

DIPARTIMENTO DI FISICA DELL'UNIVERSITA' DI PERUGIA

Anno Accademico 1984/85

STUDIO DELLE FUNZIONI DI GREEN A DUE PARTICELLE IN
SISTEMI DI MOLTI FERMIONI INTERAGENTI: APPLICAZIONE
ALLE TRANSIZIONI AUGER CVV NEI METALLI

Tesi di laurea

di

Carlo Presilla

Relatore

Prof. Francesco Sacchetti

Francesco Sacchetti

Correlatore

Dott. Fabio Marchesoni

Marchesoni Fabio

1871

Received of the Treasurer of the

1871

of the

of the

of the

of the

of the

INTRODUZIONE

Come è noto uno dei problemi fondamentali della moderna indagine fisica è lo studio delle proprietà dei sistemi di particelle interagenti. In realtà è bene distinguere tra sistemi di poche e molte particelle. Per i sistemi di poche particelle interagenti è infatti una cosa pensabile, anche se poi non fattibile, il raggiungimento di una completa conoscenza fisica del sistema in esame (cioè la conoscenza della funzione d'onda). Ma quando il numero di particelle è dell'ordine del numero di Avogadro la conoscenza della funzione d'onda del sistema diventa impossibile anche in linea di principio. Quelle che si vanno ad indagare sono allora le cosiddette proprietà termodinamiche del sistema ottenute allorché il numero delle particelle diverge mentre la loro densità rimane costante. La conoscenza esatta

di queste proprietà termodinamiche rimane tuttavia un problema generalmente irrisolto e si necessita di conseguenza di tecniche di soluzione approssimate. Tra le numerose tecniche oggi a disposizione un ruolo di fondamentale importanza è rivestito dalle funzioni di Green che trovano applicazione nei più svariati campi della fisica degli stati aggregati (di bassa ed alta energia).

A questa tecnica si fa ricorso nel presente lavoro di tesi centrato sullo studio dei sistemi di molti fermioni interagenti. In particolare qui ci si riferisce ad elettroni e più precisamente alle proprietà dei metalli che possono appunto essere schematizzati, in prima approssimazione, come sistemi di elettroni mutuamente interagenti immersi in un potenziale periodico. In tale contesto fisico l'attenzione è stata focalizzata sullo studio delle cosiddette funzioni di Green a due particelle che, come verrà meglio spiegato nel seguito, descrivono il comportamento correlato di coppie di particelle. Lo studio di questa particolare classe di funzioni di Green è interessante per almeno due motivi. Innanzitutto esse permettono di ricavare le funzioni di correlazione a due particelle con la possibilità quindi di applicazioni immediate (come nel presente caso) a quei

problemi caratterizzati da processi a due elettroni. Inoltre, poiché per le funzioni di Green è possibile scrivere soluzioni in termini di funzioni di ordine più alto (cioè a più particelle), la conoscenza approssimata delle funzioni di Green a due particelle porta ad un ordine di approssimazione migliore per quelle ad una particella. Troncamenti delle equazioni del moto di questo genere sono molto vantaggiosi in quanto permettono automaticamente alle funzioni ad una particella così trovate di soddisfare le leggi di conservazione del numero di particelle, dell'energia, della quantità e del momento della quantità di moto come indispensabilmente richiesto nella descrizione dei fenomeni di trasporto (34).

Come già accennato, nel presente studio si sfrutta solo la prima delle due possibilità offerte dalla conoscenza delle funzioni di Green, cioè la generazione delle funzioni di correlazione di coppia utili per l'investigazione delle transizioni Auger nei metalli. Per sottolineare la possibilità di ottenere ulteriori applicazioni dalle funzioni di Green qui studiate (applicazioni riguardanti sia lo studio di altri processi a due elettroni, sia lo studio di funzioni di Green ad una particella) il problema matematico della loro soluzione (ca

pitolo 3) è diviso nettamente da quello della loro applicazione nel ricavare il rate Auger (capitolo 4). Lo studio delle funzioni di Green di interesse è condotto su 3 diversi sistemi elettronici descritti da altrettante hamiltoniane che mettono l'accento su alcune particolari proprietà metalliche (il jellium, l'interazione elettrone-plasmone, il modello di Hubbard). Nonostante la diversità fisica dei modelli usati la tecnica delle funzioni di Green permette l'uso di un identico formalismo matematico che riduce in pratica il problema ad una ripetitiva esecuzione di commutatori canonici. Le equazioni del moto delle funzioni di Green a due particelle, semplificate nell'ambito della cosiddetta Random Phase Approximation, portano in tutti e tre i casi studiati ad un sistema di infinite equazioni lineari. Per tale sistema viene proposta una tecnica di soluzione che, mediante approssimazioni successive, porta a scrivere uno sviluppo in serie esattamente risommabile. Grazie a tale tecnica di soluzione e ad una espressione alquanto generale del rate Auger in termini di funzioni di correlazione di coppia (ricavata nel capitolo 2) è possibile trattare in modo unificato processi Auger in ambienti completamente contrastanti, quali i metalli semplici e quelli di transizione.

Il confronto con i lavori sperimentali e teorici già presenti in letteratura porta a giudicare più che soddisfacenti i risultati ottenuti e suggerisce la necessità di compiere ulteriori indagini, soprattutto di natura sperimentale, per chiarire i punti ancora incerti.

Un piano più particolareggiato del presente lavoro di tesi può essere ricavato dall'indice appresso riportato.

Il simbolismo e le unità di misura utilizzate, comuni nella letteratura specializzata, saranno di volta in volta illustrate secondo le esigenze.

INDICE

CAPITOLO UNO: GENERALITA' SULLE FUNZIONI DI GREEN	1
1-1 Funzioni di Green causali, ritardate ed avanzate	3
1-2 Equazione del moto per le funzioni di Green	8
1-3 Funzioni di correlazione dipendenti dal tempo	11
1-4 Collegamento tra le funzioni di correlazione e le funzioni di Green	14
1-5 Gas ideale	20
CAPITOLO DUE: PROCESSI AUGER	23
2-1 Meccanismo dei processi Auger: classificazione	24
2-2 Spettroscopia elettronica Auger	27
2-3 Transizioni Auger nei metalli	33
2-4 Rate Auger	37

2-5 Elettroni di valenza come gas ideale	43
CAPITOLO TRE: FUNZIONI DI GREEN A DUE PARTICELLE	48
3-1 Il jellium	50
3-2 Interazione elettrone-plasmone	62
3-3 Modello di Hubbard	73
CAPITOLO QUATTRO: TRANSIZIONI AUGER CVV NEI METALLI	82
<i>PARTE PRIMA: METALLI SEMPLICI</i>	
4-1 Formula del rate Auger	83
4-2 Plasmoni di volume	87
4-3 Plasmoni di superficie	96
4-3-1 Alluminio $L_{23}VV$	99
4-3-2 Magnesio KVV	101
4-3-3 Berillio KVV	104
<i>PARTE SECONDA: METALLI DI TRANSIZIONE</i>	
4-4 Formula del rate Auger	106
4-5 Rame M_1VV	112
CAPITOLO CINQUE: CONCLUSIONI	124

CAPITOLO UNO

PROPRIETA' GENERALI DELLE FUNZIONI DI GREEN

Nell'investigare sistemi con un numero molto grande di particelle diventa particolarmente importante l'uso di approcci non perturbativi. Generalmente infatti si è interessati al comportamento asintotico di tali sistemi allorché il numero di particelle N ed il volume V tendono all'infinito mentre il rapporto V/N rimane costante; gli operatori di perturbazione possono portare a termini proporzionali alle potenze del volume V , cioè a delle divergenze, che devono naturalmente cancellarsi nel risultato finale.

Problemi di questo genere sono invece assenti in approcci che utilizzano la tecnica delle funzioni di Green le quali permettono, ad esempio, di ottenere e-

spansioni regolarizzate dell'energia che non presentano potenze più alte di V . Inoltre, ma non secondo in importanza, le funzioni di Green contengono la maggior parte delle informazioni fisiche ricavabili da un sistema, come ad esempio l'energia dello stato fondamentale e i valori medi di qualsiasi altro operatore, l'energia e le vite medie degli stati eccitati, la risposta lineare ad una perturbazione esterna, etc.. La natura limitata, o se si vuole statistica, di tali informazioni non deve sorprendere: un approccio che miri alla conoscenza della funzione d'onda del sistema, contenente tutte le possibili informazioni su di esso, è infatti privo di significato quando N è dell'ordine del numero di Avogadro.

Nel seguito si mostreranno, dopo averne dato la definizione, alcune delle proprietà delle funzioni di Green a cui verrà fatto esplicito riferimento nel resto del lavoro. Nel far ciò ci si atterrà piuttosto fedelmente al lavoro di Zubarev del 1960 (1).

Il paragrafo 1 è dedicato alle definizioni; nel paragrafo 2 viene mostrata la tecnica di soluzione mediante l'equazione del moto e nel paragrafo 4 il collegamento esistente tra funzioni di Green e funzioni di correlazione dipendenti dal tempo. L'importanza di quest'ul-

time è sottolineata nel paragrafo 3. Nel paragrafo 5 a titolo di esempio viene mostrata una semplice applicazione ai gas perfetti.

In tutto il capitolo si porrà $\hbar=1$.

1-1 FUNZIONI DI GREEN CAUSALI, RITARDATE ED AVANZATE

Sia nella meccanica statistica che nella teoria quantistica dei campi esistono differenti tipi di funzioni di Green che pur essendo strettamente correlate tra loro di volta in volta rispondono meglio alle esigenze del particolare problema in esame.

Dati due generici operatori A e B, si definiscono, ad esempio nella classe delle funzioni di Green a doppia dipendenza temporale, le funzioni di Green causali

$$G_c(t, t') \equiv \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_c = -i \langle TA(t)B(t') \rangle \quad (1.1)$$

quelle ritardate

$$G_r(t, t') \equiv \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_r = -i \theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle_\eta \quad (1.2)$$

e quelle avanzate

$$G_a(t, t') \equiv \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_a = i \theta(t'-t) \langle [A(t), B(t')] \rangle_\eta \quad (1.3)$$

Qui T indica l'operatore di ordinamento cronologico che dispone gli operatori da sinistra a destra in ordine decrescente di tempi: $TA(t)B(t') = \Theta(t-t')A(t)B(t') + \eta \Theta(t'-t)B(t')A(t)$ dove Θ è la funzione di Heaviside

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad \text{ed } \eta = \pm 1$$

Il simbolo $[A, B]_{\eta}$ significa $AB - \eta BA$ cioè indica il commutatore per $\eta = +1$ e l'anticommutatore per $\eta = -1$. Normalmente le medie statistiche che compaiono nelle definizioni (1.1-3), $\langle \dots \rangle = \text{Tr}(\rho \dots)$, sono fatte su un insieme gran canonico per il quale l'operatore statistico si scrive $\rho = 1/Z \exp(-\beta K)$ con $Z = \text{Tr}(\exp(-\beta K))$ e $K = H - \mu N$ (al solito H è l'hamiltoniana del sistema, N l'operatore numero totale di particelle, μ il potenziale chimico). Di conseguenza $A(t)$ e $B(t')$ sono le rappresentazioni di Heisenberg modificate degli operatori A e B : $A(t) = \exp(iKt) A \exp(-iKt)$ (per $[N, H] = 0$ l'operatore N può essere sostituito dal numero totale di particelle così che $A(t) = \exp(iHt) A \exp(-iHt)$). Per quanto riguarda il valore di η va detto che esso è scelto in base a motivi di convenienza; usualmente si sceglie il segno positivo se A e B sono operatori bosonici, quello negativo se essi sono operatori fermionici. Molto spesso pe

rò A e B non sono né operatori di Fermi né di Bose ma prodotti di quest'ultimi e soddisfano relazioni di commutazione più complicate che rendono di volta in volta più conveniente l'uso dell'uno o dell'altro segno di η .

Per mostrare la connessione fra i tre differenti tipi di funzioni di Green è comodo riscriverle estesamente nel seguente modo:

$$G_c(t, t') = -i\theta(t-t') \langle A(t)B(t') \rangle - i\eta \theta(t'-t) B(t')A(t)$$

$$G_r(t, t') = -i\theta(t-t') \langle A(t)B(t') \rangle + i\eta \theta(t-t') B(t')A(t)$$

$$G_a(t, t') = i\theta(t'-t) \langle A(t)B(t') \rangle - i\eta \theta(t'-t) B(t')A(t)$$

da cui per $t > t'$

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_r = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_c + i\eta \langle B(t')A(t) \rangle$$

e per $t < t'$

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_a = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_c + i \langle A(t)B(t') \rangle$$

inoltre per ogni t $\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_r = \eta \langle\langle B(t'); A(t) \rangle\rangle_a$.

Si noti come tutte e tre le funzioni di Green risultano non definite quando gli argomenti temporali sono identici a causa del fattore discontinuo $\theta(t-t')$. È interessante osservare anche che, per H indipendente dal tempo, la dipendenza temporale avviene solo attraverso $t-t'$. Ad esempio per la funzione di Green causale si ha:

$$G_c(t, t') = -i\theta(t-t') \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta K} e^{iKt} A e^{-iKt} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & \left. e^{iKt'} B e^{-iKt'} \right\} - i\eta \theta(t'-t) \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta K} e^{iKt'} B \right. \\
 & \left. e^{-iKt} e^{iKt} A e^{-iKt} \right\} = -i\theta(t-t') \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{K[i(t-t')-\beta]} \right. \\
 & \left. A e^{iK(t-t')} B \right\} - i\eta \theta(t'-t) \text{Tr} \left\{ e^{K[i(t'-t)-\beta]} B \right. \\
 & \left. e^{iK(t'-t)} A \right\} = G_c(t-t')
 \end{aligned}$$

avendo usato la proprietà di commutazione degli operatori sotto il segno di traccia. Nello stesso modo si può verificare che $G_r(t, t') = G_r(t-t')$ e $G_a(t, t') = G_a(t-t')$.

Le funzioni di Green qui definite sono più generali di quelle usate nella teoria quantistica dei campi in quanto le medie vanno eseguite su un insieme gran canonico anzichè sul solo stato fondamentale (il vuoto). E' chiaro che, quando la temperatura tende a zero e l'operatore statistico vale 1 per lo stato ad energia più bassa e 0 per tutti gli altri, il simbolo $\langle \dots \rangle$ significa $\langle g | \dots | g \rangle$, cioè valore medio nello stato fondamentale e le funzioni di Green della meccanica statistica coincidono con quelle della teoria dei campi.

L'uso dell'insieme gran canonico non è casuale; è conveniente infatti lavorare senza restrizione sul numero to

tale di particelle del sistema così che i numeri di occupazione degli stati di particella singola sono tra loro indipendenti.

Oltre alle funzioni di Green con doppia dipendenza temporale possono essere introdotte funzioni di Green causali a dipendenza spazio-temporale multipla

$$G_C(x_1, x_2, \dots, x_n, x'_1, x'_2, \dots, x'_n) \equiv$$

$$\equiv i^n \langle T \psi(x_1) \psi(x_2) \dots \psi(x_n) \psi^\dagger(x'_1) \psi^\dagger(x'_2) \dots \psi^\dagger(x'_n) \rangle$$

dove x sta per \underline{x}, t e $\psi(x)$ è l'operatore di campo in rappresentazione di Heisenberg: $\psi(x) = \sum_n a_n(t) \varphi_n(\underline{x})$ con $\{\varphi_n\}$ insieme ortonormale completo di stati di particella singola ed a_n operatore di distruzione nello stato n . Funzioni di Green di questo tipo sono molto frequenti nella teoria quantistica dei campi; tuttavia nella meccanica statistica, in generale, e per gli scopi che riguardano il presente studio sono più utili le funzioni a doppia dipendenza temporale ed in particolare quelle ritardate o avanzate. Il motivo di questa utilità risiede, come si mostrerà, nel fatto che tali funzioni contengono informazioni sufficientemente complete circa le proprietà di sistemi di molte particelle interagenti

pur possedendo contemporaneamente delle rappresentazioni spettrali che ne facilitano grandemente la determinazione esatta o la valutazione con tecniche approssimate.

1-2 EQUAZIONE DEL MOTO PER LE FUNZIONI DI GREEN

Si otterrà ora un insieme di equazioni che in linea di principio permettono di determinare le funzioni di Green a doppia dipendenza temporale. Derivando rispetto al parametro t l'equazione di definizione della generica funzione $\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle$ si ottiene:

$$\frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = -i \frac{d\theta(t-t')}{dt} \langle [A(t), B(t')] \rangle_{\eta} + \langle\langle \frac{dA(t)}{dt}; B(t') \rangle\rangle \quad (1.4)$$

avendo sfruttato la relazione $d\theta(t'-t)/dt = -d\theta(t-t')/dt$.

Facendo ora uso della rappresentazione della θ mediante la delta di Dirac, $\theta(s) = \int_{-\infty}^s \delta(s') ds'$,

e dell'equazione del moto soddisfatta dall'operatore

$A(t)$ nella rappresentazione di Heisenberg generalizzata,

si da $A(t)/dt = A(t)K - KA(t)$, si ricava

$$i \hbar \frac{d}{dt} \ll A(t); B(t') \gg = \delta(t-t') \ll [A(t), B(t')]_{\eta} \gg + \ll [A(t), K]; B(t') \gg \quad (1.5)$$

Si noti come il fattore $\delta(t-t')$ permetta di valutare $\ll [A(t), B(t')]_{\eta} \gg$ a tempi uguali semplificando così l'esecuzione di tale calcolo. La funzione di Green di partenza $\ll A(t); B(t') \gg$ risulta espressa in termini di una nuova funzione di Green a doppia dipendenza temporale $\ll [A(t), K]; B(t') \gg$ che generalmente è di ordine più alto della prima nel senso che l'operatore $[A(t), K]$ è formato dal prodotto di un numero maggiore di operatori di creazione e distruzione rispetto ad $A(t)$. Per la nuova funzione di Green così trovata può essere poi scritta una nuova equazione del moto che viene a dipendere da una ulteriore funzione di Green del tipo $\ll [[A(t), K], K]; B(t') \gg$. Iterando il procedimento si ottiene in generale un insieme infinito di equazioni differenziali. Se tale insieme non si chiude automaticamente, salvo casi particolari, una soluzione esatta non esiste. I casi di chiusura automatica sono poi sostanzialmente limitati al caso in cui K è bilineare negli operatori A e B (ad esempio

per particelle libere $\ll [a_k(t), K]; a_{k'}(t') \gg$ è direttamente esprimibile in funzione di $\ll a_k(t); a_{k'}(t') \gg$. Il più delle volte è necessario perciò ricorrere a qualche approssimazione che disaccoppi la catena e porti ad un insieme finito di equazioni che sia risolvibile.

L'imposizione delle condizioni al contorno diventa molto più semplice se si passa in trasformata di Fourier allorché l'equazione del moto, differenziale per la $G(t-t')$, risulta algebrica per la $G(\omega)$ (le condizioni al contorno sono ora espresse come condizioni di esistenza della trasformata di Fourier). Ciò non porta a nessuna limitazione tanto più che, come si vedrà in seguito, quello che interessa valutare è proprio la trasformata di Fourier delle funzioni di Green. Posto allora

$$G(t-t') \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \ll A; B \gg_{\omega} e^{-i\omega(t-t')} d\omega$$

ed usando per la delta la rappresentazione integrale

$$\delta(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega(t-t')} d\omega$$

dalla (1.5) si ottiene per le componenti monocromatiche

$$i\omega \ll A; B \gg_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{\eta} \rangle + \ll [A, K]; B \gg_{\omega} \quad (1.6)$$

ovvero nel caso $T=0$ in cui K si riduce ad H

$$\omega \ll A; B \gg_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle g | [A, B]_{\eta} | g \rangle + \ll [A, H]; B \gg_{\omega} \quad (1.7)$$

La valutazione esplicita dei termini nelle (1.6-7) è ri dotta ad una esecuzione di commutatori.

Quanto riportato nel presente paragrafo non rappresenta l'unico approccio al problema della determinazione delle funzioni di Green. Alternativamente si possono ottenere altri sistemi di equazioni, come quelli di Schwinger ad esempio (2), in cui vengono generate funzioni di Green a dipendenza temporale multipla. Tuttavia nella presente esposizione si farà esclusivamente riferimento alle equazioni (1.6-7).

1-3 FUNZIONI DI CORRELAZIONE DIPENDENTI DAL TEMPO

Prima di continuare a mostrare le proprietà delle funzioni di Green è opportuno fare una breve digressione sull'utilità del concetto di funzione di correlazione dipendente dal tempo.

Assegnati due generici operatori A e B , la corrispondente funzione di correlazione temporale è definita da $\langle A(t)B(t') \rangle = \text{Tr}(\rho A(t)B(t'))$. Il significato di tale correlazione temporale dipende di volta in volta dalla natura degli operatori A e B . Ad esempio, facendo riferimento all'operatore di campo $\psi(\underline{x}, t)$ e al suo coniugato hermitiano $\psi^\dagger(\underline{x}, t)$, che possono essere considerati rispettivamente come distruttori o creatori di una particella (3), $\langle \psi^\dagger(\underline{x}, t) \psi(\underline{x}', t') \rangle$ correla la probabilità di distruggere una particella in \underline{x}' all'istante t' e di crearla in \underline{x} all'istante t , cioè fornisce una misura della probabilità che la particella si propaghi da \underline{x}' a \underline{x} nell'intervallo di tempo $t-t'$.

Oltre a questa importanza "intrinseca" di correlazione degli eventi indotti dagli operatori che in essa figurano, una funzione di correlazione ha anche una importanza "estrinseca", la capacità cioè, se opportunamente manipolata, di esprimere altre quantità di interesse fisico. A parte il risultato per cui il limite $t' \rightarrow t$ permette di ricavare la correlazione statica, ovvero la media dell'operatore AB , è opportuno fare altri esempi. Innanzitutto è interessante mostrare che la funzione $\langle \psi^\dagger(\underline{x}, t) \psi(\underline{x}', t') \rangle$ permette di ricavare il valore me

dio di qualsiasi operatore di particella singola (4).

La forma di un tale operatore in seconda quantizzazione è infatti del tipo $J = \int d\underline{x} \psi^\dagger(\underline{x}) j(\underline{x}) \psi(\underline{x})$

dove $j(\underline{x})$ è il corrispondente operatore in prima quantizzazione; si ha allora

$$\begin{aligned} \langle J \rangle &= \text{Tr} \{ \rho J \} = \int d\underline{x} \lim_{\underline{x}' \rightarrow \underline{x}} j(\underline{x}) \text{Tr} \{ \rho \psi^\dagger(\underline{x}) \psi(\underline{x}') \} = \\ &= \int d\underline{x} \lim_{\underline{x}' \rightarrow \underline{x}} \lim_{t' \rightarrow t} j(\underline{x}) \langle \psi^\dagger(\underline{x}, t) \psi(\underline{x}', t') \rangle . \end{aligned}$$

Molto importante è anche la possibilità di connettere

la funzione di correlazione dell'operatore densità,

$\langle \rho(\underline{x}', 0) \rho(\underline{x}, t) \rangle$, alla sezione d'urto doppia differenziale per scattering anelastico di particelle o fotoni,

come è stato mostrato da Van Hove (5). Senza riportare

il calcolo, del resto molto semplice (si veda ad esempio

(3) o direttamente (5)), in prima approssimazione

di Born si ottiene $d^2\sigma/d\Omega dE = A_{\bar{q}} S(\bar{q}, \omega)$

con $A_{\bar{q}} = \frac{\kappa'}{\kappa} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^2 |V_{\bar{q}}|^2$, dove $V_{\bar{q}} = \int d\underline{x} e^{i\bar{q} \cdot \underline{x}} V(\underline{x})$

è la trasformata di Fourier del potenziale di interazione,

$\underline{q} = \underline{k} - \underline{k}'$ è il momento trasferito ed $S(\bar{q}, \omega) =$

$$= \frac{1}{2\pi} \int d\underline{x} d\underline{x}' dt e^{i\bar{q} \cdot (\underline{x} - \underline{x}') - i\omega t} \langle \rho(\underline{x}', 0) \rho(\underline{x}, t) \rangle$$

la trasformata di Fourier spazio-temporale della funzio

ne di correlazione temporale dell'operatore densità del sistema diffondente: $\rho(\underline{x}, t) = \sum_i \delta(\underline{x} - \underline{x}_i(t))$

Questi e i moltissimi altri esempi che potrebbero essere portati in ogni settore della fisica dovrebbero giustificare l'affermazione che un qualsiasi tipo di problema è sostanzialmente riconducibile allo studio di opportune funzioni di correlazione temporale. La possibilità che si ha di esprimere facilmente tali correlazioni mediante le funzioni di Green fa di quest'ultime una tecnica di straordinaria versatilità ed efficacia.

1-4 COLLEGAMENTO TRA LE FUNZIONI DI CORRELAZIONE E LE FUNZIONI DI GREEN

Nel paragrafo precedente si è sottolineata l'importanza della valutazione delle funzioni di correlazione temporale fra due operatori:

$$F_{AB}(t, t') = \langle A(t)B(t') \rangle \quad F_{BA}(t, t') = \langle B(t')A(t) \rangle \quad (1.8)$$

In generale la dipendenza da t e t' è effettiva; se però il sistema, come si supporrà nel seguito, è all'equi

librio statistico con ρ , ad esempio, operatore di distribuzione gran canonica, non c'è più dipendenza dall'origine dei tempi

$$\begin{aligned}
 F_{AB}(t, t') &= \\
 &= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta K} e^{iKt} A e^{-iKt} e^{iKt'} B e^{-iKt'} \right\} = \\
 &= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{K[i(t-t')-\beta]} A e^{-iK(t-t')} B \right\} = F_{AB}(t-t') \quad (1.9)
 \end{aligned}$$

A differenza delle funzioni di Green le funzioni di correlazione sono perfettamente definite a tempi uguali:

$F_{AB}(t, t) = F_{AB}(0) = \langle A(0)B(0) \rangle$. Esse in questo caso forniscono il valore medio del prodotto dei due operatori A e B e permettono così di valutare i valori di aspettazione delle osservabili.

Si può pensare di determinare le funzioni di correlazione scrivendo per esse una equazione del moto analoga a quella delle funzioni di Green:

$$i \frac{d}{dt} F_{AB} = \langle [A(t), K] B(t') \rangle \quad (1.10)$$

Al solito però l'integrazione diretta della (1.10) comporta oltre alla conoscenza delle funzioni di correlazione a secondo membro anche l'aggiunta delle condizioni al contorno. Tutto questo può evitarsi esprimendo $F_{AB}(t, t')$ e $F_{BA}(t, t')$ in termini delle loro trasforma-

te di Fourier che sono semplicemente collegate alle trasformate di Fourier delle corrispondenti funzioni di Green ritardate o avanzate e riducendo in definitiva il problema alla valutazione di $\langle\langle A;B \rangle\rangle_{\omega}$ tramite la (1.6). A tal fine è opportuno ottenere la rappresentazione spettrale delle funzioni di correlazione. La traccia che compare nella definizione di F_{AB} e F_{BA} è convenientemente valutata nella rappresentazione energia. Siano E_n ed $|n\rangle$ autovalori ed autovettori di $K = H - \mu N$: $K|n\rangle = E_n|n\rangle$; utilizzando la completezza del sistema $\{|n\rangle\}$ si può scrivere

$$\begin{aligned} \langle B(t') A(t) \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | e^{-\beta K} B(t') A(t) | n \rangle = \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \langle n | B(t') | m \rangle \langle m | A(t) | n \rangle = \frac{1}{Z} . \end{aligned}$$

$$\sum_{nm} e^{-\beta E_n} e^{-i(E_n - E_m)(t-t')} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle \quad (1.11)$$

e analogamente

$$\langle A(t) B(t') \rangle = \frac{1}{Z} .$$

$$\sum_{nm} e^{-\beta E_n} e^{-i(E_m - E_n)(t-t')} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle \quad (1.12)$$

Le trasformate di Fourier rispetto a $t-t'$ diventano

$$F_{BA}(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F_{BA}(t-t') e^{i\omega(t-t')} d(t-t') =$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle \delta(\omega - E_n + E_m) \quad (1.13)$$

$$F_{AB}(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle \delta(\omega - E_m + E_n) \quad (1.14)$$

Se nella (1.14) si scambiano tra loro gli indici n ed m , essendo $\exp(-\beta E_m) \delta(\omega - E_n + E_m) = \exp(\beta(\omega - E_n)) \delta(\omega - E_n + E_m)$, si ha la cosiddetta relazione del bilancio detta-

$$\text{gliato: } F_{BA}(\omega) = \exp(-\beta\omega) F_{AB}(\omega) \quad (1.15)$$

La relazione tra funzioni di correlazione e funzioni di Green si scrive immediatamente per le componenti temporali:

$$G_r(t-t') = -i \theta(t-t') [F_{AB}(t-t') - \eta F_{BA}(t-t')] \quad (1.16)$$

$$G_a(t-t') = i \theta(t'-t) [F_{AB}(t-t') - \eta F_{BA}(t-t')] \quad (1.17)$$

E' più utile però passare alle trasformate di Fourier; facendo uso della rappresentazione integrale della θ

$$\theta(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\omega''t}}{\omega'' - i\epsilon} d\omega'' \quad \text{si ha}$$

$$G_r(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_r(t) e^{i\omega t} dt = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{-i}{2\pi}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega' t} [F_{AB}(\omega') - \eta F_{BA}(\omega')] \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'' \frac{e^{i\omega'' t}}{\omega'' - i\epsilon}$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} -\frac{1}{2\pi} \iint d\omega' d\omega'' \frac{F_{AB}(\omega')}{\omega'' - i\varepsilon} \left(1 - \eta e^{-\beta\omega'}\right) \delta(\omega - \omega' + \omega'') \\
&= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{F_{AB}(\omega')}{\omega' - (\omega + i\varepsilon)} \left(1 - \eta e^{-\beta\omega'}\right) \quad (1.18)
\end{aligned}$$

Si noti che pensando ω come variabile complessa allorché $\text{Im}\omega$ è positivo la $G_r(\omega)$ è analitica; posto infatti $\omega = \omega' + i\omega''$, essendo $G_r(t) \propto \Theta(t)$, risulta

$$G_r(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} G_r(t) e^{i\omega't} e^{-\omega''t} dt \quad (1.19)$$

