there is only a single value of  $\alpha$  that solves the equation for a fixed value of  $n_b$  ( $n_b = 0$  in the present case). For slow protons, the right-hand side of equation (9) shows kinks as a function of  $\alpha$  (solid pink curve). These kinks are related to the number of unoccupied bound states as defined by equation (7) for  $n_b = 0$ . Generally this means, multiple solutions are possible and we find  $\alpha = 0.674, 1.24$  for Al (indicated by the two square symbols in the figure, where solid pink curve segments cross the black line). The first solution corresponds to the excited potential and the latter solution represents the ground state. It is emphasized that our Yukawa fits to the numerical SCF potential are close to these  $\alpha$ -values and the deviations are due to exchange/correlation effects.

Figure 4 shows the self-consistent scattering potentials for different velocities close to  $v_F$ . As can be observed the potentials at projectile energies  $\geq 30$  keV ( $v > v_F$ ) are single-valued (a numerical search for other solutions with  $n_b = 0$  failed in this velocity regime). These high-velocity SCF solutions merge with the excited-state potentials at lower energies (see the dashed curve). Therefore, the transition



**Figure 4.** The same as in figure 1 for projectile velocities around  $v_F$ . Note for  $E \geq 30$  keV all curves correspond to excited potentials.

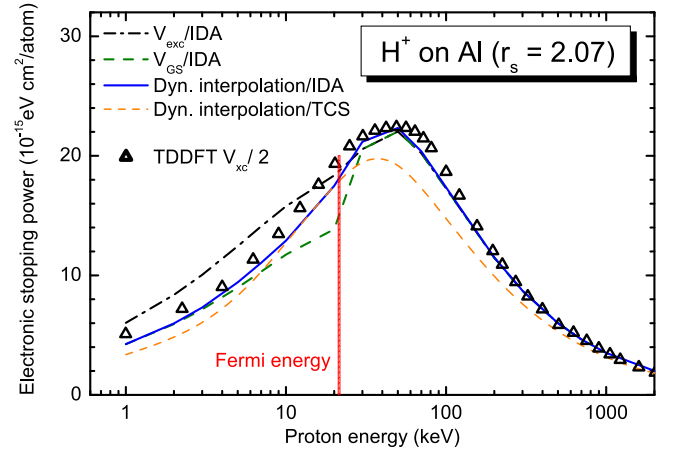


**Figure 5.** Inverse of the screening length  $\alpha$  as a function of the projectile energy calculated using the extended Friedel sum from [15] and Yukawa potential from equation (1). For  $v < v_F$  different values of  $\alpha$  are found for ground-state potential (red dot-dashed line) and excited potential (blue dashed line). The continuous solid line stands for the results obtained via dynamical interpolation (equation (13)). The symbols correspond to Yukawa fits to the our numerical SCF results for  $n_b = 2$ .

$v < v_F$  to  $v > v_F$  is smooth if one considers only these excited potentials. On the other hand, the transition is abrupt for non-excited potentials (–ground-state potential  $V_{GS}$ ).

This discontinuity can also be observed in figure 5, where the inverse of the screening length  $\alpha$  is obtained from the extended FSR (equation (9)) using the Yukawa potential from equation (1). The two solutions for  $v < v_F$  are denoted by  $V_{GS}$  and  $V_{exc}$ . The actual scattering potential is expected to be a mixture of ground-state (dash-dotted line) and excited (dashed line) potentials. However, the ground-state solution should prevail at  $v = 0$ . The solid line in figure 5 corresponds to such a dynamical interpolation

$$\alpha(v)^{-4} = \alpha_0^{-4} + \left(\frac{\omega_p}{v}\right)^{-4}, \quad (13)$$