La presenza del fattore $e^{-\omega''t}$ per $\omega'' > 0$ rende l'integrale (1.19) e le sue derivate rispetto ad ω convergenti sotto assunzioni abbastanza generali per $G_r(t)$ (precisamente occorre che $G_r(t)$ sia una funzione generalizzata nel senso di Sobolev-Schwartz (6)). Usando queste proprietà la (1.18) può essere riscritta nella forma:

$$G_r(\omega + i\varepsilon) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{F_{AB}(\omega')}{\omega' - (\omega + i\varepsilon)} \left(1 - \eta e^{-\beta\omega'}\right) \quad (1.20)$$

da cui sfruttando l'identità simbolica

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \mp \pi \delta(x)$$

si ottiene

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} G_r(\omega + i\varepsilon) = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' F_{AB}(\omega')$$

$$\cdot (1 - \eta e^{-\beta \omega'}) \delta(\omega' - \omega) = -\frac{1}{2} (1 - \eta e^{-\beta \omega}) F_{AB}(\omega)$$

che rappresenta la relazione cercata tra funzioni di Green e funzioni di correlazione:

$$F_{AB}(\omega) = -2 n(\omega) \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im } G_n(\omega + i\epsilon) \quad (1.21)$$

$$\text{con } n(\omega) = (1 - \eta e^{-\beta \omega})^{-1} \quad (1.22)$$

Usando la funzione di Green anticipata che è analitica nel semipiano complesso inferiore si ottiene

$$F_{AB}(\omega) = -2 n(\omega) \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im } G_a(\omega - i\epsilon) \quad (1.23)$$

Si noti che nel caso di temperatura nulla, cioè per β divergente, $n(\omega)$ diventa uguale ad 1 e la (1.21) si scrive

$$\langle A B \rangle_\omega = -2 \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \langle\langle A ; B \rangle\rangle_{\omega + i\epsilon}^{\text{rit.}} \quad (1.24)$$

1-5 GAS IDEALE

L'esempio più semplice di sistema quantistico che permetta di illustrare la tecnica esposta nei paragrafi precedenti è quello del gas ideale di fermioni ($\eta = -1$) o bosoni ($\eta = +1$). Un sistema di particelle non interagenti nella rappresentazione dei numeri di occupazione è descritto dall'hamiltoniana $H = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}$ con $\mathbf{k} = (\underline{k}, s)$ dove \underline{k} è il vettore d'onda ed s lo spin. Volendo calcolare la popolazione media $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ nello stato \mathbf{k} all'equilibrio termodinamico a temperatura T si può procedere come segue (a rigore le particelle non possono essere completamente non interagenti perché altrimenti non ci sarebbe equilibrio termico: come d'uso si supporrà l'esistenza di una interazione infinitesima). Essendo per definizione $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \rangle =$

$$= \langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t) a_{\mathbf{k}}(t) \rangle = \lim_{t' \rightarrow t^-} \langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t) a_{\mathbf{k}}(t') \rangle$$

occorre in sostanza valutare la funzione di correlazione $\langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t) a_{\mathbf{k}}(t') \rangle$ ovvero la sua trasformata di Fourier

$$\langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t) a_{\mathbf{k}}(t') \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \rangle_{\omega} e^{-i\omega(t-t')} d\omega$$

Usando l'equazione (1.21) si ha:

$$\langle a_{\kappa}^+ a_{\kappa} \rangle_{\omega} = -2 \eta(\omega) \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \ll a_{\kappa}^+ ; a_{\kappa} \gg_{\omega+i\varepsilon}$$

In definitiva il problema è ricondotto al calcolo della trasformata di Fourier della funzione di Green ritardata $\ll a_{\kappa}^+(t) ; a_{\kappa}(t) \gg$. Usando l'identità $[A, BC] = ABC - BCA = ABC - BAC + BAC - BCA = [A, B]C - B[C, A] = \{A, B\}C - B\{C, A\}$ risulta

$$\begin{aligned} [a_{\kappa}^+, K] &= [a_{\kappa}^+, H - \mu N] = \sum_{\kappa'} (E_{\kappa'} - \mu) [a_{\kappa}^+, a_{\kappa'}^+ a_{\kappa'}] = \\ &= - \sum_{\kappa'} (E_{\kappa'} - \mu) a_{\kappa'}^+ \delta_{\kappa\kappa'} = - (E_{\kappa} - \mu) a_{\kappa}^+ \end{aligned}$$

mentre $\langle [a_{\kappa}^+, a_{\kappa}]_{\eta} \rangle = -\eta$ per cui la (1.6) si scrive

$$\omega \ll a_{\kappa}^+ ; a_{\kappa} \gg_{\omega} = -\frac{1}{2\pi} \eta - (E_{\kappa} - \mu) \ll a_{\kappa}^+ ; a_{\kappa} \gg_{\omega}$$

Come si vede non c'è processo iterativo e la soluzione della funzione di Green è immediata

$$\ll a_{\kappa}^+ ; a_{\kappa} \gg_{\omega} = -(\eta/2\pi) \frac{1}{\omega + E_{\kappa} - \mu}$$

Si noti come, nel caso di fermioni, i poli di questa funzione siano le energie, cambiate di segno, degli stati k misurate dal livello di Fermi ($E_F \equiv \mu$). Ricordando che nella (1.21) il limite $\varepsilon \rightarrow 0^+$ va preso alla fine del calcolo una volta eseguita l'integrazione su ω , è possibile scrivere simbolicamente:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \langle a_k^+ ; a_k \rangle_{\omega + i\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\eta}{2\pi} \frac{\varepsilon}{(\omega + E_k - \mu)^2 + \varepsilon^2} =$$

$$= \frac{1}{2} \eta \delta(\omega + E_k - \mu)$$

Di qui $\langle a_k^+(t) a_k(t') \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} -\eta (1 - \eta e^{-\beta\omega})^{-1} e^{-i\omega(t-t')}$

$$\cdot \delta(\omega + E_k - \mu) d\omega = \left[-\eta + e^{\beta(E_k - \mu)} \right]^{-1} e^{(E_k - \mu)(t-t')}$$

cioè $\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} - \eta}$

che rappresenta un risultato ben noto.

CAPITOLO DUE

PROCESSI AUGER

La tecnica delle funzioni di Green esposta nel capitolo precedente può essere usata per ottenere un particolare tipo di funzione di correlazione che trova un esempio di applicazione nel calcolo dello spettro Auger dei solidi metallici (capitoli 3 e 4). Prima di procedere su questa strada si vuole dare una visione panoramica dei processi Auger seguendo la monografia di Chatterji (7) ed alcuni degli articoli di rivista apparsi sull'argomento (8-9). Dopo aver descritto brevemente le caratteristiche della spettroscopia elettronica Auger (paragrafo 2) si farà, nel paragrafo 3, un particolare riferimento alle transizioni CVV dei metalli. Nel paragrafo 4 viene ricavata una espressione alquanto generale

per il rate Auger a partire dalla regola d'oro di Fermi. Come nel capitolo precedente, l'ultimo paragrafo, dedicato ad un gas ideale di elettroni, ha scopo riepilogativo ed esemplificativo.

Le unità usate sono tali che $\hbar=1$.

2-1 MECCANISMO DEI PROCESSI AUGER: CLASSIFICAZIONE

Quando un atomo neutro, libero o facente parte di una struttura complessa, viene ionizzato in una shell interna C, il sistema consistente dell'atomo ionizzato e dell'elettrone espulso, a riposo a distanza infinita, è caratterizzato da una energia positiva $-E_C$ dipendente dalla profondità della shell C. Tale sistema tende a rilassarsi attraverso due processi:

- 1) la buca in C viene occupata da un elettrone di una shell più esterna X e l'eccesso di energia appare come radiazione di frequenza $h\nu = E_X - E_C$
- 2) alternativamente (figura 2.1) la buca in C viene occupata dall'elettrone proveniente da X ma l'energia

in eccesso viene impartita ad un altro elettrone di una shell X' che viene espulso con energia cinetica $E = -E_C + E_X + E_{X'}$, lasciando l'atomo nel suo stato finale doppiamente ionizzato.

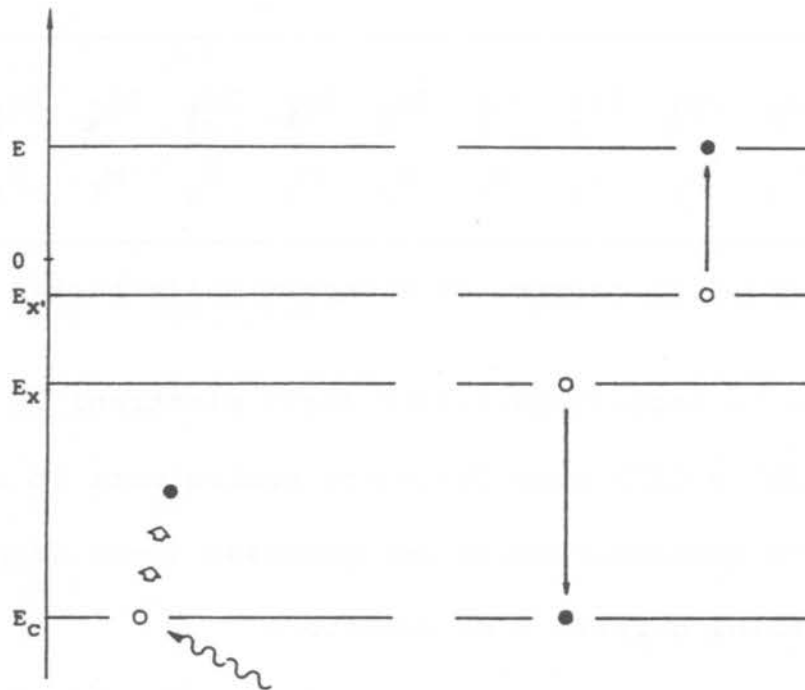


figura 2.1: schema del processo Auger

Questa seconda alternativa, cioè il processo di riorganizzazione senza emissione di radiazione, è chiamato effetto Auger. Più propriamente la transizione viene classificata come $CX X'$ dove C, X ed X' sono i cosiddetti termini di Roentgen che indicano lo stato della buca corrispondente come mostrato nella tabella appresso riportata (la classificazione degli stati delle buche che nor-

malmente viene fatta negli schemi di accoppiamento L-S o j-j non sempre è soddisfacente e a volte è necessario ricorrere ad uno schema di accoppiamento intermedio più complicato).

$1s_{\frac{1}{2}}$	$2s_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{3}{2}}$	$3s_{\frac{1}{2}}$	$3p_{\frac{1}{2}}$	$3p_{\frac{3}{2}}$	$3d_{\frac{3}{2}}$	$3d_{\frac{5}{2}}$	$4s_{\frac{1}{2}}$
K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	N_1

tabella 2.1: termini di Roengten delle buche

A causa della indistinguibilità degli elettroni le transizioni CXX' e $CX'X$ sono del tutto equivalenti in una descrizione quantomeccanica del processo (esse danno luogo ai termini diretto e di scambio).

Per quanto riguarda il meccanismo effettivo del rilassamento Auger si potrebbe pensare che esso sia una sorta di effetto fotoelettrico interno in cui un fotone reale, emesso come nel processo 1), crei la coppia buco X' , elettrone Auger, annichilandosi. Le cose non stanno così. Per convincersene non occorre rifarsi a tutti i lavori teorici apparsi sull'argomento ma è sufficiente considerare l'esistenza, sperimentalmente accertata, di transizioni Auger KL_1L_2 : la transizione elettronica $L_1 \rightarrow K$ non può creare un fotone reale essendo ciò proibito

to dalla regola di selezione per radiazione di dipolo $\Delta l = \pm 1$. Il sistema si rilassa per interazione elettromagnetica, ovvero, nel linguaggio della seconda quantizzazione, attraverso uno scambio di fotoni virtuali.

2-2 SPETTROSCOPIA ELETTRONICA AUGER

L'effetto Auger è uno di quegli argomenti della fisica che non interessa solamente la scienza pura ma anche la tecnologia. Questo processo infatti, oltre a costituire un ottimo banco di prova per le teorie atomiche e quelle che tentano di spiegare il comportamento della materia nel suo stato condensato, è diventato una tecnica, di impiego sempre più vasto, per l'investigazione chimico-fisica delle superfici solide. Perciò, nonostante il presente studio si allinei tra quelli che mettono l'accento sugli aspetti teorici, sembra opportuno ricordare l'aspetto pratico e riportare qualche informazione sulla spettroscopia elettronica Auger (AES). Proposta come tecnica di analisi chimica di superficie

fin dal 1953 da Lander (10), solo negli ultimi 15 anni, sulla scia dello sviluppo dei circuiti elettronici integrati, AES ha trovato una sua precisa collocazione. Molto sinteticamente AES consiste nell'inviare su un solido un fascio di elettroni o raggi X in grado di creare buche di core nel campione, e, conseguentemente, di raccogliere gli elettroni secondari emessi. L'andamento del numero di elettroni raccolti al secondo, $N(E)$, in funzione della loro energia cinetica costituisce lo spettro Auger (che si sovrappone allo spettro fotoelettrico nel caso di eccitazione mediante raggi X). La figura 2.2 mostra le caratteristiche salienti di un tale spettro. Il picco contrassegnato con I è formato dagli elettroni del fascio primario, ad energia E_p , che subiscono

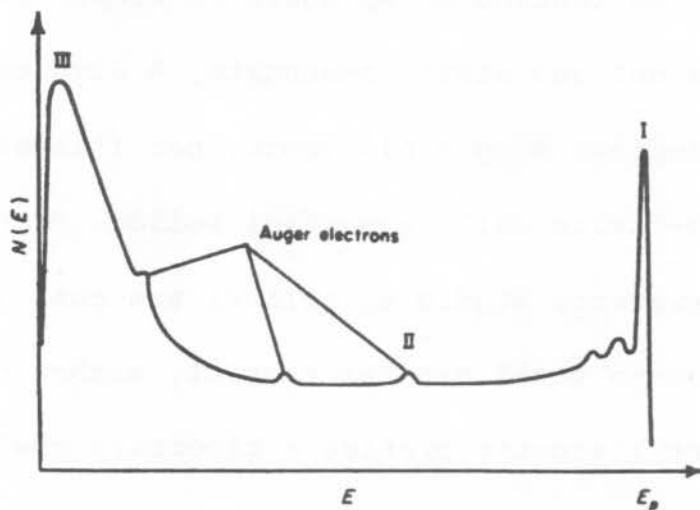


figura 2.2: esempio di spettro Auger

scattering elastico; le appendici sulla sinistra ad energia più bassa costituiscono il cosiddetto "energy loss" corrispondente agli elettroni primari che perdono energia a spese di eccitazioni collettive del solido (tipicamente plasmoni). Ai picchi Auger (II) è sovrainposto un fondo dovuto agli elettroni che prima di uscire dal solido subiscono urti e provocano ulteriori ionizzazioni perdendo energia. Il fondo non è costante ma dà luogo ad un picco (III) nella regione delle piccole energie causato dalla moltiplicazione a valanga degli elettroni di ionizzazione. Tale picco tende a zero ad $E=0$ per la presenza del potenziale di estrazione che blocca l'uscita agli elettroni di energia più bassa. La corrente dovuta al fondo è molto più grande della corrente dovuta ai picchi Auger tanto che questi sono appena distinguibili. Una migliore comprensione dello spettro, specie per quanto riguarda la misura della distanza tra i picchi e la possibilità di sottrarre il fondo, viene raggiunta, come mostrato in figura 2.3, riportando in funzione di E $dN(E)/dE$ anziché $N(E)$. Nonostante questa tecnica dell'uso degli spettri differenziali, del resto comune a quasi tutte le spettroscopie, la sottrazione del fondo rimane sempre molto arbitraria

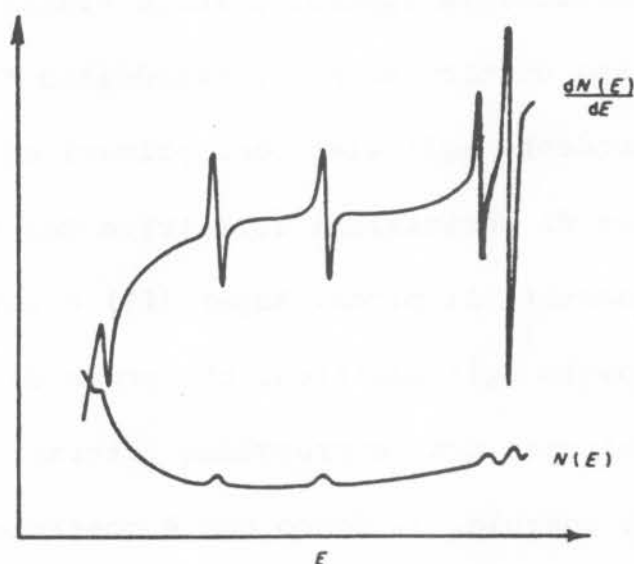


figura 2.3: lo stesso spettro di figura 2.2 in forma differenziale

non consentendo così, come si vedrà più dettagliatamente in seguito, una sicura interpretazione dei risultati sperimentali specie per quanto riguarda il profilo dello spettro (line shape).

Dopo queste note di carattere generale è opportuno mostrare che AES è essenzialmente una spettroscopia di superficie. Gli elettroni hanno nella materia condensata una vita media molto breve o, se si preferisce, un libero cammino medio molto piccolo (dell'ordine di poche decine di Å). Di conseguenza gli elettroni Auger provenienti dalla diseccitazione di atomi ionizzati posti al

l'interno del campione non riescono ad uscire dal solido ed essere rivelati; vi riescono solo quelli provenienti dai primi pochi strati atomici. Quello che si registra contiene dunque informazioni sullo stato della superficie. Queste informazioni sono in primo luogo di natura chimica cioè permettono di conoscere la composizione della superficie. Ciò grazie al fatto che ogni singolo elemento possiede uno spettro Auger che può essere classificato in base alla posizione dei picchi, alla loro forma e alla intensità relativa. Tanto per mettere in evidenza visivamente la grande sensibilità di AES all'ambiente chimico in cui un particolare elemento si tro

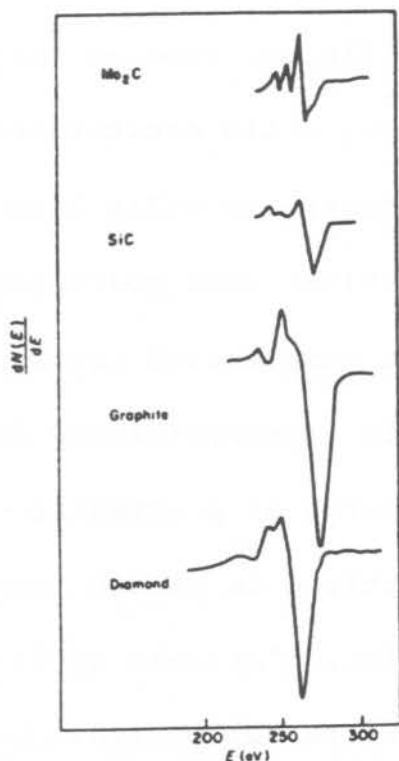


figura 2.4: spettri Auger KLL del carbonio da varie sostanze.

va, in figura 2.4 si riportano gli spettri differenziali del carbonio negli stati di diamante e grafite e nei composti carburo di silicio e di molibdeno. Va notato che la composizione chimica di una superficie è una questione assai delicata a causa della estrema facilità del verificarsi di fenomeni di adsorbimento, ossidazione e contaminazione in generale. La moderna tecnologia del vuoto che permette di raggiungere pressioni dell'ordine di 10^{-10} Torr fornisce tuttavia la possibilità di effettuare misure per un tempo abbastanza prolungato mantenendo le superfici ragionevolmente incontaminate (con una pressione di 10^{-10} Torr occorrono alcune ore affinché uno strato monoatomico condensi su una superficie). Le informazioni di natura più propriamente fisica, come ad esempio la natura dei legami elettronici, delle eccitazioni collettive etc., sono contenute soprattutto nella line shape. Quest'ultimo tipo di informazioni sono molto più difficili da estrarre a causa della complessità teorica dei problemi in gioco e della dubbia interpretazione dei risultati sperimentali. Mentre si cerca di progredire la conoscenza teorica di tali aspetti, e in questo tentativo si allinea la presente analisi, l'attuale applicazione tecnologica di AES si concentra sullo studio

della composizione chimica di superfici di particolare interesse quali quelle dei microcircuiti integrati.

2-3 TRANSIZIONI AUGER NEI METALLI

Da quanto detto finora risulta evidente che le transizioni Auger di maggiore interesse sono quelle che avvengono nella materia condensata e questo sia per le loro applicazioni tecnologiche sia per la possibilità che esse si dimostrino un test per le teorie che studiano sistemi a molte particelle allo stesso modo in cui le transizioni Auger negli atomi liberi (gas) si sono dimostrate nel passato un ottimo test per la teoria atomica. Di particolare interesse sono poi i solidi metallici i quali posseggono oltre alle usuali transizioni fra livelli atomici anche delle transizioni che coinvolgono uno o due elettroni della o delle bande di valenza (processi CXX' , CXV , CVV , CV_1V_2). Si analizzeranno ora in dettaglio le transizioni CVV (core-valence-valence) alle quali è dedicato tutto il lavoro successivo. La prin

cipale caratteristica di un processo CVV rispetto ad una transizione atomica è l'allargamento dei picchi Auger, che vengono appunto distinti in picchi di tipo atomico e di valenza o con struttura a banda definita. La causa di questo allargamento risiede ovviamente nella larghezza della banda da cui gli elettroni fuoriescono. Indicando con E_i ed E_s i livelli energetici inferiore e superiore della banda di valenza e supponendo che il livello di core abbia larghezza nulla gli elettroni Auger possono uscire con una qualsiasi energia cinetica compresa tra il valore minimo $E_{\min} = 2E_i - E_c$ ed il valore massimo $E_{\max} = 2 \cdot E_s - E_c$. Il corrispondente picco Auger ha perciò una larghezza $E_{\max} - E_{\min} = 2(E_s - E_i)$ pari al doppio della larghezza di banda. Oltre al fenomeno dell'allargamento è abbastanza evidente che uno spettro CVV debba contenere informazioni sulla densità degli stati elettronici di valenza, $\rho(E)$, che dovrebbe pesare in qualche modo la probabilità che un elettrone fuoriesca da una regione della banda piuttosto che da un'altra. Qualora si trascurino gli effetti di correlazione pensando gli elettroni di valenza come un gas ideale di fermioni, lo spettro CVV è, a parte degli elementi di matrice, proporzionale alla autoconvoluzione della densità degli stati. Questa pro-

prietà può essere ricavata semplicemente con la tecnica delle funzioni di Green, come sarà mostrato nel paragrafo 2-5, ma può anche essere dedotta seguendo l'articolo originale di Lander del 1953 (10). IL processo venga visualizzato come segue. Facendo riferimento alla figura 2.5 si focalizzi l'attenzione su un particolare valore,

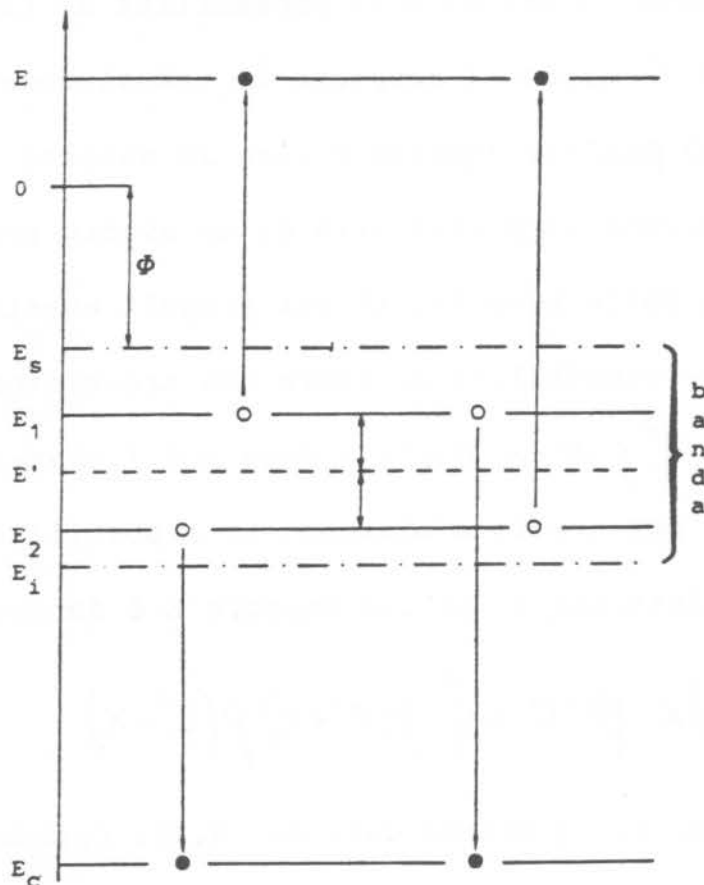


figura 2.5: transizione Auger CVV

E , dell'energia cinetica dell'elettrone Auger; sia E_c l'energia dello stato di core; a questa particolare tran

sizione contribuiscono tutti quegli elettroni della banda di valenza ad energia E_1 ed E_2 che soddisfano la legge di conservazione

$$E = -E_c + E_1 + E_2 \quad (2.1)$$

Posto $E' = (E + E_c)/2 = (E_1 + E_2)/2$ l'espressione (2.1) è soddisfatta per $E_1 = E' - X$ ed $E_2 = E' + X$ con

$$0 \leq X \leq \min(E' - E_i, E_s - E') \quad (2.2)$$

Per un assegnato valore di X la probabilità di trovare due elettroni in grado di compiere la transizione è data da $\rho(E'+X) \rho(E'-X)$ (questo è vero in assenza di correlazioni allorché la probabilità di un evento prodotto è il prodotto delle probabilità dei singoli eventi). La corrispondente probabilità di avere una transizione Auger è $|M(E', X)|^2 \rho(E'+X) \rho(E'-X)$ dove M è l'elemento di matrice Auger per questi elettroni. La probabilità totale di avere elettroni Auger con energia E è dunque:

$$P(E) = P(E') = \int dx |M(E', X)|^2 \rho(E'+X) \rho(E'-X) \quad (2.3)$$

con i limiti di integrazione dati da (2.2). Quando gli elementi di matrice dipendono poco dall'energia dell'elettrone Auger e dalla ampiezza di banda cosicché

$M(E', X) \approx M(E_c)$ si ottiene:

$$P(E') \propto \int dX \rho(E'+X) \rho(E'-X) = \rho * \rho \quad (2.4)$$

che è appunto la convoluzione della densità degli stati. Siccome gli elettroni prima di essere rivelati devono superare il potenziale di estrazione ϕ , il numero di elettroni Auger registrati in un intervallo unitario di tempo sarà:

$$N(E) = P(E) f(E') \quad (2.5)$$

dove $P(E)$ è la probabilità che un elettrone di energia E superi la barriera di altezza ϕ . Nel caso di transizioni CV_1V_2 si può pensare ad un'unica banda di valenza composta da più sottobande, ad esempio due di tipo s e p come nel silicio, così che $\rho(E) = \rho_s(E) + \rho_p(E)$; la convoluzione (2.4) è data allora dalla somma di tre contributi:

$$f(E') = f_{ss}(E') + f_{sp}(E') + f_{pp}(E') \quad (2.6)$$

Qui f_{ss} sta per una transizione in cui entrambi gli elettroni partecipanti hanno momento angolare $l=0$, f_{sp} per quella con un elettrone s ed uno p ed f_{pp} quella con due elettroni p .

2-4 RATE AUGER

Per procedere ad un confronto quantitativo tra ri-

sultati sperimentali e teorici occorre ricavare una espressione ragionevolmente corretta per $N(E)$, il numero di elettroni rivelati al secondo ad energia E , che d'ora in poi verrà indicato come rate Auger. Il calcolo di tale quantità andrebbe eseguito nell'ambito dell'elettrodinamica quantistica. Mentre però gli usuali calcoli in QED sono fatti usando una teoria di particella singola (formula di Møller per lo scattering e-e), nel caso delle transizioni Auger gli effetti di interazione fra le particelle possono non essere trascurabili. Senza avere la pretesa di sviluppare una teoria che incorpori contemporaneamente gli effetti di many-body e sia Lorentz covariante normalmente si trascura il primo aspetto utilizzando la formula di Møller con al più spinori di tipo Hartree-Fock (la più buona approssimazione di particella singola ad un problema a molti corpi) oppure si lavora in ambito non relativistico concentrando l'attenzione sulle interazioni fra le particelle. Essendo interessati alle transizioni Auger CVV nei metalli semplici e in quelli di transizione, per i quali numerosi lavori teorici e sperimentali mostrano essere importanti gli effetti di many-body, qui verrà usata una interazione puramente elettrostatica. Il potenziale coulombiano,

che è il termine d'ordine più basso nello sviluppo in potenze di v/c della reale interazione elettromagnetica, è una approssimazione non troppo cattiva per gli atomi più leggeri ai quali dovranno perciò risultare confinate le presenti considerazioni.

Per ricavare $N(E)$ si supponga di avere uno stato iniziale $|i\rangle$ con una buca tra gli elettroni di core e una buca tra quelli liberi ed uno stato finale $|f\rangle$ con due buche fra gli stati di valenza. La figura 2.5 è ancora utile per visualizzare la transizione $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$. Lo zero della scala dell'energia corrisponde ad un elettrone Auger a distanza infinita dal luogo di emissione con energia cinetica nulla. Al primo ordine nella teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo $N(E)$ è dato dalla regola d'oro di Fermi:

$$N(E) = 2\pi \sum_p \left| \langle p | V_{int} | i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.7)$$

con E_i = (energia degli elettroni di valenza) ed $E_f = E_c + E +$
 +(energia di tutti gli elettroni di valenza meno due).