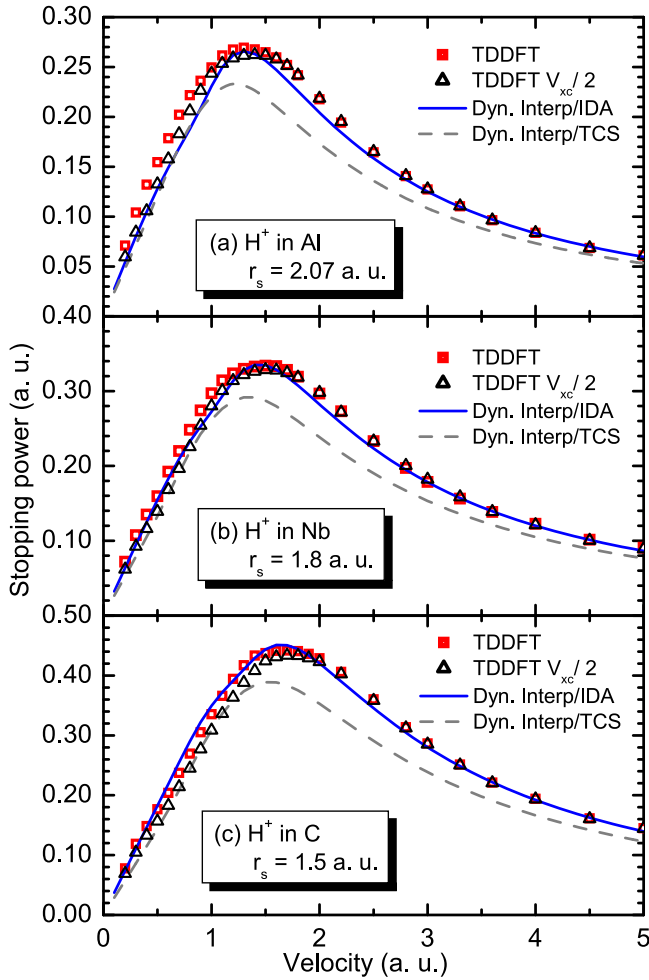
**Figure 6.** Electronic stopping power for  $H^+$  ions on Al valence electrons as a function of the projectile energy for different screening parameter  $\alpha$  from figure 5.

which can be used to calculate a more realistic stopping power involving a weighted superposition of potentials. Here  $\alpha_0$  is the  $\alpha$  value for the ground-state potential at  $v = 0$  using the static FSR and  $\omega_p/v$  is the solution at high-projectile energies.

It is pointed out that the transition around  $v_F$  is not discontinuous for a fixed  $n_b$  in the SCF calculations (see symbols for  $n_b = 2$  in figure 5). Nevertheless the cases  $n_b \neq 0$  do not prevail at high projectile energies. Therefore, the discontinuity found in the FSR method arises from the link between the ground-state solutions (valid at low energies) with the excited solutions (valid at high energies).

The three FSR results of  $\alpha$  from figure 5 were used to calculate the electronic stopping power according to equation (12). The corresponding stopping powers for  $H^+$  ions on Al valence electrons as a function of the energy are displayed in figure 6 in comparison with TDDFT calculations (triangle) that can be considered as a benchmark. These calculations were performed similarly to [22] but the value of the exchange-correlation (XC) potential has been reduced by a factor of 2 to allow for a more suitable comparison with the extended FSR—IDA model, which is based on the use of the Yukawa potential. The XC potential cannot be totally removed because it is a key factor in the energy stabilization of the DFT jellium cluster, unless additional procedures are used (see for example [39]). We have checked that the electronic density profile of the cluster does not vary significantly with the reduction of the XC potential and hence all differences in the stopping are due to the dynamical process itself.

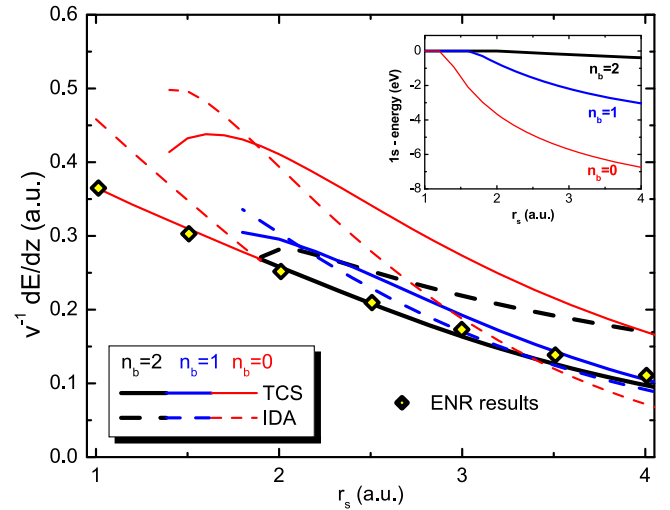
At high energies a good agreement is expected since all calculations converge to the Bethe formula. For low energies (at  $v \sim v_F$ ) a discontinuity is observed for the IDA calculations using ground-state potentials  $V_{GS}$  (see green long-dashed line). However, as already observed in figures 4 and 5 the transition using excited potential  $V_{exc}$  is smooth (as shown by the dash-dotted line). At low energies the present calculations using  $V_{GS}$  and  $V_{exc}$  under and overestimate the results from TDDFT, respectively. This indicates that actual ion–electron potential should be in between. The dynamical