Nella scrittura di E_f è già stata fatta l'ipotesi che nello stato finale l'elettrone di core e quello Auger non interagiscano con gli elettroni di valenza così da poter scrivere

$$|f\rangle = |fc\rangle |fa\rangle |fv\rangle \quad (2.8)$$

dove $|fv\rangle$ è lo stato finale degli elettroni di valenza, $|fa\rangle$ quello dell'elettrone Auger e $|fc\rangle$ quello di core. Analoga assunzione viene fatta per lo stato iniziale:

$$|i\rangle = |ic\rangle |ia\rangle |iv\rangle \quad (2.9)$$

L'elettrone Auger è in pratica realmente indipendente dal sistema che lo ha emesso, pertanto le relazioni (2.8-9) costituiscono una approssimazione solo per quel che riguarda lo stato di core. Naturalmente quanto più lo stato di core è profondo tanto più buona risulta la approssimazione fatta. Il potenziale di interazione è quello coulombiano che in seconda quantizzazione si scrive :

$$V_{int} = \sum_{1,2,3,4} M(1,2,3,4) d_1^+ d_2^+ d_3 d_4 \quad (2.10)$$

$$\text{con } M(1,2,3,4) = \frac{1}{2} \iint d\underline{x}_1 d\underline{x}_2 \varphi_1^*(\underline{x}_1) \varphi_2^*(\underline{x}_2) \frac{e^2}{|\underline{x}_1 - \underline{x}_2|} \varphi_3(\underline{x}_2) \varphi_4(\underline{x}_1) \quad (2.11)$$

e φ funzione d'onda di particella singola. In base alle approssimazioni (2.8-9) si ha: $\langle f | V_{int} | i \rangle =$

$$= \sum_{1,2,3,4} M(1,2,3,4) \langle f | v_i \langle f | a_i \langle f | c_i d_1^+ d_2^+ d_3 d_4 | i c \rangle | i a \rangle | i v \rangle =$$

$$= \sum_{1,2,3,4} M(1,2,3,4) \langle f | v_i d_3 d_4 | i v \rangle \left(\delta_{1c} \delta_{2a} - \delta_{1a} \delta_{2c} \right) =$$

$$= \sum_{k_1, k_2} \left(M_{ca k_1 k_2} - M_{ac k_1 k_2} \right) \langle f | v_i d_{k_1} d_{k_2} | i v \rangle \quad (2.12)$$

Qui κ_1 e κ_2 sono degli indici atti a classificare nel modo più adeguato possibile lo stato degli elettroni di valenza. Per elettroni quasi liberi ad esempio è opportuno porre $k=(\underline{k},s)$ con s e \underline{k} spin e vettore d'onda che descrivono completamente la corrispondente funzione d'onda di particella singola: $\Psi_{\underline{k} s}(\underline{x}) = 1/\sqrt{V} \cdot \chi_s \cdot \exp(i\underline{k} \cdot \underline{x})$. Nel caso di metalli a banda stretta, per i quali è soddisfacente la approssimazione tight binding (11), k sta per (n, \underline{k}, s) dove n è l'indice di banda e \underline{k} il vettore d'onda della prima zona di Brillouin che classifica il corrispondente stato di Bloch. Nella (2.12) le somme su κ_1 e κ_2 sono, nel primo caso limitate da k_F , mentre nel secondo coprono tutta la prima zona di Brillouin. Usando la (2.12) e la rappresentazione integrale della delta si può scrivere la (2.7) nella forma:

$$\begin{aligned}
 N(E) &= \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_i - E_{\beta})t} \left\{ \sum_{\kappa_1 \kappa_2} \left(M_{c a \kappa_2 \kappa_1} - M_{a c \kappa_2 \kappa_1} \right)^* \right. \\
 &\cdot \left. \langle i v | d_{\kappa_1}^+ d_{\kappa_2}^+ | \beta v \rangle \right\} \cdot \left\{ \sum_{\kappa_3 \kappa_4} \left(M_{c a \kappa_3 \kappa_4} - M_{a c \kappa_3 \kappa_4} \right) \right. \\
 &\cdot \left. \langle \beta v | d_{\kappa_3} d_{\kappa_4} | i v \rangle \right\} = \\
 &= \sum_{\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4} \left(M_{c a \kappa_2 \kappa_1} - M_{a c \kappa_2 \kappa_1} \right)^* \left(M_{c a \kappa_3 \kappa_4} - M_{a c \kappa_3 \kappa_4} \right).
 \end{aligned}$$

$$\sum_{|fv\rangle} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(E_c+E)t} \langle iV | d_{k_1}^+(t) d_{k_2}^+(t) | fv \rangle \cdot \langle fv | d_{k_3}(0) d_{k_4}(0) | iV \rangle \quad (2.13)$$

avendo fatto uso delle relazioni $\exp(-iHt) \cdot \exp(iHt) = 1$,

$$e^{iE_c t} \langle iV | = \langle iV | e^{iHt} \cdot e^{-iE_c t} | fv \rangle = e^{-i(E_c+E)t} e^{-iHt} | fv \rangle,$$

con H hamiltoniana del sistema degli elettroni di valenza. Grazie alla completezza del sistema $\{|fv\rangle\}$, per cui $\sum_{|fv\rangle} |fv\rangle \langle fv| = 1$, si ottiene:

$$N(E) = \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \left(M_{ca k_2 k_1} - M_{ac k_2 k_1} \right)^* \left(M_{ca k_3 k_4} - M_{ac k_3 k_4} \right) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(E_c+E)t} \langle iV | d_{k_1}^+(t) d_{k_2}^+(t) d_{k_3}(0) d_{k_4}(0) | iV \rangle \quad (2.14)$$

In definitiva il rate Auger è dato da:

$$N(E) = 2\pi \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \left(M_{ca k_2 k_1} - M_{ac k_2 k_1} \right)^* \left(M_{ca k_3 k_4} - M_{ac k_3 k_4} \right) \langle d_{k_1}^+ d_{k_2}^+ d_{k_3} d_{k_4} \rangle_{\omega} \quad (2.15)$$

dove $\langle \dots \rangle_{\omega}$, con $\omega = -E_c - E = |E_c| - E$, indica la corrispondente trasformata di Fourier della funzione di correlazione $\langle d_{k_1}^+(t) d_{k_2}^+(t) d_{k_3}(0) d_{k_4}(0) \rangle$ (2.16)

2-5 ELETTRONI DI VALENZA COME GAS IDEALE

In base alla relazione (2.15) il calcolo del rate Auger può essere diviso in due parti. Dapprima si può considerare

$$\left(M_{ca\kappa_2\kappa_1} - M_{ac\kappa_2\kappa_1} \right)^* \left(M_{ca\kappa_3\kappa_4} - M_{ac\kappa_3\kappa_4} \right) \quad (2.17)$$

che è semplicemente calcolabile conoscendo l'espressione della funzione d'onda di core φ_c e le soluzioni φ_k dell'hamiltoniana di particella singola, H_0 , degli elettroni di valenza (φ_a è un'onda piana). Più complicato è invece ottenere la trasformata di Fourier della funzione di correlazione (2.16). Quest'ultimo calcolo può essere condotto con la tecnica delle funzioni di Green, illustrata nel capitolo 1, una volta nota l'hamiltoniana effettiva, H , degli elettroni di valenza. Come esempio di applicazione di questo metodo si possono ricavare i risultati del paragrafo 2-3 supponendo che gli elettroni di valenza costituiscano un gas ideale, cioè supponendo che sia $H = \sum_{k,s} E_k d_{ks}^+ d_{ks} = \sum_k E_k n_k$ (2.18) con k che ora significa \underline{k}, s . Tutto quello che occorre fare è valutare la corrispondente funzione di Green a

$$0 \text{ K} : \quad \langle\langle d_{k_1}^+ d_{k_2}^+ ; d_{k_3} d_{k_4} \rangle\rangle_\omega \quad (2.19)$$

(l'approssimazione di temperatura nulla, tacitamente utilizzata anche in tutto il paragrafo precedente, è in genere una buona approssimazione nello studio delle proprietà metalliche). Per scrivere l'equazione del moto della (2.19) si devono calcolare a parte $[d_{k_1}^+ d_{k_2}^+, H]$ e $\langle iV | [d_{k_1}^+ d_{k_2}^+, d_{k_3} d_{k_4}]_+ | iV \rangle$. Utilizzando ripetutamente i commutatori canonici con pochi passaggi si ottiene:

$$\begin{aligned} [d_{k_1}^+ d_{k_2}^+, H] &= \sum_{\kappa} E_{\kappa} \left(-\delta_{\kappa_1 \kappa} d_{\kappa}^+ d_{k_2}^+ - \delta_{\kappa_2 \kappa} d_{k_1}^+ d_{\kappa}^+ \right) = \\ &= - (E_{\kappa_1} + E_{\kappa_2}) d_{k_1}^+ d_{k_2}^+ \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \langle iV | [d_{k_1}^+ d_{k_2}^+, d_{k_3} d_{k_4}] | iV \rangle &= \langle iV | \delta_{k_1 k_3} d_{k_4} d_{k_2}^+ - \\ &- \delta_{k_1 k_4} d_{k_3} d_{k_2}^+ + \delta_{k_2 k_3} d_{k_1}^+ d_{k_4} - \delta_{k_2 k_4} d_{k_1}^+ d_{k_3} | iV \rangle = \\ &= \delta_{k_1 k_3} (\delta_{k_2 k_4} - f(k_2, k_4)) - \delta_{k_1 k_4} (\delta_{k_2 k_3} - f(k_2, k_3)) + \\ &+ \delta_{k_2 k_3} f(k_1, k_4) - \delta_{k_2 k_4} f(k_1, k_3) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Poiché la (2.18) commuta con l'operatore numero di particelle nello stato k , $n_k = d_k^+ d_k$, risulta esattamente

$$f(k_1, k_2) \equiv \langle iV | d_{k_1}^+ d_{k_2} | iV \rangle = \delta_{k_1 k_2} f(k_1) \quad (2.22)$$

dove $f(\kappa_1)$ è la funzione di Fermi per una particella ad energia E_{κ_1} . In particolare a 0 K: $f(\kappa_1) = \Theta(\kappa_F - \kappa_1)$ (2.23)

così che: $\langle i v_1 [d_{\kappa_1}^+ d_{\kappa_2}^+, d_{\kappa_3} d_{\kappa_4}] i v \rangle =$

$$= (\delta_{13} \delta_{24} - \delta_{14} \delta_{23}) [1 - \Theta(\kappa_F - \kappa_2) - \Theta(\kappa_F - \kappa_1)] \quad (2.24)$$

L'equazione del moto (1.7) per la (2.19) si richiude automaticamente fornendo:

$$(\omega + E_{\kappa_1} + E_{\kappa_2}) \ll d_{\kappa_1}^+ d_{\kappa_2}^+ ; d_{\kappa_3} d_{\kappa_4} \gg \omega =$$

$$= \frac{1}{2\pi} (\delta_{13} \delta_{24} - \delta_{14} \delta_{23}) [1 - \Theta(\kappa_F - \kappa_2) - \Theta(\kappa_F - \kappa_1)] \quad (2.25)$$

La funzione di correlazione (2.16) ha la trasformata di Fourier data da: $\langle d_{\kappa_1}^+ d_{\kappa_2}^+ d_{\kappa_3} d_{\kappa_4} \rangle_\omega =$

$$= -2 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \ll d_{\kappa_1}^+ d_{\kappa_2}^+ ; d_{\kappa_3} d_{\kappa_4} \gg_\omega \quad (2.26)$$

Usando questa espressione nella (2.15) ed eseguendo le somme su κ_3 e κ_4 si ottiene: $N(E) =$

$$= -4 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \sum_{\kappa_1 \kappa_2} \left| M_{c a \kappa_1 \kappa_2} - M_{a c \kappa_1 \kappa_2} \right|^2 \frac{1}{\omega + i\eta + E_{\kappa_1} + E_{\kappa_2}} \quad (2.27)$$

avendo usato la proprietà $M_{c a \kappa_2 \kappa_1} - M_{a c \kappa_2 \kappa_1} = -M_{c a \kappa_1 \kappa_2} + M_{a c \kappa_1 \kappa_2}$ ed il fatto che essendo sempre κ_1 e κ_2 minori in modulo di κ_F $[1 - \Theta(\kappa_F - \kappa_1) - \Theta(\kappa_F - \kappa_2)] = -1$. Facendo l'approssimazione che gli elementi di matrice nella (2.27)

siano costanti e sfruttando l'identità simbolica

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \frac{1}{x + i\eta} = -\pi \delta(x) \quad \text{si può scrivere:}$$

$$N(E) \propto \sum_{\kappa_1 \kappa_2} \delta(\omega + E_{\kappa_1} + E_{\kappa_2}) = \int dE' \sum_{\kappa_1} \delta(E' - E_{\kappa_1}) \cdot$$

$$\sum_{\kappa_2} \delta(\omega + E' + E_{\kappa_2}) = \int dE' \rho(E') \rho(E_c + E - E') \quad (2.28)$$

che è appunto l'autoconvoluzione della densità degli

stati $\rho(E) = \sum_{\kappa} \delta(E - E_{\kappa})$. Nella figura (2.6) viene ripor-

tato l'andamento della autoconvoluzione (per $\rho(E) \propto \sqrt{E}$)

in funzione di $(E_c + E)/E_F$.

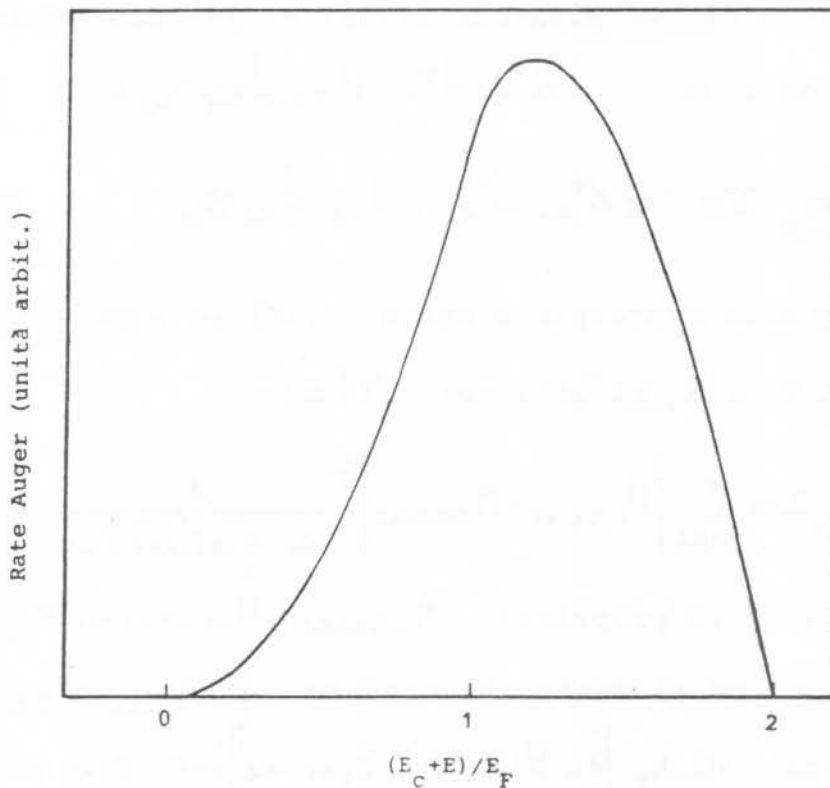


figura 2.6: rate Auger per elettroni liberi

Gli spettri Auger dei metalli semplici hanno solo una qualche rassomiglianza con questa figura e mostrano inevitabilmente la necessità di prendere in considerazione la correlazione tra le particelle.

CAPITOLO TRE

FUNZIONI DI GREEN A DUE PARTICELLE

Questo capitolo contiene i risultati più importanti di tutto il presente lavoro. L'obiettivo fondamentale è lo studio delle cosiddette funzioni di Green ritardate a due particelle, cioè funzioni del tipo (1.2) con A e B espressi da un prodotto di due operatori di creazione e distruzione. In particolare ci si concentrerà su funzioni del tipo $\langle\langle d_1^+ d_2^+ ; d_3 d_4 \rangle\rangle$ in sistemi di elettroni interagenti. Da quanto visto nel capitolo 2 ciò consentirà di calcolare il rate Auger dei sistemi studiati. Va ricordato però che questo è solo un esempio delle possibili applicazioni delle funzioni di Green a due particelle. A conferma di questa generalità le espressioni esplicite del rate Auger saranno riporta

te nel capitolo successivo mentre nel presente capitolo, partendo da certi tipi di hamiltoniane, verranno ricavate solo le funzioni di Green di interesse sopra indicate. Il problema dell'assegnazione dell'hamiltoniana divide idealmente questo capitolo in due parti. Nel paragrafo 3-1 si parla del jellium, un solido idealizzato che fa uso dell'interazione "vera" tra le cariche. Nei paragrafi 3-2 e 3-3 si fa invece ricorso alle cosiddette hamiltoniane modello, che privilegiano ed accentuano alcuni comportamenti particolari dell'interazione effettiva. Ovviamente in questo caso il discorso si restringe ad una classe limitata di sistemi che mostrano evidenti tali comportamenti particolari: esplicitamente i metalli semplici per l'hamiltoniana con plasmoni del paragrafo 2 ed i metalli a banda stretta per l'hamiltoniana di Hubbard del paragrafo 3. La soluzione dell'equazione del moto delle funzioni di Green viene comunque raggiunta in tutti e tre i casi con lo stesso metodo, originale, che permette di risolvere, mediante la somma di una serie perturbativa, una vasta classe di sistemi di infinite equazioni lineari. L'impiego di tale metodo rende possibile l'uso di un unico approccio a problematiche, riguardanti le transizioni Auger e no, finora

presentate separatamente in letteratura.

Ancora verrà posto $\hbar=1$.

3-1 IL JELLIUM

Un semplice modello che fornisce in prima approssimazione le principali caratteristiche di un metallo è il cosiddetto jellium. Questo sistema è un gas di elettroni interagenti tramite il potenziale coulombiano, nel quale la neutralità elettrica è assicurata da una densità di carica positiva costante. Tale densità di carica positiva è rigida e non dà contributi alla energia del sistema. L'hamiltoniana totale può essere scritta come la somma di tre termini: $H=H_e+H_b+H_{e-b}$ (3.1)

dove $H_e = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j}^N \frac{e^{-\mu|r_i-r_j|}}{|r_i-r_j|}$ è l'hamiltoniana

degli elettroni, $H_b = \frac{1}{2} e^2 \iint d\underline{x} d\underline{x}' \frac{n(\underline{x}) n(\underline{x}') e^{-\mu|\underline{x}-\underline{x}'|}}{|\underline{x}-\underline{x}'|}$ quella

della carica positiva e $H_{e-b} = -e^2 \sum_{i=1}^N \int d\underline{x} \frac{n(\underline{x}) e^{-\mu|\underline{x}-\underline{r}_i|}}{|\underline{x}-\underline{r}_i|}$

quella di interazione fra gli elettroni e la carica neutralizzante (b sta per background). Il fattore esponenziale di convergenza è stato inserito per rendere gli integrali definiti; alla fine del calcolo si prenderà il limite per $\mu \rightarrow 0$. Innanzitutto si mostrerà che $H_b + H_{e-b}$ si cancella esattamente con una parte dell'interazione tra gli elettroni. Se, come si è supposto, la distribuzione della carica neutralizzante è uniforme, cioè $n(\underline{x}) = N/V$, il termine H_b fornisce:

$$H_b = \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 \iint d\underline{x} d\underline{x}' \frac{e^{-\mu|\underline{x}-\underline{x}'|}}{|\underline{x}-\underline{x}'|} = \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 \cdot \int d\underline{x} \int d\underline{z} \frac{e^{-\mu z}}{z} = \frac{1}{2} e^2 \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2} \quad (3.2)$$

Per l'hamiltoniana di interazione invece si ottiene:

$$H_{e-b} = -e^2 \sum_{i=1}^N \frac{N}{V} \int d\underline{x} \frac{e^{-\mu|\underline{x}-\underline{r}_i|}}{|\underline{x}-\underline{r}_i|} = -e^2 \sum_{i=1}^N \frac{N}{V} \cdot \int d\underline{z} \frac{e^{-\mu z}}{z} = -e^2 \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2} \quad (3.3)$$

La rappresentazione in seconda quantizzazione di H_e è:

$$H_e = \sum_{\underline{k}s} E_{\underline{k}} d_{\underline{k}s}^+ d_{\underline{k}s} + \frac{1}{2} \sum_{\underline{k}_1 \underline{k}_2 \underline{k}_3 \underline{k}_4} \langle \underline{k}_1, \underline{k}_2 | V | \underline{k}_3, \underline{k}_4 \rangle \cdot d_{\underline{k}_1}^+ d_{\underline{k}_2}^+ d_{\underline{k}_3} d_{\underline{k}_4} \quad (3.4)$$

dove, se si fa uso dell'insieme delle autofunzioni di particella libera, risulta:

$$\langle \kappa_1, \kappa_2 | V | \kappa_3, \kappa_4 \rangle = \frac{e^2}{V^2} \iint d\underline{x}_1 d\underline{x}_2 e^{-i\kappa_1 \cdot \underline{x}_1} \chi_{s_1}^+(1) \cdot e^{-i\kappa_2 \cdot \underline{x}_2} \chi_{s_2}^+(2) \frac{e^{-\mu|\underline{x}_1 - \underline{x}_2|}}{|\underline{x}_1 - \underline{x}_2|} e^{i\kappa_3 \cdot \underline{x}_3} \chi_{s_3}(2) e^{i\kappa_4 \cdot \underline{x}_4} \chi_{s_4}(1) \quad (3.5)$$

con χ_s spinore di tipo s. Usando per il potenziale elettrostatico la rappresentazione in serie di Fourier,

$$\frac{e^{-\mu|\underline{x}_1 - \underline{x}_2|}}{|\underline{x}_1 - \underline{x}_2|} = \sum_{\underline{q}} \frac{1}{q} \frac{4\pi}{\mu^2 + q^2} e^{i\bar{q} \cdot (\underline{x}_1 - \underline{x}_2)} \quad (3.6)$$

la (3.5) diventa: $\langle \kappa_1, \kappa_2 | V | \kappa_3, \kappa_4 \rangle =$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\underline{q}} \frac{4\pi e^2}{\mu^2 + q^2} \delta_{s_1 s_4} \delta_{s_2 s_3} \delta_{\kappa_1, \kappa_4 + \underline{q}} \delta_{\kappa_2, \kappa_3 - \underline{q}}$$

L'hamiltoniana elettronica è in definitiva: $H_e = \sum_{\underline{k}s} E_{\underline{k}}$

$$\cdot d_{\underline{k}s}^+ d_{\underline{k}s} + \frac{1}{2V} \sum_{\underline{q}, \underline{k}_3, \underline{k}_4, s_3, s_4} \frac{4\pi e^2}{\mu^2 + q^2} d_{\underline{k}_4 + \underline{q}, s_4}^+ d_{\underline{k}_3 - \underline{q}, s_3}^+ d_{\underline{k}_3 s_3} d_{\underline{k}_4 s_4} \quad (3.7)$$

Il termine con $q=0$ si cancella esattamente con $H_b + H_{e-b}$.

Tale termine infatti vale:

$$\frac{1}{2V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2} \sum_{\underline{k}_3, \underline{k}_4} d_{\underline{k}_4}^+ d_{\underline{k}_3}^+ d_{\underline{k}_3} d_{\underline{k}_4} = \frac{2\pi e^2}{V\mu^2} \sum_{\underline{k}_3, \underline{k}_4} \left(d_{\underline{k}_4}^+ d_{\underline{k}_4} \cdot d_{\underline{k}_3}^+ d_{\underline{k}_3} - d_{\underline{k}_4}^+ d_{\underline{k}_3} d_{\underline{k}_3} d_{\underline{k}_4} \delta_{\underline{k}_3, \underline{k}_4} \right) = \frac{2\pi e^2}{V\mu^2} (\hat{N}^2 - \hat{N}) \quad (3.8)$$

Poiché l'operatore numero totale di particelle commuta

con l'hamiltoniana totale del sistema ed è quindi costante, esso può essere sostituito con il corrispondente autovalore. Trascurando N rispetto ad N^2 la (3.8) diventa:

$$\frac{e^2}{z} \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2} = - (H_b + H_{e-b}).$$

L'hamiltoniana totale del jellium è quindi per $\mu \rightarrow 0$:

$$H = \sum_{\underline{k}} E_{\underline{k}} d_{\underline{k}}^+ d_{\underline{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\underline{q}, \underline{k}, \underline{k}'} V(\underline{q}) d_{\underline{k}+\underline{q}}^+ d_{\underline{k}'-\underline{q}}^+ d_{\underline{k}'} d_{\underline{k}} \quad (3.9)$$

$$\text{con } V(\underline{q}) = V(q) = \frac{4\pi e^2}{V q^2} \quad V(0) = 0 \quad (3.10)$$

Partendo da questa hamiltoniana si può valutare la trasformata di Fourier della funzione di Green a due particelle:

$$\ll d_{\underline{k}_1}^+(t) d_{\underline{k}_2}^+(t); d_{\underline{k}_3}(0) d_{\underline{k}_4}(0) \gg \quad (3.11)$$

nel caso di temperatura nulla. I simboli $\underline{k}_i \equiv \underline{k}_i, s_i \equiv 1$ saranno usati in modo equivalente per indicare gli indici da cui la (3.11) o l'hamiltoniana (3.9) dipendono. Allo scopo di valutare l'equazione del moto della trasformata di Fourier della (3.11) occorre calcolare (avendo scelto $\eta = +1$) $\langle g | [d_1^+ d_2^+, d_3 d_4] | g \rangle$. Lo stato in cui viene effettuata la media è stato indicato in modo generale come stato fondamentale ($|g\rangle = |ground\rangle$); nel caso particolare delle transizioni Auger esso sarà lo stato iniziale degli elettroni di valenza $|iv\rangle$, assunti come

formanti un jellium. Analogamente alla (2.21) risulta:

$$\begin{aligned} \langle g | [d_1^+ d_2^+, d_3 d_4] | g \rangle &= \delta_{13} (\delta_{24} - f(2,4)) - \\ &- \delta_{14} (\delta_{23} - f(2,3)) + \delta_{23} f(1,4) - \delta_{24} f(1,3) \end{aligned} \quad (3.12)$$

avendo posto $f(1,2) = \langle g | d_1^+ d_2 | g \rangle$ (3.13)

In un sistema di particelle interagenti, quali il jellium, $f(1,1)$ non è più la funzione di Fermi. I concetti di funzione di Fermi, livello di Fermi, etc. sono propri unicamente di sistemi non interagenti; lo stato fondamentale che qui compare è invece una combinazione lineare di stati di sistemi di particelle indipendenti ognuno con la propria E_F : $|g\rangle = \sum_{p_i} C_{p_i} |S_{p_i}\rangle$ (3.14)

Se l'interazione tra le particelle è modesta non è però una cattiva approssimazione porre

$$f(1,2) \approx \delta_{12} \frac{1}{e^{(E_1 - E_F)/kT} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \delta_{12} \theta(k_F - k_1) \quad (3.15)$$

Per quanto riguarda il calcolo del commutatore con la hamiltoniana (3.9), che è scrivibile come $H = H^0 + H'$, si ha

$$[d_1^+ d_2^+, H] = [d_1^+ d_2^+, H^0] + [d_1^+ d_2^+, H'] \quad (3.16)$$

Il primo termine è già stato eseguito ed il risultato è:

$$[d_1^+ d_2^+, H^0] = - (E_{k_1} + E_{k_2}) d_{k_1}^+ d_{k_2}^+ \quad (3.17)$$

Il secondo commutatore fornisce:

$$\begin{aligned}
 [d_1^+ d_2^+, H'] &= \frac{1}{2} \sum_{\underline{q} \underline{k} \underline{k}' s s'} V(\underline{q}) [d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}2s2}^+, d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}'-\underline{q}s'}^+] \\
 \cdot d_{\underline{k}'s'}^+ d_{\underline{k}s}^+] &= \frac{1}{2} \sum_{\underline{q} \underline{k} \underline{k}' s s'} V(\underline{q}) \left\{ [d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}2s2}^+, d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}'-\underline{q}s'}^+] \cdot \right. \\
 \cdot d_{\underline{k}'s'}^+ d_{\underline{k}s}^+ &+ d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}'-\underline{q}s'}^+ [d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}2s2}^+, d_{\underline{k}'s'}^+ d_{\underline{k}s}^+] \left. \right\} = \\
 = \frac{1}{2} \sum_{\underline{q} \underline{k} \underline{k}' s s'} &V(\underline{q}) \left\{ 0 + d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}'-\underline{q}s'}^+ (\delta_{\underline{k}1\underline{k}'} \delta_{s1s'} d_{\underline{k}s}^+ d_{\underline{k}2s2}^+ - \right. \\
 - \delta_{\underline{k}1\underline{k}} \delta_{s1s} &d_{\underline{k}'s'}^+ d_{\underline{k}2s2}^+ + \delta_{\underline{k}2\underline{k}'} \delta_{s2s'} d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}s}^+ - \\
 - \delta_{\underline{k}2\underline{k}} \delta_{s2s} &d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}'s'}^+) \left. \right\} = \frac{1}{2} \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \left\{ \sum_{\underline{k}s} d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ \cdot \right. \\
 \cdot d_{\underline{k}1-\underline{q}s1}^+ &d_{\underline{k}s}^+ d_{\underline{k}2s2}^+ - \sum_{\underline{k}'s'} d_{\underline{k}1+\underline{q}s1}^+ d_{\underline{k}'-\underline{q}s'}^+ d_{\underline{k}'s'}^+ \cdot \\
 \cdot d_{\underline{k}2s2}^+ &\left. \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \left\{ \sum_{\underline{k}s} d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}2-\underline{q}s2}^+ d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}s}^+ - \right. \\
 - \sum_{\underline{k}'s'} &d_{\underline{k}2+\underline{q}s2}^+ d_{\underline{k}'-\underline{q}s'}^+ d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}'s'}^+ \left. \right\}
 \end{aligned}$$

Nei secondi termini di entrambi i blocchi {...} si faccia la sostituzione $\underline{k}' \rightarrow \underline{k}$, $s' \rightarrow s$, $\underline{q} \rightarrow -\underline{q}$; poiché $V(\underline{q}) = V(-\underline{q})$ si ottiene:

$$[d_1^+ d_2^+, H'] = \sum_{\underline{q} \underline{k} s} V(\underline{q}) \left(d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}1-\underline{q}s1}^+ d_{\underline{k}s}^+ d_{\underline{k}2s2}^+ + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}2-\underline{q}s2}^+ d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}s} = \sum_{\underline{q}\underline{k}s} V(\underline{q}) \cdot \\
& \cdot \left(d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}2-\underline{q}s2}^+ d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}s} - d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}1-\underline{q}s1}^+ \cdot \right. \\
& \left. \cdot d_{\underline{k}2s2}^+ d_{\underline{k}s} \right) - \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) d_{\underline{k}1-\underline{q}s1}^+ d_{\underline{k}2+\underline{q}s2}^+ \quad (3.18)
\end{aligned}$$