**Figure 7.** Stopping power results of a proton moving inside clusters of Al (a), Nb (b) and C (c) as a function of its velocity. The symbols stand for TDDFT (red squares) and TDDFT with reduced  $\mathcal{V}_{xc}$  (triangles) evaluations from a cluster with 556 electrons. The lines stand for the dynamical interpolation results using IDA (blue) and TCS (dashed gray).

interpolation from equation (13) (see solid line) seems to better reproduce the trend given by TDDFT calculations. Figure 6 also shows the calculations using the TCS [5] with Yukawa potential and  $\alpha$  from the dynamical interpolation (13) (orange short-dashed line). As expected [24] it reaches the high-energy stopping solution only at very high energies and cannot reproduce TDDFT values around the maximum of the stopping power.

The remaining differences between our new results (Dyn. Interpolation/IDA) and the TDDFT at low energies can be related either to the XC effects, considered partially only in the TDDFT or to intrinsic inaccuracies of the IDA formula at  $v \rightarrow 0$ . The importance of XC effects is shown in figure 7 for the stopping power as a function of ion velocity for protons in different electron gas densities. We have considered three valence electrons for Al, with  $r_s = 2.07$  au, five for Nb, with  $r_s = 1.8$  au and four for C, with  $r_s = 1.5$  au.. Here we replaced the  $\alpha_0$  from equation (13) by our Yukawa fits (up to



**Figure 8.** Self-consistent (DFT) calculations for the stopping coefficient in the limit  $v \rightarrow 0$  using the TCS (solid line) and IDA (dashed line) approaches for a fixed  $n_b$ . Inset shows the energy of the 1s bound-state as a function of  $r_s$ . Previous DFT results from Echenique, Nieminen and Ritchie ENR [10] are shown by symbols.

$r = 1$ ) to the numerical SCF potential at  $v = 0$ ,

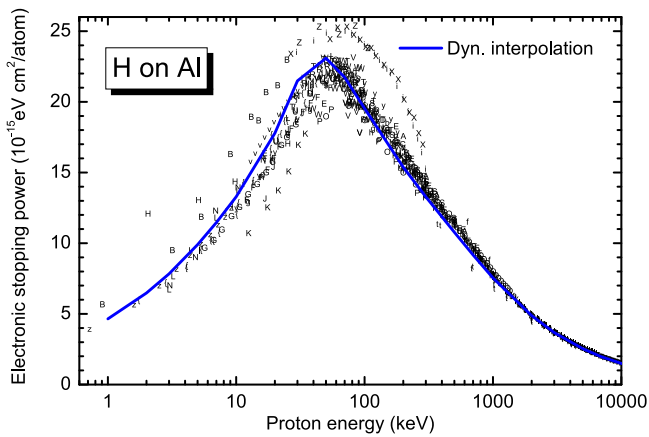
$$\alpha_0^{\text{DFT}} = \sqrt{\frac{2.44}{r_s + 2.75r_s^2 - 1.14r_s^3 + 1.73r_s^4}} + 0.754, \quad (14)$$

that have been extracted from calculations for different  $r_s$  values. This result contains exchange/correlation effects and converges to the  $\alpha_0$  obtained from the Born approximation for  $r_s \rightarrow 0$  [15]. In all studied cases, for larger velocities (or more perturbative conditions), the dynamical interpolation/IDA shows an improved agreement to the TDDFT results if compared to the TCS values. XC effects are significant only below the stopping-power maximum and reach typically 20%. A maximum reduction of the stopping power by about 40% (determined from the TDDFT results extrapolated to  $\mathcal{V}_{xc} = 0$ ) is found for the Al target at the speed  $v = 0.4$  au. Considering that the IDA and TCS results in figure 7 account both for XC effects, the TDDFT benchmark results do favor the IDA method in some ranges of energy and the TCS method for other cases.

As a matter of fact for  $v \rightarrow 0$  [13] the TCS approach should be the correct one to describe the stopping ion in a FEG system as long as bound-state polarization is of minor importance. For the present cases both models give similar results for the stopping at low projectile velocities. However, this is not always the true and the IDA approach can yield inaccurate stopping values at  $v \rightarrow 0$  because of the use of a central potential  $V(r)$  [13]. In fact [13] shows that the dipolar part of the potential contributes to a term proportional to  $v^2$  for the TCS method whereas it contributes linearly for the IDA approach.

Figure 8 presents the results for stopping coefficient  $Q = v^{-1}dE/dz$  as a function of  $r_s$ . Here our SCF method is performed for  $v = 0$  and the  $Q$  values are obtained by the TCS and IDA formulas using the self-consistent potentials for





**Figure 9.** Electronic stopping power for  $H^+$  ions on Al as a function of the projectile energy. The experimental results (individual letters represent specific measurements) are taken from the stopping collection of Helmut Paul [43].

different  $n_b$ . The TCS results for  $V_{GS}$  agree with recent results from Montanari and Miraglia [14]. For  $n_b \neq 0$  the IDA formula from equation (12) has to be replaced by the one described in the appendix of [24] to account for the wake force on the bound electrons as described in equations A(21) and A(22), where  $\Phi'(r)$  stands for the force generated by the bound electrons.

As can be observed there are also different solutions even for a fixed value of  $n_b = 0$ . The energy of the 1s bound-state as a function of  $r_s$  is also displayed in this figure (see the inset) and shows the values of  $r_s$  where there is no bound-state available (zero binding energy). Both methods give similar results only for  $r_s$  values around 2 and the IDA approach can even yield negative  $Q$  values for  $r_s \gg 4$ . Another interesting feature of this figure is the strong dependence of  $Q$  on the number of populated bound-states. The possibility of different values of  $n_b$  is generally ignored in the comparison of DFT calculations with ion-stopping experimental data at very low ion velocities [18].

Finally, the results for the electronic stopping power of  $H^+$  ions on Al valence electrons from figure 7 (top panel) are used to calculate the total electronic stopping power by adding the contribution of the inner-shells as calculated by the CasP program [40, 41] and by neglecting a possible  $H^0$  fraction inside the solid. Note, however, that the formation of  $H^0$  may be significant in front of the surface [42]. Figure 9 shows a comparison with all available experimental data obtained from the stopping power collection of Paul [43]. Our calculation based on equations (13) and (14) (solid curve) describes the experimental data very well for the whole energy range.

#### 4. Conclusions

In this work, we investigated the electronic stopping power for  $H^+$  projectiles in the valence electrons of solids, with a focus on Al. The self-consistent potential for the scattering of valence-electrons at the projectile was analyzed and compared

to extended FSR calculations. We have shown that the spherical average of this potential is a function that is very close to a Yukawa potential for  $v > v_F$ . This agrees with predictions based on perturbation theory. The same holds true for  $v < v_F$  but other self-consistent solutions appear as well. These extra solutions correspond to excited potentials and can also be obtained by the extended FSR after relaxing the condition imposed by the use of the Levinson theorem. The transition from  $v < v_F$  to  $v > v_F$  becomes smooth as long as excited potentials are used. However, at very low energies the ground-state potential should describe the interaction correctly. Thus, a dynamical interpolation has been proposed yielding a good agreement with TDDFT benchmark calculations as well as with experimental data after adding the contribution of the inner-shells from the CasP program.

#### Acknowledgments

We are indebted to the Brazilian agencies CAPES, CNPq and FAPERGS for the partial support of this research project. One of the authors (PLG) acknowledges funding by the Alexander-von-Humboldt foundation. NEK and RDM acknowledge financial support by the Basque Departamento de Educación, Universidades e Investigación, the University of the Basque Country UPV/EHU (Grant No. IT-756-13) and the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (Grants FIS2013-48286-C02-02-P and FIS2016-76471-P).