L'equazione del moto per la funzione di Green è allora:

$$\begin{aligned}
& (\omega + E_{\underline{k}1} + E_{\underline{k}2}) \ll d_1^+ d_2^+ ; d_3 d_4 \gg_{\omega} = A + \sum_{\underline{q}\underline{k}s} V(\underline{q}) \cdot \\
& \cdot \left(\ll d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}2-\underline{q}s2}^+ d_{\underline{k}1s1}^+ d_{\underline{k}s} ; d_3 d_4 \gg_{\omega} - \right. \\
& \left. - \ll d_{\underline{k}+\underline{q}s}^+ d_{\underline{k}1-\underline{q}s1}^+ d_{\underline{k}2s2}^+ d_{\underline{k}s} ; d_3 d_4 \gg_{\omega} \right) - \\
& - \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \ll d_{\underline{k}1-\underline{q}s1}^+ d_{\underline{k}2+\underline{q}s2}^+ ; d_3 d_4 \gg_{\omega} \quad (3.19)
\end{aligned}$$

con $A = (1/2\pi) \cdot (3.12)$. La funzione di Green a due particelle è dunque espressa in termini di una funzione di Green a tre particelle; quest'ultima, qualora per essa venga scritta una analoga equazione del moto, verrebbe a dipendere da una funzione di Green a quattro particelle e così via. Ma già la complessità della (3.19) suggerisce di non andare oltre e di troncane la serie con qualche approssimazione. L'approssimazione che il gran-

de numero di particelle del sistema suggerisce di fare è la cosiddetta RPA (Random Phase Approximation). In tale approssimazione si suppone che nella combinazione lineare (3.14), che fornisce lo stato fondamentale del sistema, i coefficienti C_{p_i} abbiano dei fattori di fase del tutto casuali. I gruppi di quattro operatori che compaiono nella (3.19) sotto il segno di media possono allora essere approssimati nel seguente modo (12):

$$d_1^+ d_2^+ d_3^+ d_4 \approx d_1^+ d_2^+ \delta_{34} f(3) - d_1^+ d_3^+ \delta_{24} f(2) + d_2^+ d_3^+ \delta_{14} f(1) \quad (3.20)$$

con $f(1) = \langle g | d_1^+ d_1 | g \rangle$. Usando la (3.20) nella (3.19) e ricordando che i termini con $\underline{q} = 0$ non ci sono, si ha:

$$\begin{aligned} (\omega + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2}) \ll d_1^+ d_2^+ ; d_3 d_4 \gg_{\omega} &= A + \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \left\{ \left[f(\underline{k}_1 - \underline{q}, s_1) + \right. \right. \\ &+ \left. f(\underline{k}_2 - \underline{q}, s_2) \right] \ll d_1^+ d_2^+ ; d_3 d_4 \gg_{\omega} + f(\underline{k}_2, s_2) \ll d_{\underline{k}_1 - \underline{q}, s_1}^+ d_{\underline{k}_2 + \underline{q}, s_2}^+ ; \\ & ; d_3 d_4 \gg_{\omega} + \left. f(\underline{k}_1, s_1) \ll d_{\underline{k}_1 + \underline{q}, s_1}^+ d_{\underline{k}_2 - \underline{q}, s_2}^+ ; d_3 d_4 \gg_{\omega} \right\} - \\ & - \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \ll d_{\underline{k}_1 - \underline{q}, s_1}^+ d_{\underline{k}_2 + \underline{q}, s_2}^+ ; d_3 d_4 \gg_{\omega} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Cambiando opportunatamente \underline{q} in $-\underline{q}$ si ricava infine:

$$(\omega + E_{\underline{k}_1} - \Sigma(\underline{k}_1, s_1) + E_{\underline{k}_2} - \Sigma(\underline{k}_2, s_2)) \ll d_1^+ d_2^+ ; d_3 d_4 \gg_{\omega} =$$

$$= A - B \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \ll d_{\underline{k}_1 - \underline{q}, s_1}^+ d_{\underline{k}_2 + \underline{q}, s_2}^+ ; d_3 d_4 \gg_{\omega} \quad (3.22)$$

$$\text{con } B = 1 - \{(\underline{k}_1, s_1) - (\underline{k}_2, s_2)\} e \sum_{(\underline{k}, s)} (\underline{k}, s) = \sum_{\underline{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \{(\underline{k}_1 - \underline{q}, s_1)\} \quad (3.23)$$

Il sistema (3.22) può essere risolto esattamente mediante delle approssimazioni successive che portano a scrivere una serie risommabile. All'ordine più basso si può supporre che i termini non diagonali ($\underline{q} \neq 0$) al secondo membro della (3.22) siano trascurabili così che:

$$G_0 = \frac{A}{\omega + \tilde{E}_{\underline{k}_1} + \tilde{E}_{\underline{k}_2}} \quad (3.24)$$

dove si sono usate le energie di particella singola ri-normalizzate: $\tilde{E}_{\underline{k}} = E_{\underline{k}} - \sum_{(\underline{k}, s)}$ (3.25)

e si sono omissi per brevità gli indici 1, 2, 3, 4. La soluzione all'ordine 1 può essere ottenuta inserendo quella di ordine 0 nella parte di destra della (3.22):

$$G_1 = \frac{1}{\omega + \tilde{E}_{\underline{k}_1} + \tilde{E}_{\underline{k}_2}} \left\{ A - B \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \frac{A}{\omega + \tilde{E}_{\underline{k}_1 - \underline{q}} + \tilde{E}_{\underline{k}_2 + \underline{q}}} \right\} =$$

$$= G_0 \left(1 - \frac{B}{A} V * G_0 \right) \quad (3.26)$$

avendo definito il prodotto tra matrici

$$V * G_0 = \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \frac{A}{\omega + \tilde{E}_{\underline{k}_1 - \underline{q}} + \tilde{E}_{\underline{k}_2 + \underline{q}}} \quad (3.27)$$

Procedendo allo stesso modo si ottiene la soluzione all'ordine 2:

$$\begin{aligned}
 G_2 &= \frac{1}{\omega + \tilde{E}_{k_1} + \tilde{E}_{k_2}} \left\{ A - B \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \frac{1}{\omega + \tilde{E}_{k_1 - \underline{q}} + \tilde{E}_{k_2 + \underline{q}}} \cdot \right. \\
 &\cdot \left. \left[A - B \sum_{\underline{q}'} V(\underline{q}') \frac{A}{\omega + \tilde{E}_{k_1 - \underline{q} - \underline{q}'} + \tilde{E}_{k_2 + \underline{q} + \underline{q}'}} \right] \right\} = \\
 &= G_0 \left(1 - \frac{B}{A} V * G_0 + \left(\frac{B}{A} \right)^2 V * G_0 * V * G_0 \right) \quad (3.28)
 \end{aligned}$$

dove
$$V * G_0 * V * G_0 = \sum_{\underline{q} \underline{q}'} V(\underline{q}) V(\underline{q}')$$

$$\cdot \frac{A}{\omega + \tilde{E}_{k_1 - \underline{q}} + \tilde{E}_{k_2 + \underline{q}}} \cdot \frac{A}{\omega + \tilde{E}_{k_1 - \underline{q} - \underline{q}'} + \tilde{E}_{k_2 + \underline{q} + \underline{q}'}}$$

In generale all'ordine n:

$$G_n = G_0 \sum_{s=0}^n \left(-\frac{B}{A} \right)^s \left[V * G_0 * V * \dots * G_0 (s \text{ volte}) \right] \quad (3.29)$$

dove
$$\left[V * G_0 * V * \dots * G_0 (s \text{ volte}) \right] =$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{\underline{q}_1 \underline{q}_2 \dots \underline{q}_s} \frac{A V(\underline{q}_1)}{\omega + \tilde{E}_{k_1 - \underline{q}_1} + \tilde{E}_{k_2 + \underline{q}_2}} \cdot \frac{A V(\underline{q}_2)}{\omega + \tilde{E}_{k_1 - \underline{q}_1 - \underline{q}_2} + \tilde{E}_{k_2 + \underline{q}_1 + \underline{q}_2}} \cdot \\
 &\dots \cdot \frac{A V(\underline{q}_s)}{\omega + \tilde{E}_{k_1 - \underline{q}_1 - \underline{q}_2 - \dots - \underline{q}_s} + \tilde{E}_{k_2 + \underline{q}_1 + \underline{q}_2 + \dots + \underline{q}_s}} \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

Per n divergente si ottiene la serie formale $\sum_{s=0}^{\infty} x^s = \frac{1}{1-x}$

ovvero
$$G = \lim_{n \rightarrow \infty} G_n = \frac{G_0}{1 + \frac{B}{A} V * G_0} \quad (3.31)$$

In base alla (3.27) la soluzione dell'equazione (3.22)

è dunque:

$$\langle\langle d_{k_1}^+ d_{k_2}^+ ; d_{k_3} d_{k_4} \rangle\rangle_{\omega} = \frac{A}{\omega + \tilde{E}_{k_1} + \tilde{E}_{k_2}} \cdot \left[1 + B \cdot \sum_q V(q) \frac{1}{\omega + \tilde{E}_{k_1 - q} + \tilde{E}_{k_2 + q}} \right]^{-1} \quad (3.32)$$

Tale soluzione rimane valida anche quando la serie è non convergente ($|x| \gg 1$); la analiticità della G permette infatti di scrivere la (3.31) come prolungamento analitico della somma della serie nelle regioni di non convergenza di quest'ultima. Se nella (3.13), consistentemente con l'approssimazione RPA, si pone

$$f(1,2) = \langle g | d_1^+ d_2 | g \rangle \approx f(1) \delta_{12} \quad (3.33)$$

risulta:

$$A = (\delta_{13} \delta_{24} - \delta_{23} \delta_{14}) \cdot B / (2\pi) \quad \text{con } B = 1 - f(1) - f(2) \quad (3.34)$$

Assai interessante è il calcolo di $\Sigma(k,s)$, usualmente chiamata auto-energia (self-energy), che fornisce la correzione ai livelli energetici di particella singola:

$\tilde{E}_k = E_k - \Sigma$. Nella approssimazione $\chi(k,s) \approx \theta(k_F - k)$ la (3.23) diventa la auto-energia dell'approssimazione Hartree-Fock. Ponendo infatti $q = p + k$ la (3.23) si scrive:

$$\begin{aligned} \Sigma = \Sigma(k) &= \sum_q \frac{4\pi e^2}{q^2} \theta(k_F - |k - q|) = \sum_p \frac{4\pi e^2}{|k + p|^2} \theta(k_F - p) = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi e^2 \cdot 2\pi \int_0^{k_F} dp \int_{-1}^1 dx \frac{p^2}{p^2 + k^2 + 2pkx} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{e^2}{\pi} \int_0^{k_F} dp \frac{p}{2K} \log \left| \frac{p^2 + k^2 + 2kp}{p^2 + k^2 - 2kp} \right| = \frac{e^2}{\pi K} \int_0^{k_F} dp p \log \left| \frac{p+k}{p-k} \right| = \\
 &= \frac{e^2}{\pi} \left(k_F + \frac{k_F^2 - k^2}{2K} \log \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right) = \Sigma_{HF} \quad (3.35)
 \end{aligned}$$

Le correzioni apportate dalla Σ_{HF} al comportamento di un sistema di fermioni indipendenti possono essere visualizzate nelle figure 3.1-2. La figura 3.1 mette a confronto le relazioni di dispersione $E_{\underline{k}}$ ed $\tilde{E}_{\underline{k}} = E_{\underline{k}} - \Sigma_{HF}$; nella figura 3.2 è invece mostrato l'andamento delle rispettive densità degli stati (con $m = \frac{1}{2}$ ed $e^2 = 2$) calcolate in base alla relazione: $\rho(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_{\underline{k}}}{|\nabla_{\underline{k}} E|}$.

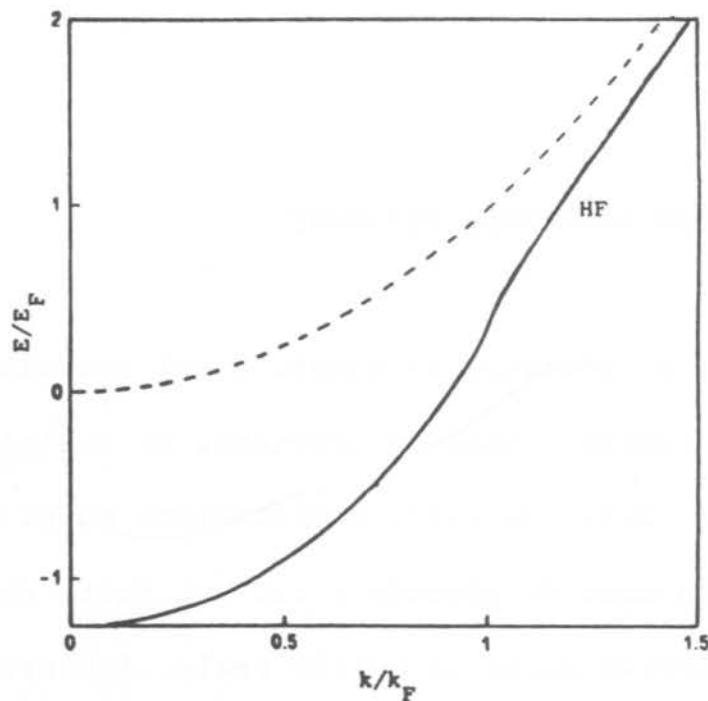


figura 3.1: andamento di $E(k)$ in approssimazione HF

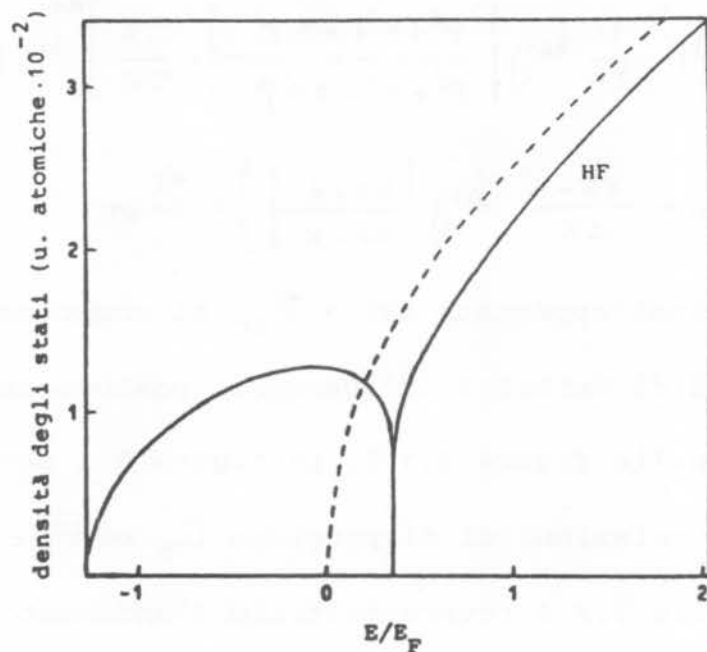


figura 3.2: densità degli stati in approssimazione HF

3-2 INTERAZIONE ELETTRONE-PLASMONE

Come già annunciato, in questo e nel prossimo paragrafo, fermi restando scopi e tecniche, si sostituirà l'espressione (3.9) con delle hamiltoniane modello. Il motivo di tale modo di procedere sta nel fatto che la (3.9) non descrive certo un solido reale. Innanzitutto, anche supponendo che la carica neutralizzante sia stati

ca, occorrerebbe prenderne in considerazione la natura periodica e non uniforme in un sistema reale. Fatto ciò si potrebbe pensare di permettere agli elementi di tale carica di interagire oltre che con gli elettroni anche tra loro con un potenziale armonico (nel linguaggio della seconda quantizzazione, presenza di fononi e interazione elettrone-fonone) o addirittura anarmonico (interazione fonone-fonone). La complessità che si ottiene nel tentativo di considerare complessivamente tutti gli aspetti dell'interazione elettromagnetica tra un sistema di un numero di Avogadro di particelle non permette, almeno alla luce delle attuali tecniche, di fare molti progressi. E' più utile allora restringere il proprio campo di azione a classi di sistemi per i quali teoria ed esperienza suggeriscono come predominanti certi modi di comportamento e costruire delle hamiltoniane "ad hoc" che tali comportamenti cercano di riprodurre. La perdita di generalità della teoria, intesa come impossibilità di far derivare tutto da principi primi (le equazioni di Maxwell in questo caso), è compensata dalla possibilità di ottenere qualche risultato.

In questo paragrafo sarà preso in considerazione il modello basato sull'interazione elettrone-plasmone

caratteristica dei metalli semplici. I primi riferimenti a questo tipo di interazione possono essere trovati nei lavori originali di Bohm e Pines (13-14) i quali, in analogia al comportamento di un plasma classico, prevedero la presenza anche in un plasma quantistico (il jellium appena descritto) di moti collettivi di carica. L'approccio alle onde di plasma quantizzate, o plasmoni, puo avvenire in via del tutto formale. Come dato di fatto va presa l'esistenza di queste eccitazioni elementari dovute alla natura del potenziale coulombiano (questa assunzione è confortata da numerosi lavori sperimentali e calcoli sofisticati condotti in RPA). Tali eccitazioni, nel linguaggio della rappresentazione mediante i nuumeri di occupazione, sono, come tutte le altre oscillazioni quantizzate, dei bosoni. L'hamiltoniana modello puo allora essere scritta come:
$$H = H_e + H_p + H_{e-p} \quad (3.36)$$
 dove H_e è l'hamiltoniana che descrive il sistema di eletutroni liberi, H_p quella del sistema di plasmoni e H_{e-p} l'interazione tra elettroni e plasmoni. Trascurando il moto di punto zero, che non da contributo, e osservando che le onde di plasma non hanno bisogno di indici di poularizzazione per essere descritte, essendo esclusivamenute di natura longitudinale, si avrà:

$$H_p = \sum_{\underline{q}} \omega_{\underline{q}} a_{\underline{q}}^+ a_{\underline{q}} \quad (3.37)$$

dove, seguendo in prima approssimazione la teoria classica, $\omega_{\underline{q}} = \omega_p = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}$ (3.38) con n densità del gas elettronico e $a_{\underline{q}}^+$ operatore di creazione di un plasmone nello stato \underline{q} . Riguardo i valori che il vettore d'onda \underline{q} può assumere, occorre procedere con cautela. In via del tutto generale l'energia di una data eccitazione elementare di momento \underline{q} è della forma $E_{\underline{q}} = A_{\underline{q}} + iB_{\underline{q}}$ dove $B_{\underline{q}}$, la parte immaginaria dell'energia, è inversamente proporzionale alla vita media dell'eccitazione. Affinché una tale eccitazione sia ben definita essa deve avere una vita media lunga, cioè deve essere $B_{\underline{q}} \ll A_{\underline{q}}$. Nel presente modello fatto di elettroni e plasmoni il fenomeno che determina in maniera predominante la vita media di quest'ultimi, dato che $\omega_p \gg kT$, è l'eccitazione di un elettrone da uno stato di momento \underline{k} ad uno stato di momento $\underline{k} + \underline{q}$ con l'annichilazione di un plasmone o la reazione inversa (figura 3.3). La richiesta che tali eventi non avvengano è equivalente a delimitare la regione dello spazio delle fasi in cui i plasmoni sono effettivamente eccitazioni ben definite. La conservazione energia-impulso per i processi descritti in fi-

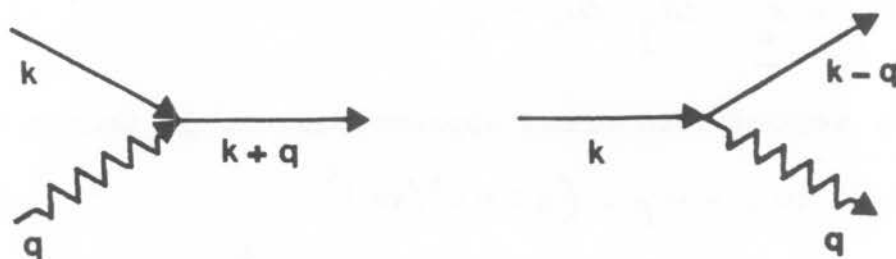


figura 3.3: processi di annichilazione e creazione di un plasnone

gura 3.3 si scrive: $k^2/2m + \omega_p = |k+q|^2/2m$ (3.38)

Poiché k è al più k_F per piccoli valori di q la (3.38) non è soddisfatta. Nel caso limite $\theta = 0$ e $k = k_F$ si ottiene il più piccolo valore di q per cui la (3.38) è soddisfatta: $q = q_c = k_F (\sqrt{1 + \omega_p/E_F} - 1)$. In definitiva il modello con i due gas di elettroni e plasmoni mutuamente interagenti ha senso finché i vettori d'onda plasmonici sono compresi in modulo nell'intervallo:

$$0 < q < q_c = k_F \left(\sqrt{1 + \omega_p/E_F} - 1 \right) \quad (3.39)$$

(il caso $q=0$ è scartato per i motivi esposti nel paragrafo 1). L'hamiltoniana di interazione, all'ordine più basso, è lineare negli operatori di creazione e distruzione plasmonici e descrive i processi rappresentati nei diagrammi di Feynman della figura 3.4 nel cui stato

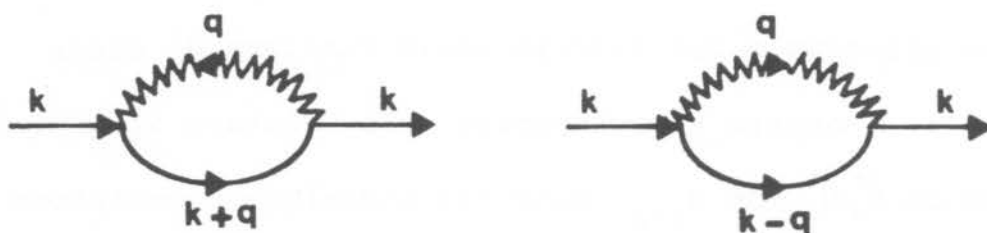


figura 3.4: interazione elettrone-plasmone all'ordine più basso

intermedio è conservata la quantità di moto ma non l'energia:

$$H_{e-p} = \sum_{\underline{k}, \underline{q}} g_{\underline{q}} d_{\underline{k}+\underline{q}}^{\dagger} d_{\underline{k}} (a_{\underline{q}} + a_{-\underline{q}}^{\dagger}) \quad (3.40)$$

dove, affinché H_{e-p} sia hermitiana, deve essere:

$$g_{\underline{q}}^* = g_{-\underline{q}} \quad (3.41)$$

Per il coefficiente di accoppiamento $g_{\underline{q}}$ in letteratura si trovano varie espressioni (20), che sono tutte correzioni più o meno sofisticate del valore principale:

$$|g_{\underline{q}}|^2 = \frac{1}{2} V_{\underline{q}} \omega_p = \frac{2\pi e^2}{V_{\underline{q}}^2} \omega_p \quad (3.42)$$

La somma su \underline{q} nella (3.40) è limitata da un vettore di taglio il valore del cui modulo rimane alquanto arbitrario, pur non potendo superare, per i motivi esposti sopra, il valore fornito dalla (3.39).

Facendo uso della (3.36) si tornerà ora all'obbiettivo principale del calcolo della funzione di Green

(3.11). A questo scopo occorre solo valutare il commutatore di $d_1^+ d_2^+$ con H_{e-p} , dato che l'analogo commutatore con H_p è nullo ed il resto è noto dal paragrafo 3-1:

$$\begin{aligned} [d_1^+ d_2^+, H_{e-p}] &= \sum_{\underline{q}, \underline{k}, s} g_{\underline{q}} [d_1^+ d_2^+, d_{\underline{k}+\underline{q}, s}^+ d_{\underline{k}, s}^+] (a_{\underline{q}} + a_{-\underline{q}}^+) = \\ &= \sum_{\underline{q}, \underline{k}, s} g_{\underline{q}} \left(-\delta_{\underline{k}_1 \underline{k}} \delta_{s_1 s} d_{\underline{k}+\underline{q}, s}^+ d_{\underline{k}, s}^+ - \delta_{\underline{k}_2 \underline{k}} \delta_{s_2 s} d_{\underline{k}, s}^+ d_{\underline{k}+\underline{q}, s}^+ \right) \end{aligned}$$

$$(a_{\underline{q}} + a_{-\underline{q}}^+) = -\sum_{\underline{q}} g_{\underline{q}} \left(d_{\underline{k}_1+\underline{q}, s_1}^+ d_{\underline{k}_2, s_2}^+ + d_{\underline{k}_1, s_1}^+ d_{\underline{k}_2+\underline{q}, s_2}^+ \right) (a_{\underline{q}} + a_{-\underline{q}}^+) \quad (3.43)$$

L'equazione del moto della trasformata di Fourier della (3.11) è allora:

$$\begin{aligned} (\omega + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2}) \ll d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} &= A - \sum_{\underline{q}} g_{\underline{q}} \cdot \\ \cdot \left\{ \ll d_{\underline{k}_1+\underline{q}, s_1}^+ d_{\underline{k}_2, s_2}^+ a_{\underline{q}}; d_3 d_4 \gg_{\omega} + \ll d_{\underline{k}_1, s_1}^+ d_{\underline{k}_2+\underline{q}, s_2}^+ a_{\underline{q}}; d_3 d_4 \gg_{\omega} + \right. \\ \left. + \ll d_{\underline{k}_1+\underline{q}, s_1}^+ d_{\underline{k}_2, s_2}^+ a_{-\underline{q}}^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} + \ll d_{\underline{k}_1, s_1}^+ d_{\underline{k}_2+\underline{q}, s_2}^+ a_{-\underline{q}}^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} \right\} \quad (3.44) \end{aligned}$$

con A ancora dato da $(1/2\pi) \cdot (3.12)$. Per risolvere la

(3.44) occorre valutare nuove funzioni di Green del tipo

$$\ll d_{\underline{p}_1, s_1}^+ d_{\underline{p}_2, s_2}^+ a; d_3 d_4 \gg_{\omega} \quad \text{con } a = a_{\underline{q}} \text{ o } a = a_{-\underline{q}}^+.$$

Per $a = a_{\underline{q}}$ ad esempio si ha:

$$[d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ a_{\underline{q}}, H_e + H_p] = -(\underline{E}_{\underline{p}_1} + \underline{E}_{\underline{p}_2} - \omega_{\underline{q}}) d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ a_{\underline{q}} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} [d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ a_{\underline{q}}, H_{e-p}] &= \sum_{\underline{k} q'} g_{\underline{q}'} \left\{ [d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ d_{\underline{k}+q'}^+ d_{\underline{k} s}^-] \right. \\ &\cdot (a_{\underline{q}'} + a_{-\underline{q}'}^+) a_{\underline{q}} + d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ d_{\underline{k}+q'}^+ d_{\underline{k} s}^- [a_{\underline{q}}, a_{\underline{q}'} + a_{-\underline{q}'}^+] \left. \right\} = \\ &= - \sum_{\underline{q}'} g_{\underline{q}'} \left(d_{\underline{p}_1 + \underline{q}'}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ + d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 + \underline{q}'}^+ \right) (a_{\underline{q}'} + a_{-\underline{q}'}^+) \cdot \\ &\cdot a_{\underline{q}} + \sum_{\underline{k} s} g_{-\underline{q}} d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ d_{\underline{k} - \underline{q}}^+ d_{\underline{k} s}^- \quad (3.46) \end{aligned}$$

Per semplificare la forma di questi operatori di cui occorre valutare il valore medio nello stato fondamentale si può eseguire, come nel paragrafo precedente, una approssimazione RPA e scrivere:

$$(a_{\underline{q}'} + a_{-\underline{q}'}^+) a_{\underline{q}} \approx a_{-\underline{q}'}^+, \quad a_{\underline{q}} \approx n_{\underline{q}} \delta_{-\underline{q}'} \underline{q} \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ d_{\underline{k} - \underline{q}}^+ d_{\underline{k} s}^- &\approx d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ \delta_{\underline{k} - \underline{q}} \underline{k} - \\ - d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{k} - \underline{q}}^+ \delta_{\underline{p}_2 \underline{k}} \delta_{s_2 s} + d_{\underline{p}_2 s_2}^+ d_{\underline{k} - \underline{q}}^+ \delta_{\underline{p}_1 \underline{k}} \delta_{s_1 s} \quad (3.48) \end{aligned}$$

Ricordando che il vettore d'onda plasmonico deve essere diverso da zero la (3.46) diventa:

$$[d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ a_{\underline{q}}, H_{e-p}] = -n_{\underline{q}} g_{-\underline{q}} \left(d_{\underline{p}_1 - \underline{q}}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ + d_{\underline{p}_1 s_1}^+ \right)$$

$$\cdot d_{\underline{p}_2 - \underline{q} s_2}^+ - g_{-q} \left(d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 - \underline{q} s_2}^+ - d_{\underline{p}_1 - \underline{q} s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ \right) \quad (3.49)$$

Rimane da valutare

$$\begin{aligned} & \langle g | [d_{\underline{p}_1 s_1}^+ d_{\underline{p}_2 s_2}^+ a_{\underline{q}}, d_{\underline{k}_3 s_3} d_{\underline{k}_4 s_4}] | g \rangle = \\ & = \langle g | [d_1^+ d_2^+, d_3 d_4] a_{\underline{q}} | g \rangle \approx \frac{A}{(2\pi)^3} \langle g | a_{\underline{q}} | g \rangle \approx 0 \end{aligned} \quad (3.50)$$

dove le due approssimazioni fatte diventano esatte nel limite di interazione elettrone-plasmone trascurabile.