#### References

- [1] Thomson S J 1912 *Phil. Mag.* 6 **23** 449–57
- [2] Bohr N 1913 *Phil. Mag.* **25** 10–31
- [3] Bethe H A 1930 *Ann. Phys.* **397** 325–400
- [4] Sigmund P 2006 *Particle Penetration and Radiation Effects* (vol 151) vol 1 1st edn (Berlin: Springer)
- [5] Sigmund P 2014 *Particle Penetration and Radiation Effects* (vol 179) vol 2 1st edn (Berlin: Springer)
- [6] McParland B J 2014 *Medical Radiation Dosimetry: Theory of Charged Particle Collision Energy Loss* (London: Springer)
- [7] Newhauser W D and Zhang R 2015 *Phys. Med. Biol.* **60** R155
- [8] Ferrell T L and Ritchie R H 1977 *Phys. Rev. B* **16** 115–23
- [9] Echenique P M, Nieminen R M, Ashley J C and Ritchie R H 1986 *Phys. Rev. A* **33** 897–904
- [10] Echenique P M, Nieminen R M and Ritchie R H 1981 *Solid State Commun.* **37** 779–81
- [11] de Ferrariis L and Arista N R 1984 *Phys. Rev. A* **29** 2145–59
- [12] Zaremba E, Arnau A and Echenique P 1995 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **96** 619–25
- [13] Salin A, Arnau A, Echenique P M and Zaremba E 1999 *Phys. Rev. B* **59** 2537–48
- [14] Montanari C C and Miraglia J E 2017 *Phys. Rev. A* **96** 012707
- [15] Lifschitz A F and Arista N R 1998 *Phys. Rev. A* **57** 200–7
- [16] Nagy I and Bergara A 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **115** 58–61
- [17] Nersisyan H B, Fernandez-Varea J M and Arista N R 2015 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **354** 167–71
- [18] Roth D et al 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 103401
- [19] Lindhard J and Winther A 1964 *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk* **34** 1

- [20] Pitarke J M, Ritchie R H, Echenique P M and Zaremba E 1993 *Europhys. Lett.* **24** 613–9
- [21] Pitarke J M, Ritchie R H and Echenique P M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 13883–902
- [22] Quijada M, Borisov A G, Nagy I, Díez-Muiño R and Echenique P M 2007 *Phys. Rev. A* **75** 042902
- [23] Sigmund P and Schinner A 2000 *Eur. Phys. J. D* **12** 425–34
- [24] Grande P L 2016 *Phys. Rev. A* **94** 042704
- [25] Koval N E, Sánchez-Portal D, Borisov A G and Díez-Muiño R 2013 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **317** 56–60
- [26] Messiah A 1963 *Quantum Mechanics* vol 2 (New York: Dover)
- [27] Bonderup E 1981 Interaction of charged particles with matter. Institute of Physics, Aarhus, [www.phys.au.dk/~ahs/EBnotes.htm](http://www.phys.au.dk/~ahs/EBnotes.htm)
- [28] Gunnarson O and Lundqvist B 1976 *Phys. Rev. B* **13** 4274–98
- [29] Jena P and Singwi K S 1978 *Phys. Rev. B* **17** 3518–24
- [30] Wellner M 1964 *Am. J. Phys.* **32** 787–9
- [31] Finnemann J 1968 En redegørelse for resultaterne af beregninger over spredning af elektroner med lav energi på afskærmede Coulombfelter *Masteras Thesis* Aarhus University
- [32] Briggs J S and Pathak A P 1973 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** L153–7
- [33] Pruneda J M, Sánchez-Portal D, Arnau A, Juaristi J I and Artacho E 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 235501
- [34] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864–71
- [35] Borisov A G, Juaristi J I, Díez-Muiño R, Sánchez-Portal D and Echenique P M 2006 *Phys. Rev. A* **73** 012901
- [36] Borisov A G, Gauyacq J P and Shabanov S V 2001 *Surf. Sci.* **487** 243–57
- [37] Chulkov E V, Borisov A G, Gauyacq J P, Sánchez-Portal D, Silkin V M, Zhukov V P and Echenique P M 2006 *Chem. Rev.* **106** 4160–206
- [38] Gabovich A M, Il'chenko L G, Pashitski E A and Romanov Y A 1978 *Sov. Phys.—JETP* **48** 124–31
- [39] Perdew J P, Tran H Q and Smith E D 1990 *Phys. Rev. B* **42** 11627–36
- [40] Grande P L and Schiwietz G 2006 Convolution Approximation for Swift Particles (CasP) program, free <http://casp-program.org>
- [41] Schiwietz G and Grande P L 2011 *Phys. Rev. A* **84** 052703
- [42] Winter H 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 10149–83
- [43] Paul H 2015 Stopping power of matter for ions graphs, data, comments and programs <https://nds.iaea.org/stopping/>

# Referências Bibliográficas

- [1] X. S. Guo. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **45**, 693 (1990).
- [2] S. de Moraes Shubeita. Análise do Efeito de Proximidade e Explosão Coulombiano de Íons Moleculares em Filmes Ultrafinos; **Tese de Doutorado** (Ano de obtenção: 2010).
- [3] J. M. Ugalde, C. Sarasola e P. M. Echenique. J. Phys. B **21**, L415 (1988).
- [4] P. Echenique, F. J. G. de Abajo, V. H. Ponce e M. E. Uranga. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **96**, 583 (1995).
- [5] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1966).
- [6] P. Sigmund. *Particle Penetration and Radiation Effects*, volume Vol. 2 de 179 (Springer International Publishing, Berlin: Springer, 2014), 1 edição.
- [7] L. de Ferrariis e N. R. Arista. Phys. Rev. A **29**, 2145 (1984).
- [8] C. C. Montanari e J. E. Miraglia. Phys. Rev. A **96**, 012707 (2017).
- [9] I. Nagy e A. Bergara. Nucl. Instr. Meth. B **115**, 58 (1996).
- [10] P. Sigmund e A. Schinner .
- [11] How fast does a wake travel. URL <http://forums.sailinganarchy.com/index.php?/topic/144739-how-fast-does-a-wake-travel/>.
- [12] South Sandwich Island Cloud Wakes. URL <https://earthobservatory.nasa.gov/IOTD/view.php?id=4174>.

- [13] Breakdown of the free electron gas concept for electronic stopping. URL <https://mappingignorance.org/2017/10/05/breakdown-free-electron-gas-concept-electronic-stopping/>.
- [14] The Realm of Daphnis. URL <https://www.jpl.nasa.gov/spaceimages/details.php?id=PIA17212>.
- [15] J. R. Tesmer e M. A. Nastasi. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis: Materials Research Society* (MRS, Pittsburgh, 1995), 1st ed. edição.
- [16] R. M. Papaléo, R. Thomaz, L. I. Gutierrez, V. M. de Menezes, D. Severin, C. Trautmann, D. Tramontina, E. M. Bringa e P. L. Grande. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 118302 (2015).
- [17] M. Roth, T. E. Cowan, M. H. Key, S. P. Hatchett, C. Brown, W. Fountain, J. Johnson, D. M. Pennington, R. A. Snavely, S. C. Wilks, K. Yasuike, H. Ruhl, P. Pegoraro, S. V. Bulanov, E. M. Campbell, M. D. Perry e H. Powell. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 436 (2001).
- [18] W. D. Newhauser e R. Zhang. *Phys. Med. Biol.* **60**, R155 (2015).
- [19] M. Inokuti. *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- [20] J. D. Fuhr, V. H. Ponse, F. J. G. de Abajo e P. M. Echenique. *Phys. Rev. B* **57**, 9329 (1998).
- [21] S. J. Zinkle, V. A. Skuaratov e D. T. Hoelzer. *Nucl. Instr. Meth. B* **191**, 758 (2002).
- [22] E. Fermi e E. Teller. *Phys. Rev.* **72**, 399 (1947).
- [23] R. H. Ritchie. *Phys. Rev.* **114**, 644 (1959).
- [24] N. A. Tahir, D. H. H. Hoffmann, J. A. Maruhn e C. Deutsch. *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B* **88**, 127 (1994).
- [25] Y. L. Beyec. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process* **174**, 101 (1998).
- [26] H. Dammak, A. Dunlop, D. Leseur, A. Brunelle, S. Delia-Negra e Y. L. Beyec. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1135 (1995).
- [27] S. M. Shubeita, M. A. Sortica, P. L. Grande, J. F. Dias e N. R. Arista. *Phys. Rev. B* **77**, 115327 (2008).