L'equazione del moto per la funzione di Green che si sta studiando è dunque:

$$\begin{aligned} & (\omega + E_{\underline{p}_1} + E_{\underline{p}_2} - \omega_{\underline{q}}) \langle\langle d_1^+ d_2^+ a_{\underline{q}}; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} = -(1 + n_{\underline{q}}) g_{\underline{q}}^* \cdot \\ & \cdot \left(\langle\langle d_{\underline{p}_1 - \underline{q} s_1}^+ d_2^+; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} + \langle\langle d_1^+ d_{\underline{p}_2 - \underline{q} s_2}^+; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} \right) \end{aligned} \quad (3.51)$$

Cambiando $a_{\underline{q}}$ in $a_{-\underline{q}}^+$ e ripetendo le stesse considerazioni si arriva a:

$$\begin{aligned} & (\omega + E_{\underline{p}_1} + E_{\underline{p}_2} + \omega_{\underline{q}}) \langle\langle d_1^+ d_2^+ a_{-\underline{q}}^+; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} = -n_{\underline{q}} g_{\underline{q}}^* \cdot \\ & \cdot \left(\langle\langle d_{\underline{p}_1 - \underline{q} s_1}^+ d_2^+; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} + \langle\langle d_1^+ d_{\underline{p}_2 - \underline{q} s_2}^+; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} \right) \end{aligned} \quad (3.52)$$

avendo posto per motivi di simmetria, il sistema è omogeneo ed isotropo, $\omega_{-\underline{q}} = \omega_{\underline{q}}$ e $n_{-\underline{q}} = n_{\underline{q}}$. A questo punto

è possibile scrivere l'equazione del moto di interesse

(3.44) nella forma:

$$\begin{aligned}
 (\omega + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2}) \ll d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} &= A + \sum_{\underline{q}} (1 + n_{\underline{q}}) |g_{\underline{q}}|^2 \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1 + \underline{q}} + E_{\underline{k}_2}} \cdot \right. \\
 &\cdot (\ll d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} + \ll d_{\underline{k}_1 + \underline{q} s_1}^+ d_{\underline{k}_2 - \underline{q} s_2}^+; d_3 d_4 \gg_{\omega}) + \frac{1}{\omega - \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2 + \underline{q}}} \cdot \\
 &\cdot (\ll d_{\underline{k}_1 - \underline{q} s_1}^+ d_{\underline{k}_2 + \underline{q} s_2}^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} + \ll d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \gg_{\omega}) \left. \right\} + \\
 &+ \sum_{\underline{q}} n_{\underline{q}} |g_{\underline{q}}|^2 \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1 + \underline{q}} + E_{\underline{k}_2}} (\ll d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} + \right. \\
 &+ d_{\underline{k}_1 + \underline{q} s_1}^+ d_{\underline{k}_2 - \underline{q} s_2}^+; d_3 d_4 \gg_{\omega}) + \frac{1}{\omega + \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2 + \underline{q}}} (\ll d_{\underline{k}_1 - \underline{q} s_1}^+ \cdot \\
 &\cdot d_{\underline{k}_2 + \underline{q} s_2}^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} + \ll d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \gg_{\omega}) \left. \right\} \quad (3.53)
 \end{aligned}$$

ovvero: $(\omega + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2} - \sum(\underline{k}_1, \underline{k}_2)) \ll d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} =$

$$= A + \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \ll d_{\underline{k}_1 - \underline{q} s_1}^+ d_{\underline{k}_2 + \underline{q} s_2}^+; d_3 d_4 \gg_{\omega} \quad (3.54)$$

avendo posto

$$\begin{aligned}
 V(\underline{q}) &= |g_{\underline{q}}|^2 \left\{ (1 + n_{\underline{q}}) \left(\frac{1}{\omega - \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1 - \underline{q}} + E_{\underline{k}_2}} + \frac{1}{\omega - \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2 + \underline{q}}} \right) + \right. \\
 &+ n_{\underline{q}} \left(\frac{1}{\omega + \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1 - \underline{q}} + E_{\underline{k}_2}} + \frac{1}{\omega + \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2 + \underline{q}}} \right) \left. \right\} \quad (3.55)
 \end{aligned}$$

$$e \quad \sum_{\underline{q}} (\underline{\kappa}_1, \underline{\kappa}_2) = \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \quad (3.56)$$

Il sistema di equazioni (3.54) è formalmente identico a quello (3.22) se si pone $B=-1$. La soluzione all'ordine 0 è dunque:

$$\langle\langle d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} = \frac{A}{\omega + E_{\underline{\kappa}_1} + E_{\underline{\kappa}_2} - \sum (\underline{\kappa}_1, \underline{\kappa}_2)} \quad (3.57)$$

e quella completa:

$$\langle\langle d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} = \frac{A}{\omega + E_{\underline{\kappa}_1} + E_{\underline{\kappa}_2} - \sum (\underline{\kappa}_1, \underline{\kappa}_2)} \cdot \left[1 - \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}) \cdot \frac{1}{\omega + E_{\underline{\kappa}_1 - \underline{q}} + E_{\underline{\kappa}_2 + \underline{q}} - \sum (\underline{\kappa}_1 - \underline{q}, \underline{\kappa}_2 + \underline{q})} \right]^{-1} \quad (3.58)$$

Si noti come la self-energy ora non è più esprimibile come somma di due auto-energie di particella singola: $\sum (\underline{\kappa}_1, \underline{\kappa}_2) \neq \sum (\underline{\kappa}_1) + \sum (\underline{\kappa}_2)$. Questo, se si vuole, è un segno della bontà dei troncamenti eseguiti sulle equazioni del moto delle funzioni di Green che descrivono appunto il comportamento correlato di coppie di particelle.

3-3 MODELLO DI HUBBARD

Nel caso di metalli a banda stretta si deve procedere in modo molto diverso. Qui il principale effetto dei fenomeni di correlazione è quello di dar luogo ad un comportamento di tipo atomico. Ciò è possibile a dispetto del rapido moto di banda degli elettroni se le correlazioni tra gli elettroni di uno stesso atomo sono sufficientemente intense. Seguendo Hubbard (15), è possibile perciò sviluppare, almeno come prima approssimazione, una teoria che trascuri le interazioni tra elettroni di atomi differenti; questo punto di vista diventa esatto nel limite in cui W , la larghezza di banda, tende a zero. Poiché nei casi di interesse reale le bande strette sono tipicamente di tipo d ed f (metalli di transizione e terre rare e le loro leghe e composti), conviene usare un formalismo appropriato per queste bande degeneri (5 sottobande con diverso momento angolare nel caso d e 7 nel caso f). Per il jellium gli elementi di matrice del potenziale coulombiano si scrivono comodamente in seconda quantizzazione utilizzando come set ortonormale completo di rappresentazione le onde piane. Ora è invece più comodo rifarsi alla approssimazione

tight binding. Le funzioni di Bloch (cioè l'insieme delle soluzioni dell'equazione di Schrodinger di particella singola in un potenziale periodico) si possono scrivere come:

$$\Psi_{n\mathbf{k}s}(\underline{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}_i} \varphi_{ns}(\underline{x} - \underline{r}_i) \quad (3.59)$$

dove, come accennato nel capitolo 2, $n, \mathbf{k}, s=k$ rappresentano rispettivamente l'indice di banda (le 5 sottobande di una banda d ad esempio), il vettore d'onda appartenente alla prima zona di Brillouin e lo spin. N è il numero di celle elementari del cristallo ovvero il numero di vettori d'onda della prima zona; $\varphi_{ns}(\underline{x} - \underline{r}_i) = \chi_s \varphi_n(\underline{x} - \underline{r}_i)$ è la funzione d'onda di un elettrone nello stato n, s in un atomo individuato dal vettore posizione \underline{r}_i . L'approssimazione tight binding è allora matematicamente espressa dalla condizione:

$$\int \varphi_{ns}^*(\underline{x} - \underline{r}_i) \varphi_{n's'}(\underline{x} - \underline{r}_{i'}) d\underline{x} \approx 0 \quad \text{se } i \neq i' \quad (3.60)$$

L'operatore di campo della seconda quantizzazione è:

$$\Psi(\underline{x}) = \sum_{n\mathbf{k}s} \Psi_{n\mathbf{k}s}(\underline{x}) d_{n\mathbf{k}s} \quad (3.61)$$

Utilizzando la (3.59) e la definizione

$$d_{n\mathbf{k}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}_i} d_{n\mathbf{k}s} \quad (3.62)$$

la (3.61) diventa:

$$\psi(\underline{x}) = \sum_{n i s} \varphi_{n s}(\underline{x} - \underline{r}_i) d_{n i s} \quad (3.63)$$

$d_{n i s}$ è interpretato come l'operatore di annichilazione di un elettrone nello stato n, s e nel sito i . Grazie alle relazioni di ortonormalità delle onde piane:

$$\sum_{\underline{k}} e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}_i} e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}_{i'}} = N \delta_{i i'} \quad (3.64)$$

$$\sum_i e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}_i} e^{-i \underline{k}' \cdot \underline{r}_i} = N \sum_{\underline{g}} \delta_{\underline{k} - \underline{k}' + \underline{g}} \approx N \delta_{\underline{k} \underline{k}'} \quad (3.65)$$

(la (3.65) è rigorosamente esatta nel limite termodinamico) la (3.62) può essere invertita per dare:

$$d_{n \underline{k} s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}_i} d_{n i s} \quad (3.66)$$

L'hamiltoniana del sistema di elettroni appartenenti alle varie bande e ai vari atomi, che formalmente è del tipo:

$$H = \int d\underline{x} \psi^\dagger(\underline{x}) \left(-\frac{\nabla^2}{2m} + V \right) \psi(\underline{x}) + \frac{1}{2} \iint d\underline{x} d\underline{x}' \psi^\dagger(\underline{x}) \psi^\dagger(\underline{x}') \frac{e^2}{|\underline{x} - \underline{x}'|} \psi(\underline{x}) \psi(\underline{x}')$$

dove V rappresenta il potenziale nucleare agente sugli elettroni, può essere scritta esplicitamente utilizzando per l'operatore di campo la rappresentazione (3.61) nel caso dell'operatore ad un corpo e invece la (3.63)

nel secondo termine: $H =$

$$= \sum_{n\kappa s} E_{n\kappa} d_{n\kappa s}^+ d_{n\kappa s} + \frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3, n_4} \sum_{i_1, i_2, i_3, i_4} \sum_{s_1, s_2} \mathcal{U}(n_1, i_1, i_2, n_2, i_2, n_3, i_3, n_4, i_4) d_{n_1 i_1 s_1}^+ d_{n_2 i_2 s_2}^+ d_{n_3 i_3 s_2} d_{n_4 i_4 s_1} \quad (3.67)$$

L'hamiltoniana modello di Hubbard viene ottenuta dalla (3.67) se, coerentemente con la (3.60), si fa l'approssimazione di ritenere solo i termini per $i_1 = i_2 = i_3 = i_4$:

$$H = \sum_{n\kappa s} E_{n\kappa} d_{n\kappa s}^+ d_{n\kappa s} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{s_1, s_2} \sum_{n_1, n_2, n_3, n_4} \mathcal{U}_{n_1 n_2 n_3 n_4} \cdot d_{n_1 i s_1}^+ d_{n_2 i s_2}^+ d_{n_3 i s_2} d_{n_4 i s_1} = H^0 + H^1 \quad (3.68)$$

con U costante dipendente solo dagli indici di banda.

Utilizzando questo tipo di hamiltoniana si andrà ora a valutare, ancora una volta, l'equazione del moto della funzione di Green $\langle\langle d_1^+ d_2^+; d_3 d_4 \rangle\rangle$ con $1 \equiv \kappa 1 \equiv n_1, \kappa 1, s_1$

Risulta:

$$[d_1^+ d_2^+, H^0] = - (E_{n_1 \kappa 1} + E_{n_2 \kappa 2}) d_1^+ d_2^+ \quad (3.69)$$

$$[d_1^+ d_2^+, H^1] = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_{s, s'} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4} \sum_{\underline{q}_1, \underline{q}_2, \underline{q}_3, \underline{q}_4} \mathcal{U}_{m_1, m_2, m_3, m_4} e^{-i(\underline{q}_1 + \underline{q}_2) \cdot \underline{r}_i}$$

$$\cdot e^{i(\underline{q}_3 + \underline{q}_4) \cdot \underline{r}_i} [d_1^+ d_2^+, d_{m_1 \underline{q}_1 s}^+ d_{m_2 \underline{q}_2 s'}^+ d_{m_3 \underline{q}_3 s'} d_{m_4 \underline{q}_4 s}] =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2N^2} \sum_i \left\{ \sum_s \sum_{\underline{q}_1, \underline{q}_2, \underline{q}_4} \sum_{m_1, m_2, m_4} \left(\mathcal{U}_{m_1 m_2 n_2 m_4} e^{i(\underline{k}_2 + \underline{q}_4 - \underline{q}_1 - \underline{q}_2) \cdot \underline{r}_i} \right. \right. \\
&\quad \cdot d_{m_1 \underline{q}_1 s}^+ d_{m_2 \underline{q}_2 s_2}^+ d_{n_1 \underline{k}_1 s_1}^+ d_{m_4 \underline{q}_4 s} + \mathcal{U}_{m_1 m_2 n_1 m_4} \cdot \\
&\quad \left. e^{i(\underline{k}_1 + \underline{q}_4 - \underline{q}_1 - \underline{q}_2) \cdot \underline{r}_i} d_{m_1 \underline{q}_1 s}^+ d_{m_2 \underline{q}_2 s_1}^+ d_{m_4 \underline{q}_4 s} d_{n_2 \underline{k}_2 s_2}^+ \right) - \\
&\quad - \sum_{s'} \sum_{\underline{q}'_1, \underline{q}'_2, \underline{q}'_3} \sum_{m_1 m_2 m_3} \left(\mathcal{U}_{m_1 m_2 m_3 n_2} e^{i(\underline{q}'_3 + \underline{k}_2 - \underline{q}'_1 - \underline{q}'_2) \cdot \underline{r}_i} d_{m_1 \underline{q}'_1 s_2}^+ \right. \\
&\quad \cdot d_{m_2 \underline{q}'_2 s'}^+ d_{n_1 \underline{k}_1 s_1}^+ d_{m_3 \underline{q}'_3 s'} + \mathcal{U}_{m_1 m_2 m_3 n_1} e^{i(\underline{q}'_3 + \underline{k}_1 - \underline{q}'_1 - \underline{q}'_2) \cdot \underline{r}_i} \\
&\quad \left. \cdot d_{m_1 \underline{q}'_1 s_2}^+ d_{m_2 \underline{q}'_2 s'}^+ d_{m_3 \underline{q}'_3 s'} d_{n_2 \underline{k}_2 s_2}^+ \right) \Big\} = \frac{1}{2N} \sum_s \sum_{\underline{q}_1, \underline{q}_2, \underline{q}_3} \sum_{m_1, m_2, m_3} \\
&\quad \left\{ \left(\mathcal{U}_{m_1 m_2 n_2 m_3} \delta_{\underline{k}_2 + \underline{q}_3, \underline{q}_1 + \underline{q}_2} + \mathcal{U}_{m_2 m_1 m_3 n_2} \delta_{\underline{k}_2 + \underline{q}_3, \underline{q}_2 + \underline{q}_1} \right) \right. \\
&\quad \cdot d_{m_1 \underline{q}_1 s}^+ d_{m_2 \underline{q}_2 s_2}^+ d_{n_1}^+ d_{m_3 \underline{q}_3 s} - \left(\mathcal{U}_{m_2 m_1 n_1 m_3} \delta_{\underline{k}_1 + \underline{q}_3, \underline{q}_1 + \underline{q}_2} + \right. \\
&\quad \left. + \mathcal{U}_{m_1 m_2 m_3 n_1} \delta_{\underline{q}_3 + \underline{k}_1, \underline{q}_2 + \underline{q}_1} \right) d_{m_1 \underline{q}_1 s_1}^+ d_{m_2 \underline{q}_2 s}^+ d_{m_3 \underline{q}_3 s} d_{n_2}^+ \Big\} = \\
&= \frac{1}{N} \sum_s \sum_{\underline{q}_1, \underline{q}_2} \sum_{m_1, m_2, m_3} \left(\mathcal{U}_{m_1 m_2 n_2 m_3} d_{m_1 \underline{q}_1 s}^+ d_{m_2 \underline{q}_2 s_2}^+ d_{n_1}^+ d_{m_3 \underline{q}_1 + \underline{q}_2 - \underline{k}_2 s} - \right. \\
&\quad \left. - \mathcal{U}_{m_1 m_2 m_3 n_1} d_{m_1 \underline{q}_1 s_1}^+ d_{m_2 \underline{q}_2 s}^+ d_{m_3 \underline{q}_1 + \underline{q}_2 - \underline{k}_1 s} d_{n_2}^+ \right) \quad (3.70)
\end{aligned}$$

L'espressione (3.70) deve necessariamente essere sempli

ficata. Come nei paragrafi precedenti si può fare una approssimazione RPA. Ora esiste però anche un altro modo di procedere: si può supporre infatti che lo stato fondamentale $|g\rangle$ su cui vanno prese le medie sia completamente pieno di elettroni così che i termini del tipo $\langle g|d$ danno contributo nullo. E' facile verificare che in entrambi i casi si ottiene lo stesso risultato:

$$d_1^+ d_2^+ d_3^+ d_4 \approx \delta_{34} d_1^+ d_2^+ - \delta_{24} d_1^+ d_3^+ + \delta_{14} d_2^+ d_3^+ \quad (3.71)$$

$$d_1^+ d_2^+ d_3 d_4^+ \approx \delta_{23} d_1^+ d_4^+ - \delta_{13} d_2^+ d_4^+ \quad (3.72)$$

La (3.70) diventa allora:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_s \sum_{q_1, q_2} \sum_{m_1, m_2, m_3} \left\{ \mu_{m_1 m_2 m_3} \left(\delta_{n_1 m_3} \delta_{\underline{k}_1, q_1 + q_2 - \underline{k}_2} \delta_{s_1 s} \cdot \right. \right. \\ & \cdot d_{m_1 q_1 s}^+ d_{m_2 q_2 s_2}^+ - \delta_{m_2 m_3} \delta_{q_2, q_1 + q_2 - \underline{k}_2} \delta_{s_2 s} d_{m_1 q_1 s}^+ d_{1+}^+ \\ & \left. \left. + \delta_{m_1 m_3} \delta_{q_1, q_1 + q_2 - \underline{k}_2} d_{m_2 q_2 s_2}^+ d_{1+}^+ \right) - \mu_{m_1 m_2 m_3} n_1 \cdot \right. \\ & \cdot \left(\delta_{m_2 m_3} \delta_{q_2, q_1 + q_2 - \underline{k}_1} d_{m_1 q_1 s_1}^+ d_2^+ - \delta_{m_1 m_3} \delta_{q_1, q_1 + q_2 - \underline{k}_1} \cdot \right. \\ & \left. \cdot \delta_{s_1 s} d_{m_2 q_2 s}^+ d_2^+ \right) \left. \right\} = \frac{1}{N} \sum_{q, n, n'} \left\{ \mu_{n n' n_2 n_1} d_{n \underline{k}_1 - q s_1}^+ \cdot \right. \\ & \left. \cdot d_{n' \underline{k}_2 + q s_2}^+ - \mu_{n n' n_2 n_1} d_{n \underline{k}_2 s_2}^+ d_{1+}^+ + 2 \mu_{n n' n_2 n_1} \cdot \right. \end{aligned}$$

$$\cdot d_{n'_1 k_1 s_1}^+ d_{n'_2 k_2 s_2}^+ d_{n_1 k_1 s_1}^+ d_{n_2 k_2 s_2}^+ + \mu_{n_1 n_2 n_3 n_4} \cdot d_{n_1 k_1 s_1}^+ d_{n_2 k_2 s_2}^+ \left. \vphantom{\mu_{n_1 n_2 n_3 n_4}} \right\} \quad (3.73)$$

In base alla definizione di U è ragionevole fare l'approssimazione

$$\mu_{n_1 n_2 n_3 n_4} = \delta_{n_1 n_4} \delta_{n_2 n_3} \mu_{n_1 n_2 n_2 n_1} = \delta_{n_1 n_4} \delta_{n_2 n_3} \mu_{n_1 n_2} \quad (3.74)$$

Si ottiene allora:

$$[d_1^+ d_2^+, H'] = \frac{1}{N} \mu_{n_1 n_2} \sum_{\underline{q}} d_{n_1 k_1 - \underline{q} s_1}^+ d_{n_2 k_2 + \underline{q} s_2}^+ + Z(n_1, n_2) d_1^+ d_2^+ \quad (3.75)$$

$$\text{con } Z(n_1, n_2) = \mu_{n_1 n_1} + \mu_{n_2 n_2} - 2 \sum_n (\mu_{n_1 n} + \mu_{n n_2}) \quad (3.76)$$

Poiché $\langle q | [d_1^+ d_2^+, d_3 d_4] | q \rangle$ è sempre dato dalla (3.12)

l'equazione del moto che interessa si scrive:

$$\left(\omega + E_{n_1 k_1} + E_{n_2 k_2} - Z(n_1, n_2) \right) \langle\langle d_1^+ d_2^+ ; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} = A + \frac{1}{N} \mu_{n_1 n_2} \sum_{\underline{q}} \langle\langle d_{n_1 k_1 - \underline{q} s_1}^+ d_{n_2 k_2 + \underline{q} s_2}^+ ; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} \quad (3.77)$$

Usando ancora la stessa tecnica di soluzione applicata nei paragrafi precedenti (ora è $B = -1/N \mu_{n_1 n_2}$ e $V(q) = 1$) si arriva a:

$$\langle\langle d_1^+ d_2^+ ; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} = \frac{A}{\omega + E_{n_1 k_1} + E_{n_2 k_2} - Z(n_1, n_2)} .$$

$$\cdot \left[1 - \frac{1}{N} \mu_{n_1 n_2} \sum_{\underline{q}} \frac{1}{\omega + E_{n_1 \underline{k}_1 - \underline{q}} + E_{n_2 \underline{k}_2 + \underline{q}} - Z(n_1, n_2)} \right]^{-1} \quad (3.78)$$

I calcoli condotti in questo paragrafo costituiscono una generalizzazione del modello proposto da Sawatzky nel 1977 (16) in cui viene impiegata una hamiltoniana di Hubbard valida solo nel caso di banda s non degenerate:

$$H = \sum_{\underline{k}s} E_{\underline{k}} d_{\underline{k}s}^+ d_{\underline{k}s} + \mu \sum_i d_{i,s}^+ d_{i-s}^+ d_{i-s} d_{i,s} \quad (3.79)$$

L'hamiltoniana (3.68) qui usata si riduce alla (3.79) per

$$\mu_{n_1 n_2 n_3 n_4} = \mu \delta_{n_1 n_2} \delta_{n_3 n_4} \delta_{n_3 n_4} \delta_{n_4 n_1} \delta_{s_2, s_1}, \quad E_{n\underline{k}} = E_{\underline{k}} \delta_{n n_0} \quad (3.80)$$

Ne segue che tutti i risultati che verranno trovati nel capitolo 4 sugli spettri Auger dei metalli a banda stretta sono riducibili con l'uso della (3.80) a quelli trovati da Sawatzky. Va notato però che il metodo proposto da Sawatzky per la risoluzione dell'equazione del moto, metodo basato sulla definizione di funzioni di Green miste con indici di sito e vettori d'onda, è notevolmente più limitato del presente. Esso è applicabile solo se il potenziale $V(\underline{q})$ che appare nell'equazione del moto è indipendente dal vettore d'onda \underline{q} rispetto al quale

viene eseguita la sommatoria. Seguendo invece lo schema dello sviluppo perturbativo risommato, qui proposto, è possibile ottenere risultati più generali con hamiltoniane diverse da quella di Hubbard.

CAPITOLO QUATTRO

TRANSIZIONI AUGER CVV NEI METALLI

I risultati generali ottenuti nel capitolo precedente verranno ora impiegati per ricavare l'espressione del rate Auger nelle transizioni CVV dei metalli.

Il capitolo è diviso in due parti: la prima è dedicata ai metalli semplici trattati nell'ambito del modello a plasmoni, mentre la seconda è dedicata ai metalli di transizione affrontati con un approccio alla Hubbard. In entrambi i casi vengono proposti confronti tra i risultati ottenuti con il presente lavoro e quelli teorici e/o sperimentali già presenti in letteratura.

Nella prima sezione verrà usato il sistema di unità di misura in cui $\hbar=1$, $m=\frac{1}{2}$, $e^2=2$ che risulta essere particolarmente comodo. Nella seconda si porrà invece

solo $\hbar=1$.

PARTE PRIMA: METALLI SEMPLICI

4-1 FORMULA DEL RATE AUGER

Come visto nel capitolo 2 l'espressione del rate Auger CVV a temperatura nulla si scrive:

$$N(\omega) = -4\pi \sum_{1,2,3,4} \left(M_{ca21} - M_{ac21} \right)^* \left(M_{ca34} - M_{ac34} \right).$$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \langle\langle d_1^+ d_2^+ ; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega+i\eta} \text{ con } \omega = -E_c - E \quad (4.1)$$

Nel caso di metalli semplici per la funzione di Green può essere adottata l'espressione (3.58) ottenuta con il modello a plasmoni. Comune è infatti la convinzione che questo tipo di eccitazioni collettive giuochi un ruolo prominente nelle transizioni CVV degli elementi del I, II e III gruppo della tavola periodica. Per non complicare troppo i calcoli numerici si farà riferimento

alla approssimazione di ordine 0 della (3.58) con A approssimato da $\frac{1}{2\pi} (\delta_{23} \delta_{14} - \delta_{13} \delta_{24})$:

$$\langle\langle d_1^+ d_2^+ ; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} (\delta_{23} \delta_{14} - \delta_{13} \delta_{24}) \left(\omega + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2} - \sum (\omega, \underline{k}_1, \underline{k}_2) \right)^{-1} \quad (4.2)$$

Supponendo che gli elementi di matrice che compaiono in (4.1) siano costanti, eseguendo le somme su $3 = \underline{k}_3 s_3$, $4 = \underline{k}_4 s_4$ ed s_1, s_2 si ottiene:

$$N(\omega) \propto - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} G(\omega + i\eta) \quad (4.3)$$

$$\text{con } G(\omega) = \sum_{\underline{k}_1, \underline{k}_2} \left(\omega + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2} - \sum (\omega, \underline{k}_1, \underline{k}_2) \right)^{-1} \quad (4.4)$$

L'espressione generale della auto-energia è data dalle (3.55-56). Qui ora si può prendere la popolazione di plasmoni nello stato \underline{q} uguale a zero. Ciò è giustificato dal fatto che creazioni per eccitazione termica sono certo da scartare ($\omega_p \gg kT$). Inoltre i plasmoni prodotti in seguito alla creazione delle buche di core decadono così velocemente (attraverso processi di ordine superiore rispetto a quello proibito della figura 3.3) da poter considerare rilassato lo stato fondamentale. L'ordine di grandezza del rapporto (numero di plasmoni presenti al secondo)/(numero di buche create al secondo) = $n\tau \approx n \cdot 10^{-16}$, con n =(numero di plasmoni creati per ogni buca

di core) e γ = (vita media di un plasmone) $\approx \frac{1}{\omega_p}$, motiva questa affermazione. L'espressione della self-energy per $n_{\underline{q}}=0$ diventa allora:

$$\begin{aligned} \Sigma(\omega+i\eta, \underline{k}_1, \underline{k}_2) = & \sum_{\underline{q} < q_c} |g_{\underline{q}}|^2 \left(\frac{1}{\omega+i\eta - \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1} + E_{\underline{k}_2+\underline{q}}} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\omega+i\eta - \omega_{\underline{q}} + E_{\underline{k}_1+\underline{q}} + E_{\underline{k}_2}} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Le somme su \underline{q} possono essere trasformate in un integrale in base alla relazione $\sum_{\underline{q}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{q}$ per un volume unitario. Nelle unità di misura che si stanno usando (in cui l'unica dimensione fisica rimane la lunghezza espressa in unità di raggi di Bohr) è conveniente lavorare con la quantità adimensionata $r_s = r_0/a_0$ dove $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.529 \text{ \AA}$ è il raggio di Bohr ed r_0 è il cosiddetto raggio caratteristico definito dalla relazione $V_e = 1/n = \frac{4\pi}{3} r_0^3$ dove V_e è il volume a disposizione di un singolo elettrone ed n la densità elettronica. Tutte le grandezze di interesse si esprimono facilmente in termini di r_s . Ad esempio:

$$n = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} r_0^3} \longrightarrow \frac{1}{\frac{4\pi}{3} r_s^3} \quad [a_0^{-3}]$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \longrightarrow \frac{1.92}{r_s} \quad [a_0^{-1}]$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \longrightarrow \frac{3.68}{r_s^2} \text{ Ryd. } [a_0^{-2}]$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \longrightarrow \sqrt{\frac{12}{r_s^3}} \text{ Ryd. } [a_0^{-2}] \quad (4.6)$$

L'energia di un elettrone nello stato di particella singola k è dunque: $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m^* \rightarrow \alpha k^2$ con $\alpha = m/m^*$. Scegliendo come asse polare ora la direzione di \underline{k}_2 ora quella di \underline{k}_1 la (4.5) diventa:

$$\Sigma(\omega + i\eta, \underline{k}_1, \underline{k}_2) = f(\omega + i\eta, \underline{k}_1, \underline{k}_2) + f(\omega + i\eta, \underline{k}_2, \underline{k}_1) \quad (4.7)$$

$$\text{con } f(\omega + i\eta, \underline{k}_1, \underline{k}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{q_c} 2\pi q^2 dq \int_{-1}^1 dx \frac{4\pi}{q^2} \omega_p \cdot$$

$$\frac{1}{\omega + i\eta + \alpha k_1^2 + \alpha k_2^2 + \alpha q^2 + 2\alpha k_2 q x} \quad (4.8)$$

$$\text{avendo posto } \omega_q = \omega_p \text{ e } |q_q|^2 = \frac{1}{2} V q \omega_p \longrightarrow \frac{4\pi}{q^2} \omega_p \cdot$$

L'integrazione su x fornisce:

$$f(\omega, 1, 2) = \frac{\omega_p}{2\pi \alpha k_2} \int_0^{q_c} dq \frac{1}{q} \log \left(\frac{\omega - \omega_p + \alpha k_1^2 + \alpha k_2^2 + \alpha q^2 + 2\alpha k_2 q}{\omega - \omega_p + \alpha k_1^2 + \alpha k_2^2 + \alpha q^2 - 2\alpha k_2 q} \right) \quad (4.9)$$

La (4.9) deve necessariamente essere integrata per via numerica in quanto gli integrali delle funzioni del tipo $\frac{1}{q} \log \left(\frac{q^2 + aq + b}{q^2 - aq + b} \right)$ con $b \in \mathbb{C}$ ammettono unicamente una rappresentazione per serie. Le parti reale ed immaginaria della (4.8) si scrivono:

$$\operatorname{Re} f(\omega + i\eta, E_1, E_2) = \frac{\omega_P}{2\pi\sqrt{\alpha}E_2} \int_0^{q_c} \frac{dq_{\perp}}{q} \log \left(\frac{(\omega - \omega_P + E_1 + E_2 + \alpha q^2 + 2q\sqrt{\alpha}E_2)^2 + \eta^2}{(\omega - \omega_P + E_1 + E_2 + \alpha q^2 - 2q\sqrt{\alpha}E_2)^2 + \eta^2} \right) \quad (4.10)$$

$$\operatorname{Im} f(\omega + i\eta, E_1, E_2) = \frac{\omega_P}{2\pi\sqrt{\alpha}E_2} \int_0^{q_c} \frac{dq_{\perp}}{q} \left\{ \arctan \left(\frac{\eta}{\omega - \omega_P + E_1 + E_2 + \alpha q^2 + 2q\sqrt{\alpha}E_2} \right) - \arctan \left(\frac{\eta}{\omega - \omega_P + E_1 + E_2 + \alpha q^2 - 2q\sqrt{\alpha}E_2} \right) \right\} \quad (4.11)$$

Per la $G(\omega)$ si ha dunque:

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \theta(\omega + i\eta) &= \frac{1}{(2\pi)^6} (4\pi)^2 \int_0^{K_F} dk_1 \int_0^{K_F} dk_2 \frac{-(\eta - \operatorname{Im} \Sigma) k_1^2 k_2^2}{(\omega + E_{k_1} + E_{k_2} - \operatorname{Re} \Sigma)^2 + (\eta - \operatorname{Im} \Sigma)^2} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^4 \omega^3} \int_0^{\omega_{EF}} dE_1 \int_0^{\omega_{EF}} dE_2 \frac{-(\eta - \operatorname{Im} \Sigma) \sqrt{E_1} \sqrt{E_2}}{(\omega + E_1 + E_2 - \operatorname{Re} \Sigma)^2 + (\eta - \operatorname{Im} \Sigma)^2} \quad (4.12) \end{aligned}$$

con $\operatorname{Re} \Sigma = \operatorname{Re} f(1,2) + \operatorname{Re} f(2,1)$ e $\operatorname{Im} \Sigma = \operatorname{Im} f(1,2) + \operatorname{Im} f(2,1)$ con ovvio significato dei simboli. In definitiva:

$$N(\omega) \propto \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^{\omega_{EF}} dE_1 \int_0^{\omega_{EF}} dE_2 \frac{(\eta - \operatorname{Im} \Sigma) \sqrt{E_1} \sqrt{E_2}}{(\omega + E_1 + E_2 - \operatorname{Re} \Sigma)^2 + (\eta - \operatorname{Im} \Sigma)^2} \quad (4.13)$$

4-2 PLASMONI DI VOLUME

Come primo esempio di applicazione numerica della (4.13) si è considerato lo spettro L_{23} VW dell'alluminio.