- [28] L. F. S. Rosa, P. L. Grande, J. F. Dias, R. C. Fadanelli e M. Vos. *Phys. Rev. A* **91**, 042704 (2015).
- [29] W. Brandt, A. Ratkowski e R. H. Ritchie. *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1325 (1974).
- [30] N. R. Arista. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. B* **164**, 108 (2000).
- [31] L. F. R. dos Santos. NEUTRALIZAÇÃO E EFEITOS DE FORÇA DE ARRASTO NA INTERAÇÃO DE ÍONS MOLECULARES EM FILMES ULTRAFINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO E ALUMINA; **Tese de Doutorado** (Ano de obtenção: 2015).
- [32] J. W. Tape, W. M. Gibson, J. Remillieux, L. Laubert e H. E. Wegner. *Nucl. Instr. Meth.* **132**, 75 (1976).
- [33] J. C. Eckardt, G. Lantschner, N. R. Arista e R. A. Baragiola. *J. Phys. C* **11**, L851 (1978).
- [34] Y. Susuki, T. Ito, K. Kimura e M. Mannami. *Nucl. Instr. Meth. B* **61**, 3535 (1992).
- [35] E. Ray, R. Kirsch, H. M. Mikkelsen, J. C. Poizat e J. Remellieux. *Nucl. Instr. Meth. B* **69**, 133 (1992).
- [36] M. Behar, J. F. Dias, P. L. Grande, J. H. R. dos Santos e N. R. Arista. *Phys. Rev. A* **64**, 22904 (2001).
- [37] N. E. Koval, A. G. Borosiv, L. F. S. Rosa, E. M. Stori, J. F. Dias, P. L. Grande, D. Sánchez-Portal e R. D. Muiño. *Phys. Rev. A* **95**, 062707 (2017).
- [38] M. Quijada, A. G. Borosiv, I. Nagy, R. D. Muiño e P. M. Echenique. *Phys. Rev. A* **75**, 042902 (2007).
- [39] N. E. Koval, D. Sánchez-Portal, A. G. Borisov e R. D. Muiño. *Nanoscale Res. Lett* **7**, 447 (2012).
- [40] N. E. Koval, D. Sánchez-Portal, A. G. Borosiv, R. D. Muiño e P. M. Echenique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **56**, 317 (2013).
- [41] A. F. Lifschitz e N. R. Arista. *Phys. Rev. A* **57**, 200 (1998).
- [42] J. Friedel. *Philos. Mag.* **43**, 153 (1952).
- [43] H. B. Nersisyan, J. M. Fernández-Varea e N. R. Arista. *Nucl. Instr. Meth. B* **354**, 167 (2015).

- [44] P. L. Grande. Phys. Rev. A **94**, 042704 (2016).
- [45] N. E. Koval. Electron dynamics in the interaction of atomic particles with spherical metal clusters; **Tese de Doutorado** (Ano de obtenção: 2016).
- [46] E. Rauhala, N. P. Barradas, S. Fazinic, M. Mayer, E. Szilágyi e M. Thompson. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **244**, 436 (2006).
- [47] F. Matias, R. C. Fadanelli, P. L. Grande, N. E. Koval, R. D. Muiño, A. G. Borisov, N. R. Arista e G. Schiwietz. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **50**, 185201 (2017).
- [48] P. Sigmund. *Particle Penetration and Radiation Effects*, volume Vol. 1, p. 151 e referências contidas nele. (Springer International Publishing, Berlin: Springer, 2006), ninth edição.
- [49] H. A. Bethe. *Intermediate Quantum Mechanics* (W. A. Benjamin, Inc. Publication, New York - Amsterdam, 1964), 1 edição.
- [50] J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 2011), 2 edição.
- [51] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, Inc. Publication, 1998), 3 edição.
- [52] O. Gunnarson e B. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [53] A. Salin, A. Arnau, P. M. Echenique e E. Zaremba. Phys. Rev. B **59**, 2537 (1999).
- [54] H. A. Bethe. Ann. Physik **397**, 325 (1930).
- [55] E. Runge e E. K. U. Gross. Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
- [56] J. M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, A. Arnau, J. I. Juaristi e E. Artacho. Electronic Stopping Power in LiF from First Principles. Phys. Rev. Lett. **99**, 235501 (2007).
- [57] P. Hohenberg e W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [58] W. Kohn e L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [59] W. Ekardt. Work function of small metal particles: self-consistent spherical jellium-background model .

- [60] M. Brack. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches .
- [61] R. L. Johnston. Atomic and Molecular Clusters .
- [62] A. G. Borisov, J. I. Juaristi, R. D. Muiño, D. Sánchez-Portal e P. M. Echenique. Quantum-size effects in the energy loss of charged particles interacting with a confined two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. A* **73**, 012901 (2006).
- [63] A. G. Borisov, J. P. Gauyacp e S. V. Shabanov. Wave packet propagation study of the charge transfer interaction in the  $F^-$ -Cu(1 1 1) and -Ag(1 1 1) systems. *Surf. Sci.* **487**, 243 (2001).
- [64] E. V. Chulkov, A. G. Borisov, J. P. Gauyacp, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, V. P. Zhukov e P. M. Echenique. Electronic Excitations in Metals and at Metal Surfaces. *Chem. Rev.* **106**, 4160 (2006).
- [65] M. D. Feit, J. J. A. Fleck e A. Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- [66] M. D. Feit e J. J. A. Fleck. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II. *J. Comput. Phys.* **78**, 301 (1983).
- [67] D. J. Tannor. *Introduction to quantum mechanics: a time-dependent perspective*.
- [68] D. Kosloff e R. Kosloff. A Fourier method solution for the time-dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* **52**, 35–53 (1983).
- [69] Calculated Geometries available for  $(HeH)^+$  (Helium hydride cation). URL <http://cccbdb.nist.gov/geom2x.asp>.
- [70] R. M. Tromp, H. H. Kersten, E. Granneman, F. W. Saris, R. Koudijs e W. J. Kilsdonk. *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B* **4**, 155 (1984).
- [71] J. F. V. D. Veen. *Surf. Sci. Rep.* **5**, 199 (1985).
- [72] P. Bailey, T. C. Q. Noakes, C. J. Baddeley, S. P. Tear e D. P. Woodruff. *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B* **183**, 62 (2001).
- [73] J. L. Wiza. *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B* **162**, 587 (1979).
- [74] N. Bohr. *Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.* **8**, 8 (1948).

- [75] J. P. Perdew, H. Q. Tran e E. D. Smith. Stabilized jellium: Structureless pseudopotential model for the cohesive and surface properties of metals. *Phys. Rev. B* **42**, 11627 (1990).
- [76] P. M. Echenique, R. M. Nieminen e R. H. Ritchie. *Solid State Commun* **37**, 779 (1981).
- [77] D. Roth, B. Bruckner, M. Moro, S. Gruber, D. Goebel, J. Juaristi, M. Alducin, R. Steinberger, J. Duchoslav, D. Primetzhofer e P. Bauer. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 103401 (2017).
- [78] H. Paul. Stopping power of matter for ions graphs, data, comments and programs (2015). URL <https://nds.iaea.org/stopping/>.
- [79] P. L. Grande e G. Schiwietz. Convolution Approximation for Swift Particles (CasP) program, free download from (2006). URL <http://casp-program.org>.
- [80] G. Schiwietz e P. L. Grande. *Phys. Rev. A* **84**, 052703 (2011).
- [81] H. Winter. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 10149 (1996).
- [82] I. D. Williams, J. Geddes e H. B. Gilbody. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17**, 811 (1984).
- [83] M. Wellner. Levinson's Theorem (an Elementary Derivation). *American Journal of Physics* **32**, 10, 787–789 (1964). doi:<http://dx.doi.org/10.1119/1.1969857>. URL <http://scitation.aip.org/content/aapt/journal/ajp/32/10/10.1119/1.1969857>.
- [84] Spherical Harmonic. URL <http://mathworld.wolfram.com/SphericalHarmonic.html>.
- [85] P. Roman. *Advanced Quantum Theory* (ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC., Professor of Physics, Boston University, 1964).