I parametri che devono essere usati in questo caso sono raggruppati nella tabella 4.1:

	r_s	E_F (4.6)	ω_p (4.6)	q_c (3.39)	α (17)
Al	2.07	0.86	1.16	0.5	0.9

tabella 4.1

I numeri tra parentesi indicano le formule o i riferimenti bibliografici da cui sono state ricavate le corrispondenti quantità. Il risultato dell'integrazione della (4.13) (eseguita per mezzo di una combinazione delle formule di quadratura di Simpson e Newton) è mostrato nella figura 4.1. Per confronto viene riportata, tratteggiata, la curva corrispondente alla autoconvoluzione della densità degli stati di particella libera. Le due curve sono state normalizzate alla stessa altezza; in realtà l'autoconvoluzione ha una intensità maggiore dovendo essere l'area sottesa uguale in entrambi i casi. Due sono le caratteristiche principali che si possono notare in figura 4.1: la presenza di un picco secondario nella regione delle basse energie cinetiche e lo spostamento del picco principale, di forma sostanzialmente immutata rispetto all'autoconvoluzione, verso la zona di energia

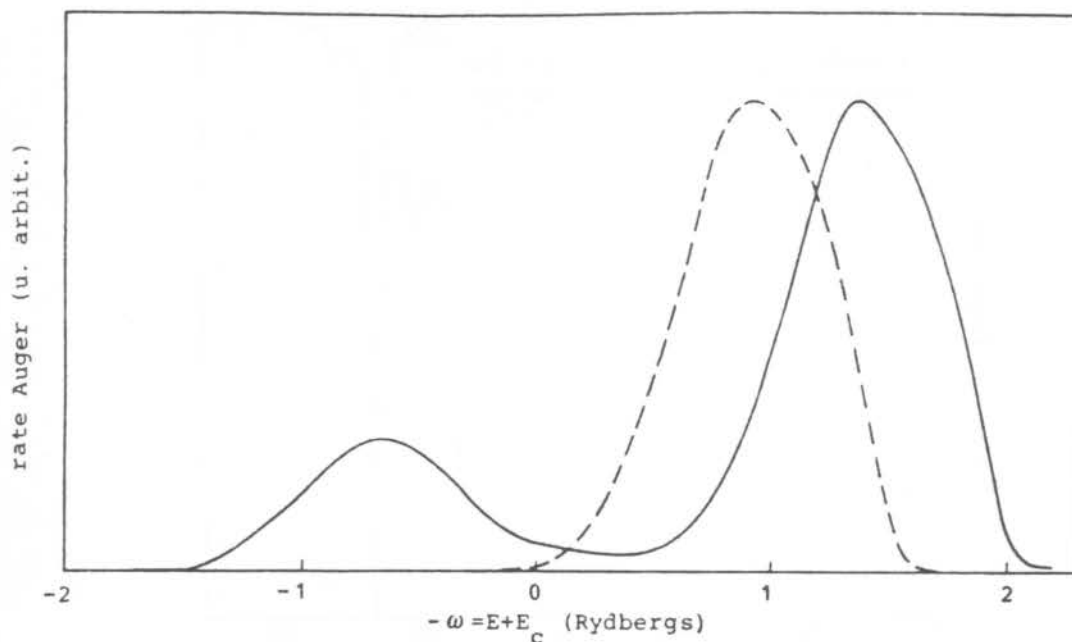


figura 4.1: spettro teorico della transizione Auger
 $L_{23}VV$ dell'alluminio

più alta. La distanza tra i due picchi è circa 2 Ryd. e l'intensità relativa 28%. Misure sperimentali dello spettro $L_{23}VV$ dell'alluminio, con cui poter confrontare questi risultati, sono poche e non molto recenti. Nella figura 4.2 viene mostrato lo spettro differenziale ottenuto da Suleman e Pattinson (18) mentre nella figura 4.3 è riportato quello integrale di Powell (19). A questi spettri, come già accennato nel capitolo 2, va sottratto un fondo variabile. Al momento la mancanza di una tecnica in grado di stimare in modo non arbitrario il fondo rende l'interpretazione degli spettri Auger CVV al-

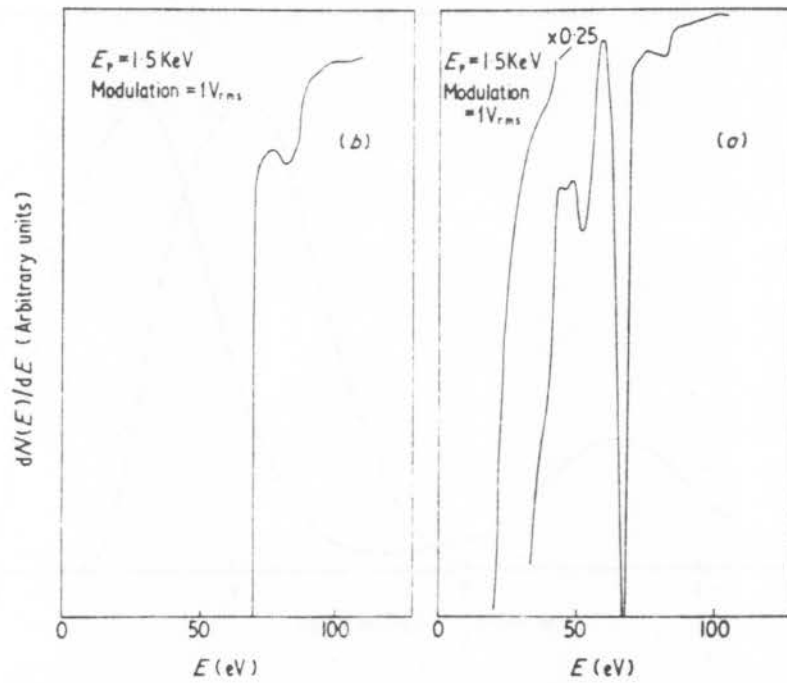


figura 4.2: spettro differenziale di Suleman e Patinson

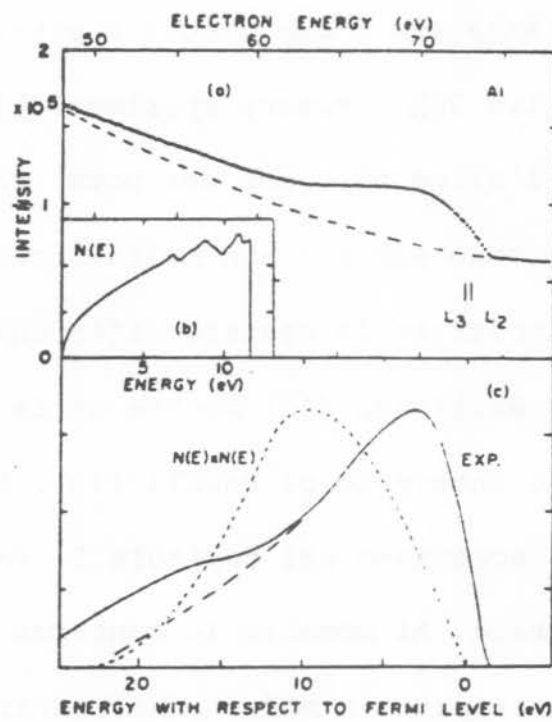


figura 4.3: spettro integrale di Powell

quanto dubbia. A questa regola non sfuggono né lo spettro di Suleman e Pattinson, che riportando $dN(E)/dE$ eliminano almeno il fondo costante, né quello di Powell che usa criteri di "ragionevolezza" per intuire la forma di tale fondo. La dipendenza dei risultati dall'operazione di sottrazione è considerevole. Ciò è messo in evidenza nella figura 4.4 in cui alla curva sperimentale di Powell vengono sottratti vari tipi di fondo tutti

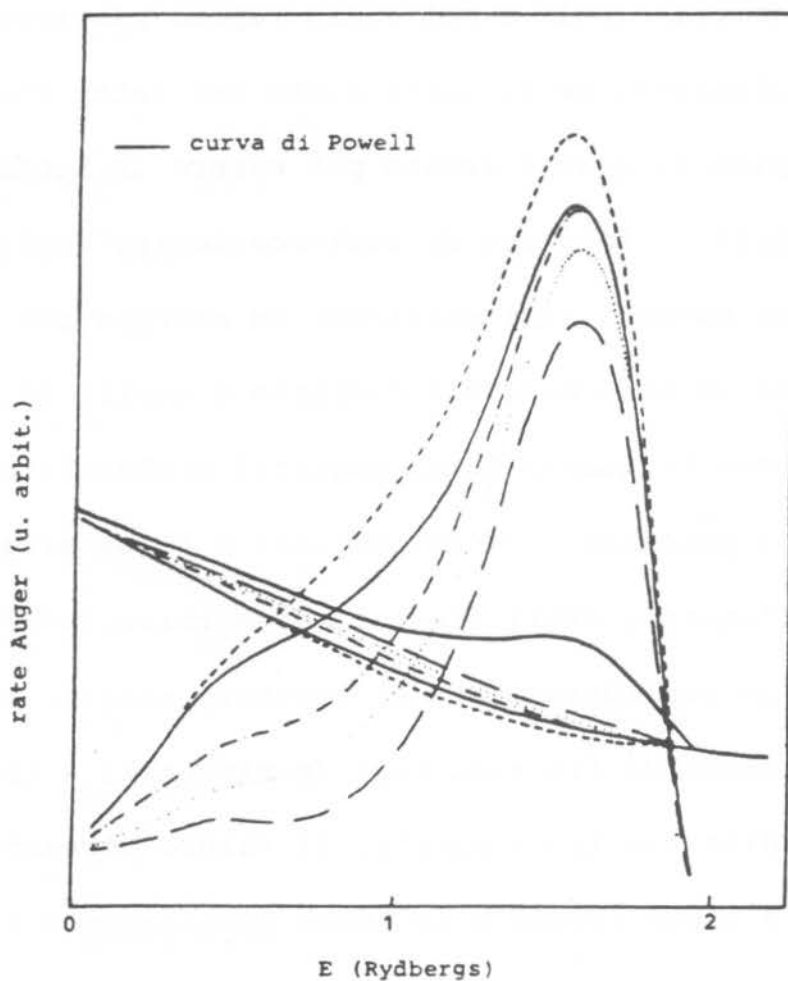


figura 4.4: risultati sperimentali di Powell dopo la sottrazione di vari tipi di fondo

ugualmente "ragionevoli". Dalle figure 4.2-4 è comunque possibile trarre alcune conclusioni. La struttura dello spettro fatta di un picco principale ed uno secondario ad energia più bassa è confermata. La distanza tra i due picchi è circa 1.1 Ryd. nello spettro di Suleman e Pat-tinson e 1 Ryd. in quello di Powell. L'intensità relativa è di più difficile stima: in base alla figura 4.4 essa potrebbe oscillare tra il 15 e il 35% . Il fronte destro del picco principale è molto più ripido rispetto all'autoconvoluzione. Se si tiene conto del fatto che la salita ripida di questo fronte può essere in buona parte attribuita al fenomeno di back-scattering degli elettroni Auger uscenti (gli elettroni ad energia più alta sono pesati in modo maggiore rispetto a quelli ad energia inferiore in quanto hanno maggiori probabilità di superare il potenziale di estrazione) o forse alla dipendenza dall'energia degli elementi di matrice, aspetti non presi in considerazione nel presente studio, il principale disaccordo tra risultati sperimentali e teorici rimane la distanza tra i picchi. Il valore ottenuto teoricamente è certo troppo alto anche considerando l'incertezza del dato sperimentale.

Nel tentativo di ridurre questa discrepanza, si può

notare che la distanza tra i due picchi, che d'ora in poi verrà indicata con Δ , è dipendente da ω_p e q_c e che il valore di quest'ultimo in base ai ragionamenti del paragrafo 3-2, fissato per esso un limite superiore, rimane per il resto alquanto arbitrario. Una relazione approssimata tra Δ , ω_p e q_c può essere ricavata considerando che i massimi della (4.13) sono ottenuti in corrispondenza dell'annullamento del denominatore ovvero

$$\text{per } \omega = \sum (\omega, \kappa_1, \kappa_2) - E_{\kappa_1} - E_{\kappa_2} \quad (4.14)$$

Usando questo valore di ω nell'espressione (4.5) e sostituendo $\underline{k} \cdot \underline{q}$ con il suo valore medio, che è zero, si ha:

$$\Sigma = \sum_{\underline{q}} |\underline{g}_{\underline{q}}|^2 \frac{2}{\Sigma - \omega_p + \alpha q^2} \quad (4.15)$$

La trasformazione della somma in integrale fornisce:

$$\begin{aligned} \Sigma &= \frac{2e^2}{\pi} \omega_p \int_0^{q_c} \frac{1}{\Sigma - \omega_p + \alpha q^2} dq = \\ &= \frac{2e^2}{\pi} \omega_p \frac{1}{\sqrt{\alpha(\Sigma - \omega_p)}} \arctan \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\Sigma - \omega_p}} \cdot q_c \right) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Per piccoli q_c e per Σ non troppo prossimo ad ω_p l'arcotangente può essere approssimata con l'argomento così che si ricava:

$$\Sigma = \frac{2\beta}{\Sigma - \omega_p} \quad \text{con} \quad \beta = \sum_{\underline{q} < q_c} |\underline{g}_{\underline{q}}|^2 = \frac{e^2}{\pi} \omega_p q_c \quad (4.17)$$

Le soluzioni dell'equazione algebrica di secondo grado in ω sono: $\omega_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\omega_p \pm \sqrt{\omega_p^2 + 8\beta} \right)$; di conseguenza la differenza tra i due corrispondenti valori di ω per cui la (4.14) è soddisfatta, cioè Δ , è data da: $\Delta = \omega_+ - \omega_- = \sqrt{\omega_p^2 + 8\beta}$. Per $\epsilon^2 = 2$ in definitiva è:

$$\Delta = \omega_p \sqrt{1 + \frac{16}{\pi} \frac{q_c}{\omega_p}} \quad (4.18)$$

Con i valori della tabella 4.1 la (4.18) fornisce $\Delta = 2.07$ Ryd. in ottimo accordo con la separazione effettiva della figura 4.1. Come accennato in precedenza non è irragionevole pensare che l'effettivo vettore d'onda di taglio sia più piccolo del valore fornito dalla non conservazione energia-impulso per i processi di figura 3.3.

Al diminuire di q_c la distanza Δ decresce come mostrato nella figura 4.5 in accordo con i valori forniti dalla (4.18). Contemporaneamente l'intensità del picco plasmonico diminuisce fino a scomparire per $q_c \rightarrow 0$. Da una analisi della (4.18) risulta però che per $\omega_p = 1.16$ Ryd. per nessun valore di q_c può essere $\Delta \sim 1-1.1$ Ryd.. Il problema rimane irrisolto anche se si fa ricorso ad una espressione più complicata dell'energia dei plasmoni dipendente dal vettore d'onda: $\omega_q = \omega_p \left[1 + A \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 \right]$ ed una costante di accoppiamento del tipo $|g_q|^2 = \frac{1}{2} V q \omega_p^2 / \omega_q$ (20),

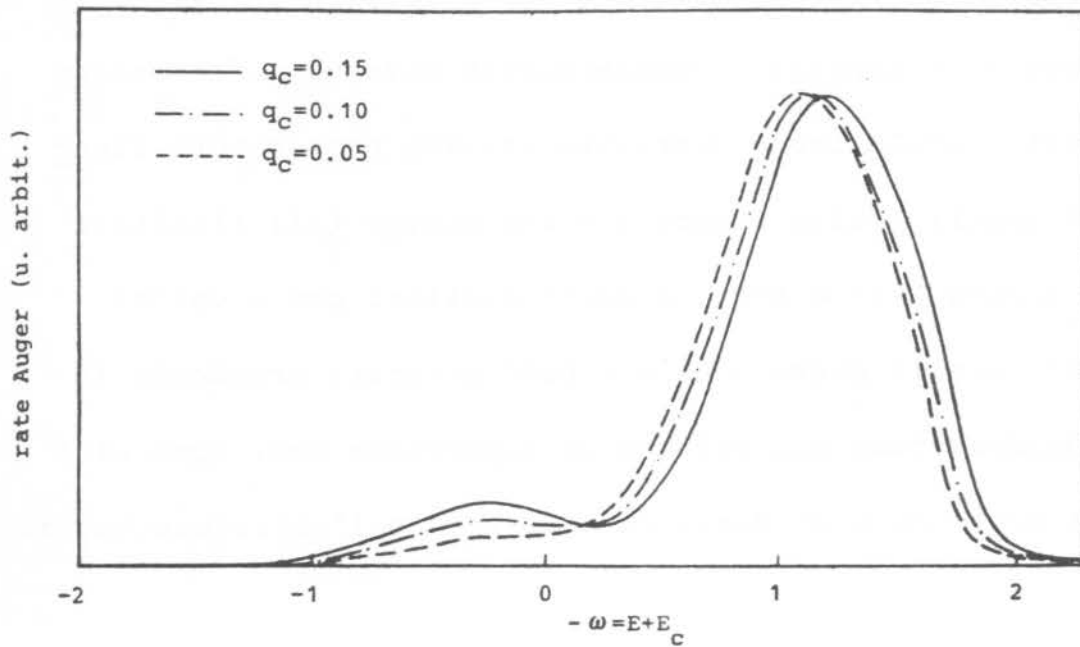


figura 4.5: variazioni dello spettro dell'alluminio al diminuire di q_c

prendendo contemporaneamente per ω_p il valore sperimentale di 1.1 Ryd.. Risultati analoghi sono stati trovati

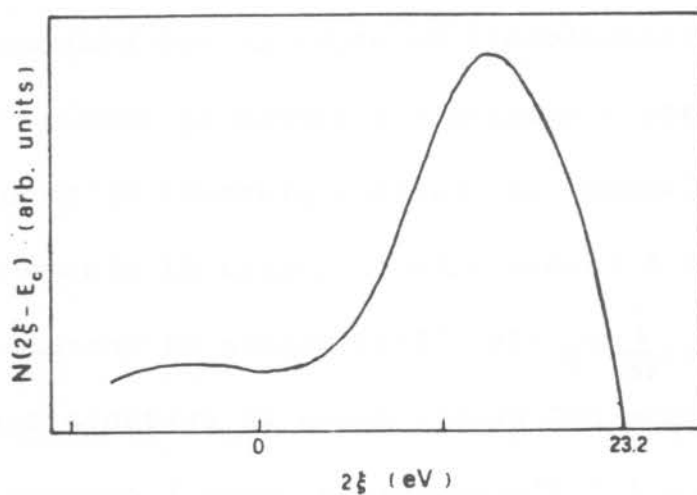


figura 4.6: spettro teorico dell'alluminio ottenuto in (21)

anche in un recente lavoro teorico (21) in cui viene impiegato un approccio completamente diverso (interazione elettrone-elettrone descritta tramite propagatori rinormalizzati). Dalla figura 4.6 che mostra tali risultati si ricava $\Delta \approx 1.4$ Ryd.. Accordi migliori con i valori sperimentali possono essere però ottenuti prendendo in considerazione gli effetti di superficie che, come si è già avuto modo di dire, caratterizzano l'emissione Auger.

4-3 PLASMONI DI SUPERFICIE

Oscillazioni collettive si instaurano non solo in un plasma tridimensionale ma anche in uno bidimensionale. Nel linguaggio quantistico questo si traduce nell'esistenza di plasmoni di volume e plasmoni di superficie la cui energia è legata alla frequenza di plasma dalla relazione: $\omega_{ps} = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_p$ (14). L'esistenza di entrambi i tipi di eccitazione può essere messa in evidenza osservando nella figura 4.7 l'energy-loss, cioè i conteggi elettronici registrati in prossimità del fascio primario,

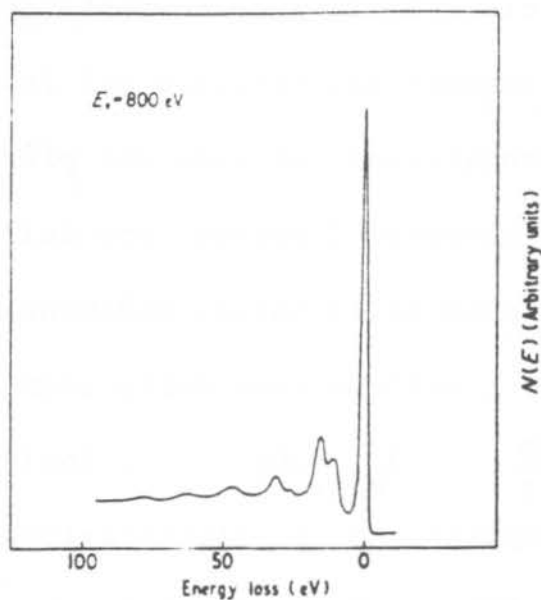


figura 4.7: energy-loss dell'esperimento di Suleman e Pattinson

dell'esperimento di Suleman e Pattinson. Sul lato a bassa energia del picco principale, corrispondente al fascio primario, si notano una serie di picchi dovuti alla cessione di energia da parte degli elettroni in favore di quanti di eccitazione. I primi due picchi sono a 11 e 15.6 eV. In base ai valori teorici di ω_{ps} e ω_p , rispettivamente di 11.2 e 15.8 eV, essi possono essere attribuiti alla creazione di plasmoni di superficie e di volume. Nell'energy-loss l'intensità del picco dovuto ai plasmoni di volume è più elevato dell'altro. Per gli elettroni emessi nelle transizioni Auger le cose potrebbero stare diversamente con una prevalenza degli effet-

ti di superficie (al riguardo dovrebbe essere importante il ruolo giuocato dall'energia del fascio primario).

Volendo considerare il caso dei plasmoni di superficie occorre rivedere l'espressione della auto-energia in quanto, a causa della natura bidimensionale del vettore \underline{q} , ora la trasformazione delle somme in integrali si scrive: $\sum_{\underline{q}} \approx \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\underline{q}$. Inoltre il coefficiente di accoppiamento per l'interazione elettroni-plasmoni di superficie può essere riscritto in analogia al caso precedente come: $|g_{\underline{q}}|^2 = \frac{1}{2} V_{\underline{q}} \omega_{ps}$ dove ora $V_{\underline{q}}$ è però la trasformata di Fourier del potenziale coulombiano bidimensionale:

$$V_{\underline{q}} = \int d^2 \underline{r} \frac{e^2}{r} e^{-i \underline{q} \cdot \underline{r}} = \frac{2\pi e^2}{q} \quad (4.19)$$

Approssimando i termini $\underline{k} \cdot \underline{q}$ con il loro valore medio,

$\underline{k} \cdot \underline{q} = 0$, la self-energy diventa:

$$\begin{aligned} \Sigma(\omega, \kappa_1, \kappa_2) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{q_c} dq q \int_0^{2\pi} d\phi \frac{\pi e^2}{q} \omega_{ps} \frac{2}{\omega - \omega_{ps} + \alpha \kappa_1^2 + \alpha \kappa_2^2 + \alpha q^2} = \\ &= e^2 \omega_{ps} \int_0^{q_c} dq \frac{1}{\omega - \omega_{ps} + E_1 + E_2 + \alpha q^2} = \\ &= \frac{2 \omega_{ps}}{\sqrt{\alpha} \sqrt{\omega - \omega_{ps} + E_1 + E_2}} \cdot \arctan \left(\frac{q_c \sqrt{\alpha}}{\sqrt{\omega - \omega_{ps} + E_1 + E_2}} \right) \quad (4.20) \end{aligned}$$

La formula del rate Auger è ancora data dalla (4.13) con

Re \bar{Z} e Im \bar{Z} parti reale e immaginaria della (4.20) per ω cambiato in $\omega + i\eta$. Lo spettro presenta anche in questo caso due massimi la cui distanza approssimata (ragionando come nel caso dei plasmoni di volume) è fornita da $\Delta = \sqrt{\omega_{ps}^2 + 8\beta}$ dove ora però $\beta = \sum_{q < q_c} |g_q|^2 = \omega_{ps} q_c$ così che in definitiva:

$$\Delta = \omega_{ps} \sqrt{1 + 8 \frac{q_c}{\omega_{ps}}} \quad (4.21)$$

4-3-1 ALLUMINIO $L_{23}VV$

L'ipotesi della natura bidimensionale del gas di plasmoni permette di migliorare la comprensione dello spettro $L_{23}VV$ dell'alluminio. La figura 4.8 mostra l'andamento del rate Auger teorico ottenuto con il valore di ω_{ps} di 11 eV (0.8 Ryd.). Il valore di q_c è stato posto pari a 0.075 come si ricava dalla (4.21) per $\Delta = 1.05$ Ryd. e $\omega_{ps} = 0.8$ Ryd.; per i valori degli altri parametri si è fatto riferimento sempre alla tabella 4.1. Nella stessa figura i triangoli indicano la curva sperimentale di Powell dopo la correzione per il fondo proposta

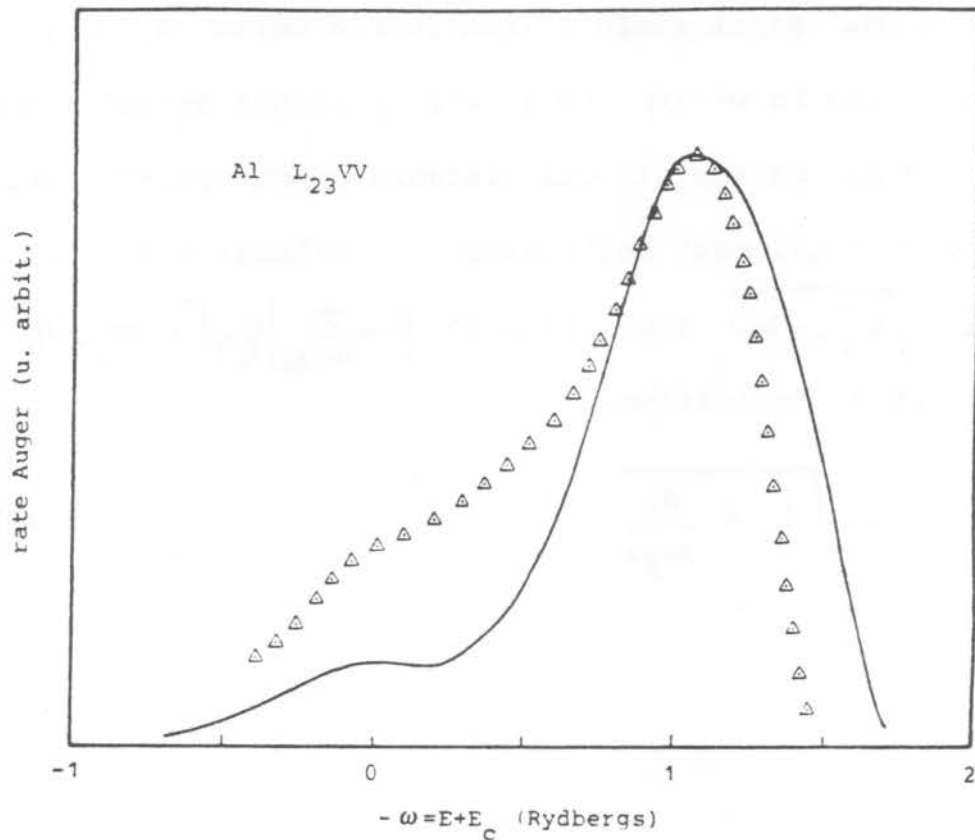


figura 4.8: spettro teorico Al $L_{23}VV$ ottenuto con l'uso di plasmoni di superficie

dallo stesso autore. Vista la grande incertezza su tale operazione di sottrazione, il confronto è da considerarsi soddisfacente. Il rapporto teorico tra le altezze dei picchi risulta 0.15 che è il limite inferiore ricavabile dalla figura 4.4.

4-3-2 MAGNESIO KVV

Un secondo esempio di spettro Auger con una tipica struttura a bassa energia dovuta a loss plasmonico è lo spettro KVV del magnesio. La figura 4.9 riproduce una porzione dei risultati sperimentali ottenuti da Davies, Jennison e Weightman nel 1984 (22). La linea tratteggiata indica il contributo del fondo proposto dagli autori. Tale contributo, alla luce della figura 4.10 che ripor-

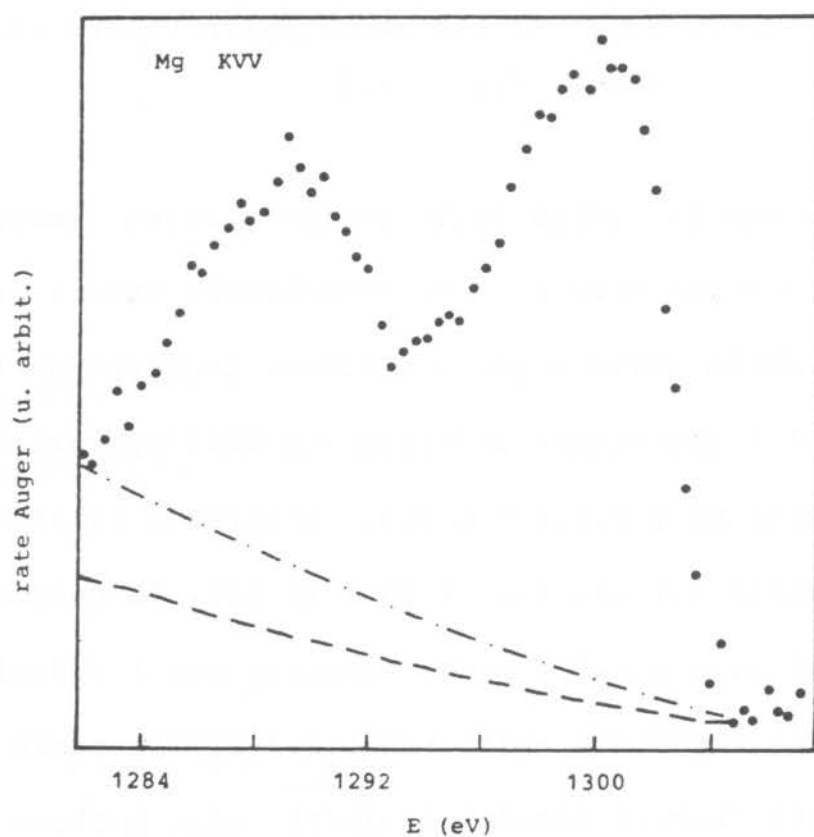


figura 4.9: porzione dello spettro KVV del magnesio riportato in (22)

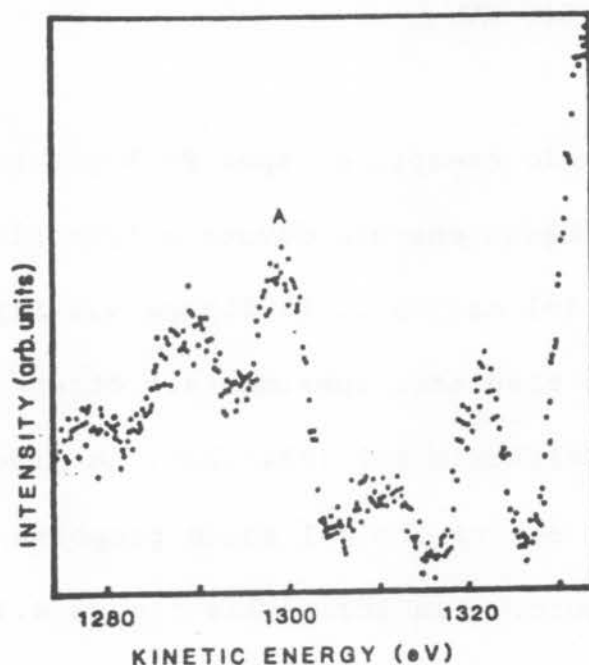


figura 4.10: porzione più ampia dello stesso spettro di figura 4.9

ta una porzione più ampia dello stesso spettro, sembra sottostimato e potrebbe più ragionevolmente essere rappresentato dalla curva a punto e linea. La distanza tra i due picchi è abbastanza indipendente dall'operazione di sottrazione ed è circa 0.8 Ryd. . L'altezza relativa invece potrebbe variare tra il 50 e il 65%. Il calcolo numerico del rate Auger è stato eseguito con i valori dei parametri riportati nella tabella 4.2. Il valore di ω_{ps} è quello teorico fornito da $\sqrt{6/r_s^3}$ ed α è stato posto pari ad 1 per mancanza di corrispondenti valori sperimentali. Il vettore di taglio è stato determinato, co

	r_s	E_F	ω_{ps}	q_c	α
Mg	2.66	0.52	0.56	0.075	1

tabella 4.2

me per l'alluminio, facendo riferimento alla (4.21).
 Nella figura 4.11 è mostrato il risultato teorico (curva continua) in confronto con quello sperimentale ottenuto con la sottrazione del fondo proposto dagli autori delle misure. L'unico punto di sostanziale disaccordo è l'intensità del loss plasmonico che nella curva teori

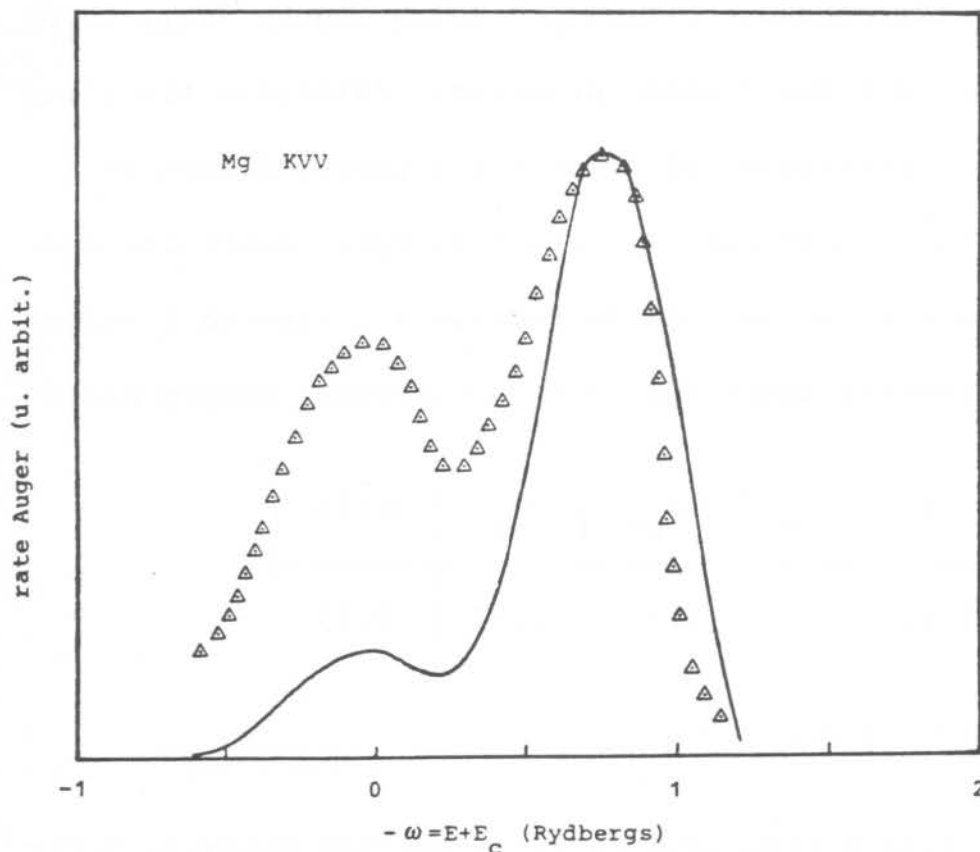


figura 4.11: spettro teorico del magnesio

ca è circa il 20% del picco principale contro il 50-65% di quella sperimentale.

4-3-3 BERILLIO KVV

Un ulteriore dato sperimentale con cui poter confrontare la formula (4.13) è lo spettro KVV del berillio. Questo spettro misurato da Suleman e Pattinson (23) in forma differenziale è mostrato nella figura 4.12. La distanza tra i due massimi principali (distanza tra i punti di intersezione del fondo con i tratti discendenti della curva $dN(E)/dE$) è circa 1.48 Ryd.. Costruita come nei due casi precedenti la tabella 4.3 riporta i valori dei parametri usati nel calcolo numerico. Sempre nella

	r_s	E_F	ω_{ps}	q_c	$\alpha(24)$
Be	1.83	1.1	0.95	0.17	0.75

tabella 4.3

figura 4.12 è riportata la curva teorica ottenuta derivando il risultato della (4.13) e sommandogli, in modo

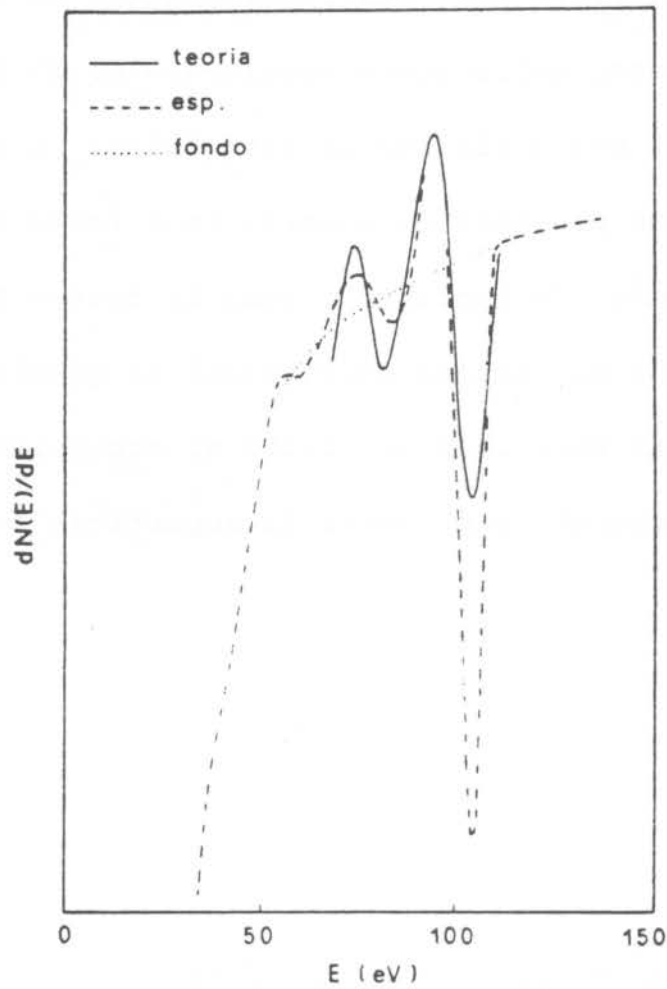


figura 4.12: spettro KVV del berillio in forma differenziale

da poter effettuare un confronto col risultato sperimentale, il contributo del fondo ragionevolmente rappresentato dalla linea a punti. Il disaccordo nell'intensità del minimo principale è sempre dovuto al fenomeno del back-scattering che rende molto ripido il fronte ad alta energia del picco primario nello spettro non derivato. Anche in questo caso il comportamento del loss pla-

smonico è descritto solo qualitativamente. La presenza del terzo picco, nella curva sperimentale, di intensità molto bassa è probabilmente da attribuirsi ad una eccitazione di due plasmoni di superficie o forse di un plasmon di volume. In entrambi i casi la teoria proposta non è in grado di fornire spiegazioni in quanto qui viene considerata solo la possibilità di accoppiamento lineare tra elettroni e plasmoni di superficie o di volume.

PARTE SECONDA: METALLI DI TRANSIZIONE

4-4 FORMULA DEL RATE AUGER

In questa seconda parte verranno presi in considerazione i processi CVV nei metalli di transizione. Le funzioni di Green studiate nel paragrafo 3-3 sotto l'assunzione di una hamiltoniana modello di Hubbard dovrebbero essere in grado di descrivere con una certa accuratezza

tezza quei processi in cui le transizioni Auger avvengono da più bande (tipicamente una banda s e le sottobande degeneri di tipo d) completamente occupate. Questa volta gli elementi di matrice dell'espressione generale (4.1) possono essere approssimati con delle costanti dipendenti solo dagli indici di banda. Con questa ipotesi e passando agli operatori di sito (definiti come $d_{n_i s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}_i} d_{\underline{k} s}$) la (4.1) è suscettibile di una interessante interpretazione fisica:

$$N(\omega) = -4\pi N^2 \sum_{n_1, n_2, n_3, n_4} \sum_{s_1, s_2, s_3, s_4} M_{n_1 n_2 n_3 n_4} \cdot$$

$$\cdot \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \ll d_{n_1 0 s_1}^+ d_{n_2 0 s_2}^+ ; d_{n_3 0 s_3} d_{n_4 0 s_4} \gg_{\omega + i \eta}$$

Il rate Auger è uguale (somme sugli indici di banda e di spin a parte) alla densità locale di coppia nel sito $\underline{r}_0 = 0$, cioè alla funzione di correlazione $\langle d_0^+ d_0^+ d_0 d_0 \rangle_{\omega}$. La formula esplicita del rate può essere invece ottenuta dalla (4.1) adottando per le funzioni di Green l'espressione (3.78), con A approssimato come in precedenza. La somma sugli indici $3 \equiv n_3, \underline{k}_3, s_3$, $4 \equiv n_4, \underline{k}_4, s_4$ e s_1, s_2 da:

$$N(\omega) \propto - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} G(\omega + i \eta) \quad (4.22)$$

$$G(\omega) = \sum_{n_1, n_2} M_{n_1 n_2} \sum_{\underline{k}_1, \underline{k}_2} \frac{1}{1 - \frac{1}{N} M_{n_1 n_2} I(\omega, n_1, \underline{k}_1, n_2, \underline{k}_2)} \quad (4.23)$$

dove si è posto

$$I(\omega, n_1, k_1, n_2, k_2) = \sum_{\underline{q}} \left(\omega + E_{n_1, k_1 - \underline{q}} + E_{n_2, k_2 + \underline{q}} - Z(n_1, n_2) \right)^{-1} \quad (4.24)$$

$$Z(n_1, n_2) = \mu_{n_1 n_1} + \mu_{n_2 n_2} - 2 \sum_n \left(\mu_{n_1 n} + \mu_{n n_2} \right) \quad (4.25)$$

Le somme su \underline{k}_1 e \underline{k}_2 vanno eseguite, con la solita approssimazione, tra tra 0 e k_{\max} o, alternativamente, effettuando le corrispondenti integrazioni sull'energia tra 0 ed E_{\max} , dove, come mostrato nella figura 4.13, 0 ed E_{\max} sono rispettivamente i livelli energetici più profondo e meno profondo delle varie bande che partecipano alla transizione. Al fine di ottenere per la $G(\omega)$ una

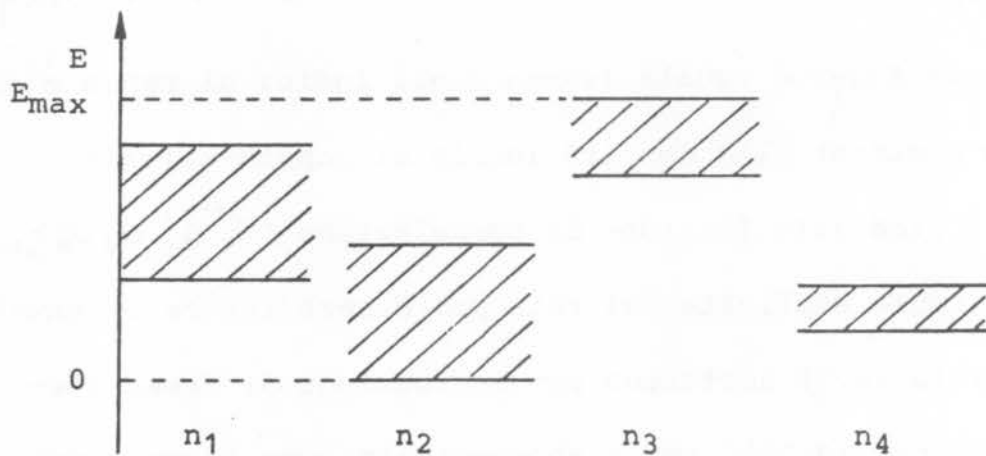


figura 4.13: transizione Auger a più bande

espressione più adatta per l'applicazione numerica si noti che I dipende da \underline{k}_1 e \underline{k}_2 tramite la somma $\underline{k}_1 + \underline{k}_2$.

Posto infatti $\underline{k}_2 + \underline{q} = \underline{s}$ si ha:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(\omega, n_1, n_2, \underline{k}_1, \underline{k}_2) &= \sum_{\underline{s}} \left(\omega + E_{n_1, \underline{k}_1 + \underline{k}_2 - \underline{s}} + E_{n_2, \underline{s}} - \right. \\ &\left. - Z(n_1, n_2) \right)^{-1} = \mathcal{I}(\omega, n_1, n_2, \underline{k}_1 + \underline{k}_2) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Se allora nella (4.23) si pone $\underline{k}_1 + \underline{k}_2 = \underline{k}$ si ottiene:

$$\begin{aligned} G(\omega) &= \sum_{n_1, n_2} M_{n_1, n_2} \sum_{\underline{k}_1, \underline{k}_2} \frac{\left(\omega + E_{n_1, \underline{k} - \underline{k}_2} + E_{n_2, \underline{k}_2} - Z(n_1, n_2) \right)^{-1}}{1 - \frac{1}{N} \mu_{n_1, n_2} \mathcal{I}(\omega, n_1, n_2, \underline{k})} = \\ &= \sum_{n_1, n_2} M_{n_1, n_2} \sum_{\underline{k}} \frac{\mathcal{I}(\omega, n_1, n_2, \underline{k})}{1 - \frac{1}{N} \mu_{n_1, n_2} \mathcal{I}(\omega, n_1, n_2, \underline{k})} \end{aligned} \quad (4.27)$$

Come già accennato al capitolo precedente la posizione

$$\mu_{n_1, n_2} = \mu \delta_{n_1, n_2} \delta_{n_2, n_0} \quad \text{ed} \quad M_{n_1, n_2} = M \delta_{n_1, n_2} \delta_{n_2, n_0}$$

permette di riottenere il risultato di Sawatzky valido

solo per bande s non degeneri (26):

$$G(\omega) = \sum_{\underline{k}} \frac{\mathcal{I}(\omega, \underline{k})}{1 - \frac{\mu}{N} \mathcal{I}(\omega, \underline{k})}$$

Una approssimazione particolarmente utile della (4.27)

viene ottenuta distribuendo a numeratore e denominatore

le somme su \underline{k} . Questo corrisponde, (25), a sostituire

la funzione di Green $\ll d_{n_1, \underline{k}_1 - \underline{q}}^+ s_1 d_{n_2, \underline{k}_2 + \underline{q}}^+ s_2; d_3 d_4 \gg_{\omega}$ che

compare nel secondo membro dell'equazione del moto (3.77)

con il suo valore medio, così da ottenere:

$$\sum_{\underline{q}} \ll d_{n_1, \underline{k}_1 - \underline{q}}^+ s_1 d_{n_2, \underline{k}_2 + \underline{q}}^+ s_2; d_3 d_4 \gg_{\omega} \approx$$

$$= 2\pi \frac{A}{N} \sum_{\underline{q}_1, \underline{q}_2} \langle\langle d_{n_1 \underline{q}_1 s_1}^+ d_{n_2 \underline{q}_2 s_2}^+ ; d_3 d_4 \rangle\rangle_{\omega} \quad (4.28)$$

Eseguendo le somme su 3, 4, s_1 ed s_2 la (4.27) diventa:

$$G(\omega) = \sum_{n_1, n_2} M_{n_1 n_2} \sum_{\underline{k}_1, \underline{k}_2} \left[1 + \frac{1}{N^2} \mu_{n_1 n_2} g(\omega, n_1, n_2) \right] \frac{1}{\omega + E_{n_1 \underline{k}_1} + E_{n_2 \underline{k}_2} - Z(n_1, n_2)} =$$

$$= \sum_{n_1, n_2} M_{n_1, n_2} \left[1 + \frac{1}{N^2} \mu_{n_1 n_2} g(\omega, n_1, n_2) \right] \sum_{\underline{k}} I(\omega, n_1, n_2, \underline{k}) \quad (4.29)$$

$$\text{con } g(\omega, n_1, n_2) = \sum_{\underline{q}_1, \underline{q}_2} \langle\langle d_{n_1 \underline{q}_1}^+ d_{n_2 \underline{q}_2}^+ ; d_{n_1 \underline{q}_1} d_{n_2 \underline{q}_2} \rangle\rangle_{\omega} \quad (4.30)$$

D'altro canto per definizione:

$$G(\omega) = \sum_{n_1, n_2} 2\pi M_{n_1, n_2} g(\omega, n_1, n_2) \quad (4.31)$$

Dal confronto di queste due ultime relazioni si ricava:

$$g(\omega, n_1, n_2) \propto \frac{\frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}} I(\omega, n_1, n_2, \underline{k})}{1 - \mu_{n_1 n_2} \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}} I(\omega, n_1, n_2, \underline{k})} \quad (4.32)$$

che è equivalente a scrivere $\sum_{\underline{k}} \frac{\dots}{\dots} \approx \frac{\sum_{\underline{k}} \dots}{\frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} \dots}$

direttamente nella (4.27). Sempre nel riferimento (25), con un calcolo riferito ad una struttura cubica semplice, viene mostrato che, almeno limitatamente a questo caso, l'approssimazione proposta che può sembrare non molto accurata è invece più che soddisfacente. Il vantaggio dell'uso della (4.32) risiede nel fatto che in questo modo il rate Auger può essere espresso in funzio

ne unicamente delle densità degli stati di particella singola delle varie bande (normalizzate ad 1), $\rho_n(E) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} \delta(E - E_{n\underline{k}})$, che sono quantità assai studiate in letteratura sia dal punto di vista teorico che sperimentale. Per dimostrare tale connessione è sufficiente osservare che:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}} \mathcal{I}(\omega, n_1, n_2, \underline{k}) = \\ & = \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}_1, \underline{k}_2} \frac{1}{\omega + E_{n_1 \underline{k}_1} + E_{n_2 \underline{k}_2} - Z(n_1, n_2)} = \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}_1, \underline{k}_2} \iint dE dE' \delta(E - E_{n_1 \underline{k}_1}) \cdot \\ & \cdot \frac{\delta(E' - E_{n_2 \underline{k}_2})}{\omega - Z(n_1, n_2) + E + E'} = \iint dE dE' \frac{\rho_{n_1}(E) \rho_{n_2}(E')}{\omega - Z(n_1, n_2) + E + E'} \quad (4.33) \end{aligned}$$

Poiché poi in base alle (4.22) e (4.31-32)

$$\begin{aligned} N(\omega) & \propto \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n_1, n_2} M_{n_1 n_2} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}} \mathcal{I}(\omega + i\eta, n_1, n_2, \underline{k}) \right\} / \\ & / \left\{ \left[1 - M_{n_1 n_2} \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}} \mathcal{I}(\dots, \underline{k}) \right\} \right]^2 + \left[M_{n_1 n_2} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}} \mathcal{I}(\dots, \underline{k}) \right\} \right]^2 \right\} \quad (4.34) \end{aligned}$$

il limite permette di scrivere:

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}} \mathcal{I}(\omega + i\eta, n_1, n_2, \underline{k}) \right\} & = -\pi \iint dE dE' \rho_{n_1}(E) \rho_{n_2}(E') \delta(\omega - Z(n_1, n_2) + E + E') = \\ & = -\pi \int dE \rho_{n_1}(E) \rho_{n_2}(-\omega + Z(n_1, n_2) - E) = -\pi D_{12}(\omega - Z(n_1, n_2)) \quad (4.35) \end{aligned}$$

che è la convoluzione delle densità delle due bande n_1 ed n_2 . Inoltre:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{k}} \mathcal{I}(\omega + i\eta, n_1, n_2, \underline{k}) \right\} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \operatorname{Re} \iint dE dE' \frac{\rho_{n_1}(-E - E') \rho_{n_2}(E')}{\omega + i\eta - Z(n_1, n_2) - E} =$$

$$= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \operatorname{Re} \int dE \frac{D_{12}(E)}{\omega + i\eta - Z(n_1, n_2) - E} = P \int dE \frac{D_{12}(E)}{\omega - Z(n_1, n_2) - E} \quad (4.36)$$

dove P indica la parte principale dell'integrale e

$$D_{12}(E) = \int dE' \rho_{n_1}(E') \rho_{n_2}(-E - E') \quad (4.37)$$

La (4.36) non è altro che la trasformata di Hilbert della convoluzione $D_{12}(E)$ (si noti infatti che essendo la generica $\rho_n(E)$ nulla al di fuori dell'intervallo $[0, E_{\max}]$ tutte le integrazioni possono essere estese da $-\infty$ a $+\infty$):

$$P \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{D_{12}(E)}{\omega - Z(n_1, n_2) - E} = H(\omega - Z(n_1, n_2))$$

In definitiva:

$$N(\omega) \propto \sum_{n_1, n_2} M_{n_1 n_2} \cdot \frac{D_{12}(\omega - Z(n_1, n_2))}{\left[1 - M_{n_1 n_2} H(\omega - Z(n_1, n_2))\right]^2 + \left[\pi M_{n_1 n_2} D_{12}(\omega - Z(n_1, n_2))\right]^2} \quad (4.38)$$

4-5 RAME M₁VV

Caratteristica principale della formula a cui si è giunti nel paragrafo precedente è la capacità di inter-

pretare la natura atomica o a banda di uno spettro Auger in base al valore assunto dai parametri $U_{n_1 n_2}$. Ragionando per semplicità nel caso di una sola banda e detta W la larghezza di quest'ultima, può essere facilmente visto che per $U \ll W$ lo spettro è a banda (per $U=0$ si ottiene l'autoconcoluzione della densità degli stati) mentre per $U \gg W$ compare un picco di tipo atomico (una delta di Dirac nell'approssimazione (4.28)). Per valori intermedi di U lo spettro è costituito da un picco quasi-atomico, che si stringe e si sposta verso la zona a bassa energia al crescere di U , accompagnato da una struttura larga e di bassa intensità ad energia più alta (25). La maggior parte degli spettri Auger CVV dei metalli di transizione hanno però una forma assai complicata che non può essere interpretata, se non parzialmente, con una teoria basata su una singola banda. La generalizzazione (4.38) al caso di più bande introduce invece nuovi gradi di libertà (parametri di interazione $U_{n_1 n_2}$ tra elettroni di una stessa banda e di bande diverse) che sono in grado di fornire una spiegazione semi-quantitativa di alcuni spettri.

Un esempio di applicazione assai interessante è costituito dallo spettro M_1VV del rame (il rame è un otti

mo candidato in quanto ha bande quasi completamente piene come richiesto dalle approssimazioni (3.71-72). La figura 4.14 mostra i dati sperimentali ottenuti nel 1978 da Madden, Zehener e Noonan (27). La curva in alto è lo

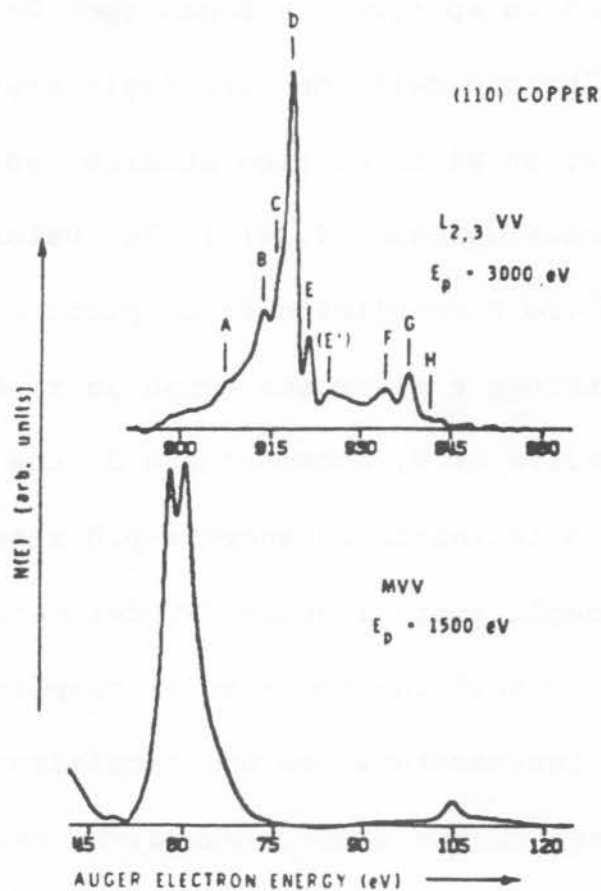


figura 4.14: spettri $L_{23}VV$, $M_{23}VV$ e M_1VV del rame

spettro $L_{23}VV$; nell'altra curva a circa 60 eV compare la transizione $M_{23}VV$ e a circa 105 eV la M_1VV . In realtà questi spettri hanno già subito la sottrazione del fondo e la deconvoluzione con la funzione risposta del rivelatore così da eliminare in qualche modo le distor-

sioni dovute all'allargamento strumentale ed anche all'energy-loss. Nella figura 4.15 a titolo di esempio è riportato lo spettro M_1VV dopo la sottrazione del fondo, prima della deconvoluzione, curva S, e dopo la deconvoluzione, curva W_{10} , con la funzione risposta assunta uguale all'energy-loss del fascio primario, curva A.

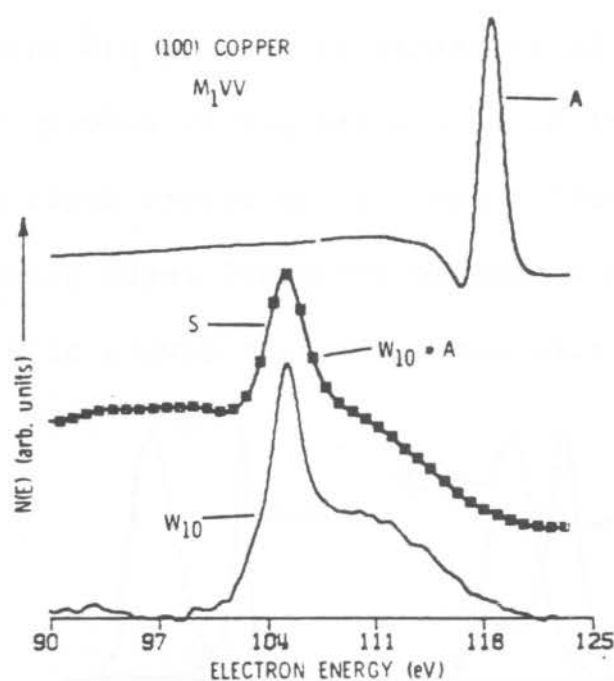


figura 4.15: deconvoluzione dello spettro M_1VV con la funzione risposta del rivelatore

A differenza dello spettro $M_{23}VV$, costituito da due picchi quasi-atomici (la cui separazione coincide con la separazione dei livelli M_2 ed M_3 misurata con la tecnica XPS), lo spettro M_1VV ha una struttura molto più

articolata con un picco piuttosto stretto ed una struttura assai intensa ad energia più alta. Gli autori delle misure hanno tentato di interpretare questa struttura facendo uso del modello di Hubbard ad una sola banda (teoria di Cini-Sawatzky). Tale tentativo, mostrato nella figura 4.16, con l'impiego di una banda d degenere palesemente riesce a spiegare solo il picco a bassa energia ma non la struttura ad energia più alta (nella figura i valori di W , che sta per U , sono π volte più grandi del dovuto a causa di un errore degli autori). Un semplice ragionamento porta del resto a concludere che tale struttura non può essere dovuta alla sola ban-

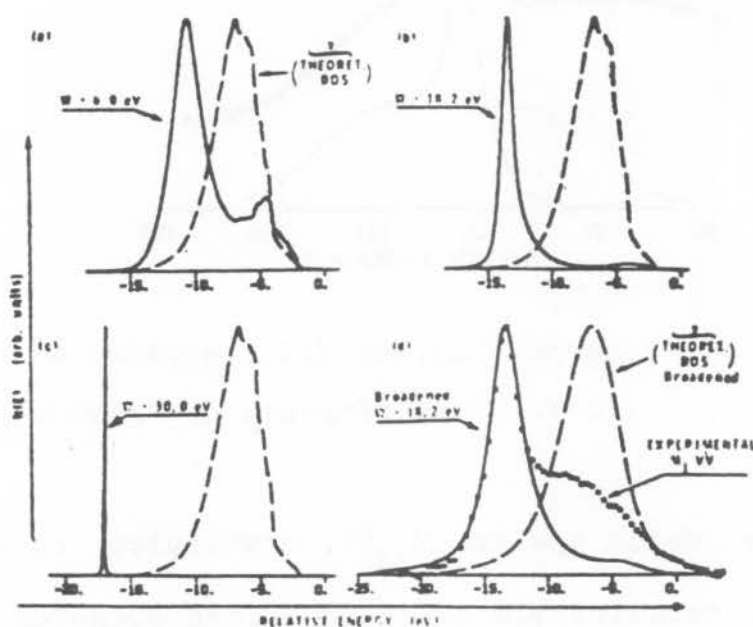


figura 4.16: tentativo di spiegare lo spettro M_1VV con la teoria di Cini-Sawatzky

da d. Altrimenti infatti essa dovrebbe essere presente anche negli spettri $M_{23}VV$ che differiscono dall' M_1VV solamente per la natura della buca di core. Come invece suggerito da Jennison (29), la parte ad alta energia dello spettro deve essere attribuita ai processi s-d in cui gli elettroni partecipanti alla transizione Auger provengono uno dalla banda s ed uno dalla banda d. Viceversa il picco più pronunciato è da attribuirsi a processi d-d. In questo caso è allora possibile attribuire la differenza tra gli spettri $M_{23}VV$ e M_1VV agli elementi di matrice. E' intuitivo capire (e può essere mostrato con calcoli espliciti) che gli elementi di matrice con uno o due elettroni di valenza di tipo s sono molto più "pesanti" quando la buca di core si trova nel livello 3s (M_1) rispetto al caso in cui essa sia creata nei livelli 3p (M_{23}). Di conseguenza ci si aspetta che nelle transizioni $M_{23}VV$ prevalgano nettamente i processi d-d (favoriti di un fattore 10 rispetto a quelli s a causa della struttura elettronica $(3d)^{10}(4s)^1$ del rame), mentre in quella M_1VV abbiano importanza anche i processi s-d e s-s.

Tutte queste considerazioni qualitative possono essere comprese e tradotte in uno spettro nell'ambito del

modello di Hubbard a più bande che è stato qui proposto. Facendo riferimento al lavoro teorico di Stocks, Williams e Faulkner (30), si può assumere una densità degli stati per gli elettroni di valenza divisa in 3 componenti:

$$\rho(E) = \rho_S(E) + \rho_E(E) + \rho_T(E) \quad (4.39)$$

dove ρ_S è la densità della banda s (a particelle libere) mentre E e T sono le due bande d con simmetria E_g e T_{2g} rispettivamente 2 e 3 volte degeneri (senza contare lo spin). La figura 4.17 illustra l'andamento separato delle tre componenti. Poiché normalmente nella teoria di Hubbard la densità degli stati totale viene considerata normalizzata ad 1, l'assunzione della struttura elettronica $(3d)^{10}(4s)^1$ impone che ρ_S sia normalizzata ad $1/11$, ρ_E a $4/11$ e ρ_T a $6/11$. Per quanto riguarda gli integrali coulombiani U_{nnz} , il loro valore può essere ricavato da vari modelli teorici (29) sostanzialmente in buon accordo tra di loro. Queste stime suggeriscono di porre uguale a zero l'interazione tra gli elettroni s e d. Ovviamente dovrà essere anche $U_{SS}=0$. L'interazione tra due elettroni di una stessa banda d dovrebbe essere compresa tra 4 e 6 eV mentre non esistono stime per l'interazione tra elettroni appartenenti a bande d diverse. In base a queste considerazioni la matrice U

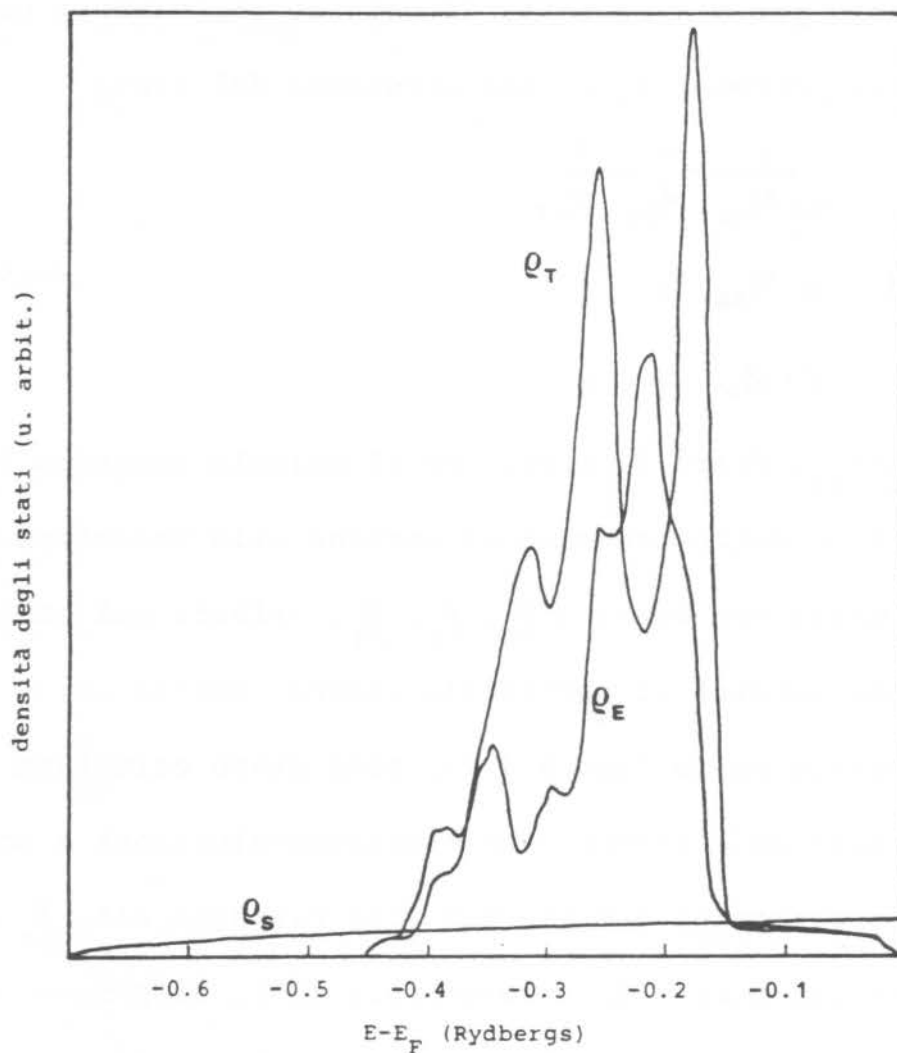


figura 4.17: le densità degli stati delle bande S, E e T nel rame

può essere assunta della forma:

$$\mu = \begin{array}{c|ccc} & S & E & T \\ \hline S & 0 & 0 & 0 \\ E & 0 & \mu_E & \mu_{ET} \\ T & 0 & \mu_{ET} & \mu_T \end{array} \quad (4.40)$$

con $\mu_E \approx \mu_T$. La sostanziale equivalenza delle due bande d

suggerisce per gli elementi di matrice che vanno a pesare i vari processi n_1, n_2 una struttura del tipo:

$$M = \begin{array}{c|ccc} & S & E & T \\ \hline S & M_{SS} & M_{SE} & M_{ST} \\ E & M_{SE} & 1 & 1 \\ T & M_{ST} & 1 & 1 \end{array} \quad (4.41)$$

con $M_{SE} \approx M_{ST}$. Prima di procedere al calcolo numerico della (4.38) occorre prestare attenzione alla posizione relativa delle tre densità ρ_S, ρ_E, ρ_T . Infatti qui sono richieste densità di particella libera, mentre le ρ_E e ρ_T , mostrate nella figura 4.17, sono state calcolate tenendo conto dell'interazione elettrone-elettrone e sono perciò spostate ad energia più alta rispetto alla ρ_S di una quantità pari alla auto-energia (31). Supponendo che la self-energy non dipenda molto dal vettore d'onda e dall'energia (cioè che le ρ_E e ρ_T non cambino di forma ma vengano solo traslate all'attenuarsi dell'interazione), questa può essere calcolata riducendo mediante approssimazione Hartree-Fock l'hamiltoniana di Hubbard

(3.68) alla forma $H = \sum_{n, k, s} \tilde{E}_{n, k, s} d_{n, k, s}^+ d_{n, k, s}$ con $\tilde{E}_{n, k, s} = E_{n, k} + \sum_n$. Posto allora $d_1^+ d_2^+ d_2 d_1 = d_1^+ d_1 \langle d_2^+ d_2 \rangle - d_1^+ d_2 \langle d_2^+ d_1 \rangle$ si ottiene:

$$H = \sum_{n, k, s} E_{n, k, s} d_{n, k, s}^+ d_{n, k, s} + \sum_{n, i, s} (A_n - B_n) d_{n, i, s}^+ d_{n, i, s} =$$

$$= \sum_{n, \kappa, s} (E_{n\kappa} + A_n - B_n) d_{n\kappa s}^+ d_{n\kappa s} \quad (4.42)$$

$$\text{con } A_n = \frac{1}{2} \sum_{s', n'} \mu_{nn'} \langle d_{n'is'}^+ d_{n'is'} \rangle$$

$$\text{e } B_n = \frac{1}{2} \sum_{s', n'} \mu_{nn'} \langle d_{n'is}^+ d_{n'is'} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{s', n'} \mu_{nn'} \delta_{nn'} \delta_{ss'}$$

Ricordando che le bande E e T sono rispettivamente 2 e 3 volte degeneri, in base alla forma (4.40) della matrice U si ha:

$$\Sigma_E = A_E - B_E = \frac{1}{2} (4\mu_E + 6\mu_{ET} - 2\mu_E) = \mu_E + 3\mu_{ET} \quad (4.43)$$

$$\Sigma_T = A_T - B_T = \frac{1}{2} (4\mu_{ET} + 6\mu_T - 3\mu_T) = 2\mu_{ET} + \frac{3}{2}\mu_T \quad (4.44)$$

(ovviamente $\Sigma_S = A_S - B_S = 0$ in quanto la banda S è fatta di particelle indipendenti). Dalle (4.43-44) si ricava il fatto molto importante che le due bande E e T sono spostate in generale in posizioni diverse. Nella figura 4.18 viene mostrato il risultato teorico ricavato dalla (4.38) con tutti gli accorgimenti finora illustrati. I parametri rimasti liberi sono stati fissati in modo da riprodurre al meglio la curva sperimentale. Nella tabella 4.4 sono riportati i valori usati nel calcolo numerico. Da essa si ricava $\Sigma_E = 16.4$ eV, $\Sigma_T = 15.1$ eV. Nella

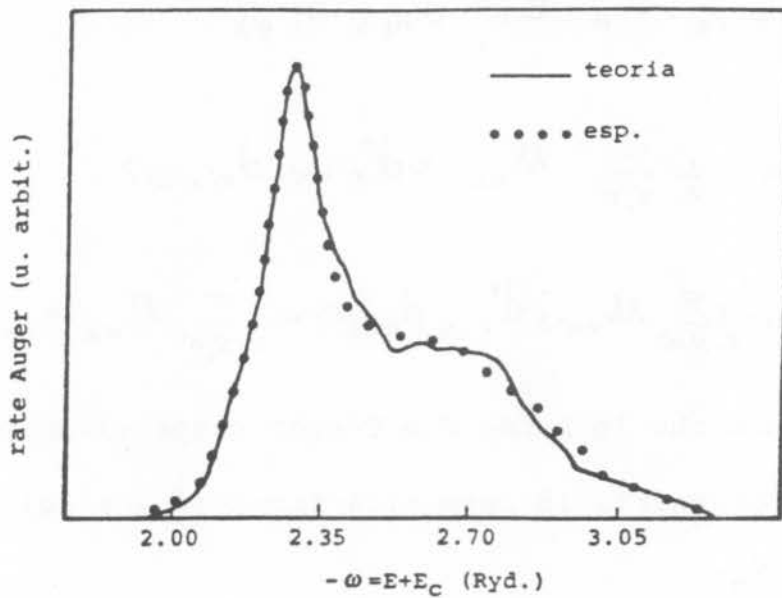


figura 4.18: confronto teoria esperimento per lo spettro M_1VV del rame

$U_E = U_T$	U_{ET}	M_{SS}	$M_{SE} = M_{ST}$
5 eV	3.8 eV	52.5	3.75

tabella 4.4

figura 4.18 viene mostrato anche il risultato sperimentale: l'accordo con la curva teorica è da considerarsi più che soddisfacente. Per una stima dei vari contributi nella figura 4.19 sono mostrate le singole componenti SS, SE, ST, EE, ET, TT. Come previsto da Jennison i contributi SE ed ST sono i principali responsabili del-

la struttura ad alta energia ma anche le transizioni SS sono importanti nel determinare la corretta forma di riga del processo totale.

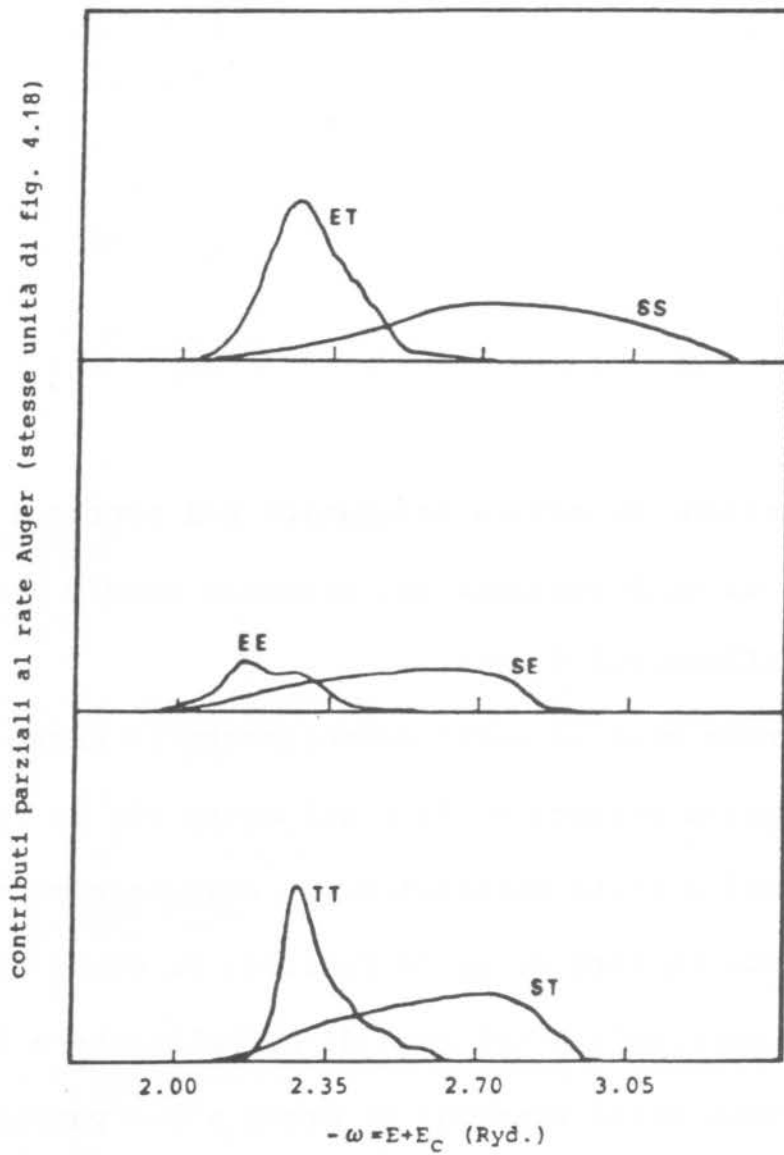
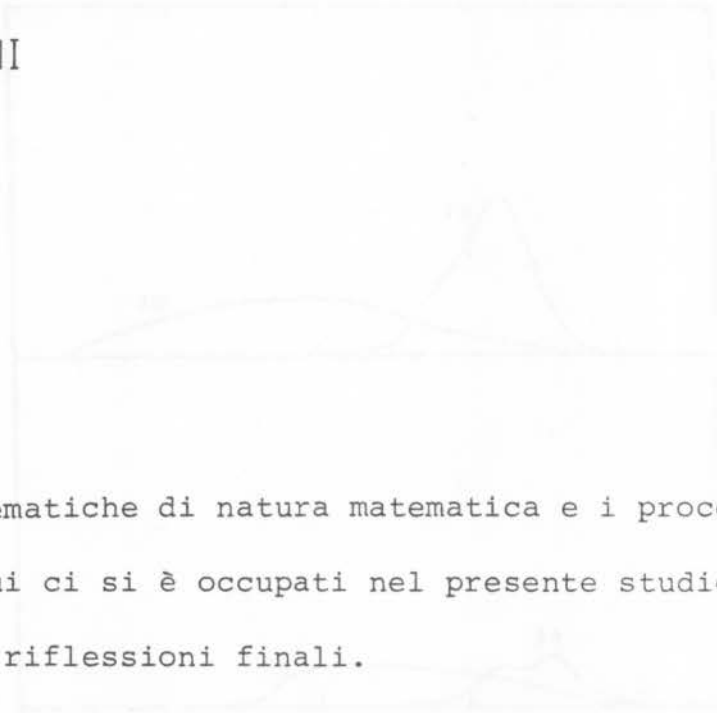


figura 4.19: singole componenti dello spettro teorico di figura 4.18

CAPITOLO CINQUE

CONCLUSIONI



Le tematiche di natura matematica e i processi fisici di cui ci si è occupati nel presente studio meritano alcune riflessioni finali.

Come prima cosa va certo sottolineata la generalità della tecnica impiegata. Si è già detto che la fisica dei sistemi a molte particelle può sostanzialmente essere scritta in termini delle funzioni di Green. Questo vale in particolare nel caso di correlazione a due corpi descritta dalle funzioni di Green a due particelle che sono state qui prese in considerazione. Il metodo di soluzione dell'equazione del moto proposto nel capitolo 3 permette di giungere ad una soluzione esatta, nell'ambito della RPA, nel caso di hamiltoniane molto

differenti fra loro. Questo è un fatto estremamente importante in quanto permette, limitatamente ad esempio al problema delle transizioni Auger, di trattare e generalizzare mediante un'unica tecnica teorie quali quella di Cini-Sawatzky e dell'interazione elettrone-plasmone piuttosto differenti fra loro per approccio matematico e ambientazione fisica. Inoltre, come già più volte sottolineato, il riferimento alle sole transizioni Auger è limitativo e la conoscenza delle funzioni di Green a due particelle è suscettibile di ulteriori applicazioni.

Oltre a queste considerazioni generali sul "metodo" una riflessione più dettagliata va fatta sui risultati ottenuti nell'ambito del processo fisico a cui si è fatto riferimento. Certamente la teoria proposta sulle transizioni Auger CVV non può avere la pretesa di essere una teoria completa. Il fenomeno dell'emissione Auger infatti, di per se estremamente complesso, allorché ha luogo nella materia condensata coinvolge a pieno la problematica dei sistemi a molte particelle. Negli ultimi anni sono stati individuati e/o studiati vari fattori che influenzano gli spettri CVV:

- a) effetti dovuti agli elementi di matrice
- b) variazioni delle distribuzioni elettroniche a causa

della presenza della buca di core iniziale

- c) correlazioni elettrone-elettrone nello stato finale
- d) effetti di ortogonalità tra lo stato iniziale e lo stato fondamentale
- e) effetti dovuti alle eccitazioni collettive
- f) energy-loss subito dagli elettroni Auger nel lasciare il solido
- g) influenza della natura e dell'energia del fascio primario che crea le buche di core

L'idea di dover prendere in considerazione tanti aspetti per poter formulare una teoria completa è per lo meno scoraggiante.

Nei metalli semplici l'aspetto più importante è sicuramente l'interazione elettrone-plasmone, ma sarebbe riduttivo pensare che anche gli altri fattori non giuochino un qualche ruolo. Alla luce di queste considerazioni i risultati trovati nella prima parte del quarto capitolo sono incoraggianti. Alcuni disaccordi tra teoria ed esperimento sono una conseguenza dell'omissione di certi aspetti. Ad esempio, la distorsione del fronte ad alta energia, comune a tutti gli spettri presentati, può essere compresa, come è stato proposto da Madden e Houston (32), facendo riferimento al punto f). Altre di

storsioni possono essere dovute agli elementi di matrice che, per semplicità, sono stati considerati costanti. Tralasciando questi fenomeni una analisi più approfondita meritano invece quegli aspetti a cui si fa riferimento più esplicito nella teoria proposta. In particolare due sono le cose che più colpiscono. Il fit della distanza tra il picco principale e quello plasmonico impone un vettore d'onda di taglio, q_c , più piccolo di quello che si trova impedendo la natura reale dei processi al primo ordine descritti nel paragrafo 3-2. L'intensità prevista del picco plasmonico è più bassa di quella riscontrata sperimentalmente (problemi di fondo a parte). Come si è già detto la presenza degli elementi di matrice non costanti tende a modificare lo spettro ma è convinzione comune che il loro contributo non possa essere l'unico responsabile di questi problemi. I motivi del disaccordo potrebbero, forse, essere attribuiti alla teoria dell'accoppiamento elettrone-plasmonico di cui si sa tuttora molto poco. Gli studi teorici finora condotti hanno trovato scarse possibilità di confronto con risultati sperimentali (salvo l'esistenza delle eccitazioni plasmoniche e le loro energie). Pochi sono infatti i fenomeni in cui tale interazione, non schermata da altri

effetti di maggiore entità, si manifesta in modo netto come nel caso delle transizioni Auger CVV nei metalli semplici (e in altri metalli). Rimanendo nell'ambito di una interazione elettrone-plasmone lineare negli operatori di creazione e distruzione plasmonici, dubbi possono sorgere sulla validità del coefficiente di accoppiamento g_q usato. Il ricorso ad espressioni più complicate per g_q contemporaneamente alla valutazione numerica della soluzione completa (3.58) della funzione di Green potrebbero aumentare in qualche misura l'intensità del picco plasmonico. Altrimenti una eventualità da prendere in considerazione potrebbe essere l'importanza di accoppiamento plasmone-elettrone di ordine superiore rispetto a quello lineare. Impedire la natura reale di processi con 2 o 3 plasmoni per volta in modo da mantenere ben definite (long-lived) queste eccitazioni dovrebbe portare ad una diminuzione dello spazio delle fasi disponibile e quindi un q_c più piccolo. Contemporaneamente sembra logico aspettarsi che l'aumento del numero di interazioni permesse conduca ad un peso maggiore del loss plasmonico rispetto al picco principale (il ragionamento è analogo a quello che si fa nei fenomeni di scattering in cui l'apertura di nuovi canali di reazio-

ne porta ad un aumento della sezione d'urto). Queste sono certo idee qualitative che meriterebbero però di essere vagliate più attentamente. Il formalismo illustrato nel presente studio e la tecnica di soluzione del sistema delle equazioni del moto delle funzioni di Green proposta nel capitolo 3 dovrebbero permettere di ottenere qualche risultato anche nel caso di una hamiltoniana di interazione del tipo $H_i = H_i^{(1)} + H_i^{(2)}$ con

$$H_i^{(1)} = \sum_{\underline{q}, \underline{k}, s} g_{\underline{q}}^{(1)} d_{\underline{k}+\underline{q}, s}^+ d_{\underline{k}, s} (a_{\underline{q}} + a_{-\underline{q}}^+)$$

$$H_i^{(2)} = \sum_{\underline{q}, \underline{q}', \underline{k}, s} g_{\underline{q}\underline{q}'}^{(2)} d_{\underline{k}+\underline{q}+\underline{q}', s}^+ d_{\underline{k}, s} (a_{\underline{q}} + a_{-\underline{q}}^+) (a_{\underline{q}'} + a_{-\underline{q}'}^+)$$

Parallelamente a questo lavoro teorico, per rimanere nell'ambito dei metalli semplici, va senz'altro auspicata anche una ricerca sperimentale volta, oltre che ad aumentare la possibilità di una stima accurata del fondo, a risolvere il problema citato nel punto g). Non è da escludere infatti che l'energia del pennello di elettroni (l'impiego di raggi X non è molto comune negli spettrometri Auger), usato per creare le buche di core nel campione, sia in qualche misura responsabile della posizione e dell'intensità del picco plasmonico. Uno spettro ottenuto con una piccola energia (sopra la soglia)

del fascio primario potrebbe risentire in modo netto degli effetti di superficie. All'aumentare dell'energia, e quindi della profondità di creazione delle buche di core, gli effetti di volume dovrebbero invece farsi preponderanti con un conseguente cambiamento dello spettro. Alcune prove preliminari compiute sul berillio sembrano confermare un tale andamento rendendo così necessaria una revisione critica dei risultati sperimentali finora presentati in letteratura.

Considerazioni analoghe valgono anche nel caso dei metalli di transizione a cui si fa riferimento nella seconda parte del capitolo precedente. La teoria presentata non è certo completa. Ad esempio le differenze sperimentali registrate negli spettri $M_{23}VV$, e in misura minore nell' M_1VV , al variare della superficie del cristallo di rame (orientazioni (100) e (110)) lasciano intendere che gli effetti superficiali, qui trascurati, giocano un qualche ruolo. Per quanto riguarda gli elementi di matrice è abbastanza evidente che la loro caratteristica principale è quella di fornire una regola di selezione per i processi tra le varie bande. In questo senso la semplice approssimazione rappresentata dalle relazioni (4.41-43) sembra essere piuttosto efficace. Esclu

dere però altri effetti che conducano ad ulteriori distorsioni dello spettro non è certo sensato. Come per i metalli semplici, negli spettri del rame il problema della sottrazione del fondo non può dirsi risolto anche se la metodologia utilizzata nell'affrontarlo, (33), rientra nei soliti criteri di ragionevolezza. In aggiunta ora si ha il problema di sottrarre allo spettro anche il contributo delle varie interazioni degli elettroni con plasmoni, fononi, ecc., che producono le strutture a bassa energia non prese in considerazione dalla teoria. La tecnica usata dagli autori delle misure per eliminare questi contributi, usuale nell'indagine spettroscopica, può essere una ulteriore fonte di disturbo nel confronto teoria esperimento. Tale confronto, nonostante tutti i problemi accennati, è però piuttosto soddisfacente. Questo dimostra che l'interazione elettrone-elettrone in uno stesso sito (il modello di Hubbard in altre parole), su cui si è focalizzata l'attenzione, rappresenta il processo dominante nelle transizioni Auger CVV nei metalli a banda stretta. Proprio quest'ultima denominazione nel caso del rame merita qualche riflessione. Se infatti, come è consuetudine, a banda stretta viene definito un metallo per cui $U \gg W$, l'attributo non è molto

calzante nel caso del rame. Per $U \approx 5$ eV e $W \approx 4$ eV (per le bande d) si è piuttosto in una situazione intermedia con caratteristiche a metà strada tra quelle atomiche e quelle a banda così che il rame rappresenta, a differenza da quanto affermato da Jennison (29), un ottimo test per la teoria qui presentata. Tale teoria, che si presta agevolmente al calcolo di situazioni reali, potrebbe essere applicata anche ad altri spettri di metalli di transizione analoghi a quelli MVV del rame e, con qualche modifica, a quelli delle loro leghe. Un'analisi accurata delle famiglie di transizioni Auger da vari materiali dovrebbe permettere di ricavare informazioni sulle densità degli stati usate nei calcoli teorici. Il raggiungimento di informazioni del genere è proprio una delle prospettive più interessanti della spettroscopia Auger.

BIBLIOGRAFIA

-
- (1) D. N. Zubarev: Sov. Phys. Usp. 3 320 (1960)
 - (2) J. Schwinger: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 37 452,
455 (1951)
 - (3) C. Kittel: "Quantum theory of solids"
John Wiley & Sons, Inc. (1963)
 - (4) A. L. Fetter J. D. Walecka: "Quantum theory of ma
ny-particle systems" Mc Graw-Hill book company
(1971)
 - (5) L. Van Hove: Phys. Rev. 95 249 (1954)
 - (6) N. N. Bogolyubov O. S. Parasyuk: Dokl. Akad. Nauk
SSSR 109 717 (1956)
 - (7) D. Chattarji: "The theory of Auger transitions"
Academic Press Inc. (London) Ltd. (1976)
 - (8) P. Weightman: Rep. Prog. Phys. 45 753 (1982)
 - (9) W. Bambynek et al.: Rev. Modern Phys. 44 716 (1972)

- (10) J. J. Lander: Phys. Rev. 91 1382 (1953)
- (11) J. Callaway: "Energy band theory" Academic Press
(1964)
- (12) J. F. Cooke: Phys. Rev. B 7 1108 (1973)
- (13) D. Pines D. Bohm: Phys. Rev. 85 338 (1952)
Phys. Rev. 92 609 (1953)
- (14) D. Pines: "Elementary excitations in solids"
W. A. Benjamin, Inc. (1963)
- (15) J. Hubbard: Proc. Roy. Soc. London Ser. A
276 238 (1963), 277 237 (1963)
- (16) G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. 39 504 (1977)
- (17) H. J. Levinson F. Greuter E. W. Plummer:
Phys. Rev. B 27 727 (1983)
- (18) M. Suleman E. B. Pattinson: J. Phys. F 1 L21
(1971)
- (19) C. J. Powell: Phys. Rev. 30 1179 (1973)
- (20) K. Wen-Kai Shung D. C. Langreth: Phys. Rev. B 28
4976 (1983)
- (21) J. Fitchek R. Patrick S. M. Bose: Phys. Rev. B
26 6390 (1982)
- (22) M. Davies D. R. Jennison P. Weightman: Phys. Rev.
B 29 5313 (1984)
- (23) M. Suleman E. B. Pattinson: J. Phys. F 1 L24 (1971)

- (24) E. Jensen et al.: Phys. Rev. B 30 5500 (1984)
- (25) G. A. Sawatzky A. Lenselink: Phys. Rev. B 21
1790 (1980)
- (26) G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. 39 504 (1977)
- (27) H. H. Madden D. M. Zehener J. R. Noonan: Phys.
Rev. B 17 3074 (1978)
- (28) M. Cini: Solid State Commun. 24 681 (1977)
20 605 (1976)
- (29) D. R. Jennison: Phys. Rev. B 18 6996 (1978)
- (30) G. M. Stocks R. W. Williams J. S. Faulkner:
Phys. Rev. B 4 4390 (1971)
- (31) J. F. Janak A. R. Williams V. L. Moruzzi:
Phys. Rev. B 11 1522 (1975)
- (32) H. H. Madden J. E. Houston: J. Appl. Phys. 47
3071 (1976)
- (33) E. N. Sickafus: Rev. Sci. Instrum. 42 933 (1971)
- (34) G. Baym L. P. Kadanoff: Phys. Rev. 124 287 (1961)

