



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Intercambio de carga entre nanoestructuras (átomos, moléculas, puntos cuánticos) y superficies sólidas, en situaciones en y fuera del equilibrio

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de
Doctor en Física

Autor:
Marcelo A. Romero

Directora:
Edith C. Goldberg

CoDirector:
Pablo G. Bolcatto

Tesis realizada en:
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Marzo del 2010, Santa Fe (Capital), Argentina

Facultad de Ingeniería Química - Facultad de Bioquímica y Ciencias
Biológicas - INTEC

Esta tesis se llevó a cabo dentro del marco de los siguientes subsidios: PIP 2005 (CONICET); CAI+D 2005 y 2009 (U.N.L.); PICT 2003 y 2007 (ANPCyT).

Esta tesis esta basada en las siguientes publicaciones en revistas internacionales con referato.

- Local density of states of atoms interacting with finite-bandwidth surfaces: Spin-statistics effects.
Marcelo A. Romero and Edith C. Goldberg; *Phys. Rev. B* **74**, 195419 (2006)
- Relevant effects of localized atomic interactions and surface density of states on charge transfer in ion-surface collisions.
F. Bonetto, M. A. Romero, E. A. García, R. Vidal, J. Ferrón and E. C. Goldberg; *Europhys. Lett.* **80**, 53002 (2007)
- Large neutral fractions in collisions of with a highly oriented pyrolytic graphite surface: Resonant and Auger mechanisms.
F. Bonetto, M. A. Romero, Evelina A. García, R. A. Vidal, J. Ferrón, and E. C. Goldberg; *Phys. Rev. B* **78**, 075422 (2008)
- Neutralization of ions scattered by the Cu (100) and (111) surfaces: A localized picture of the atom-surface interaction.
Evelina A. García, M. A. Romero, C. González, E. C. Goldberg; *Surf. Sci.* **603** 597-605 (2009)
- Spin fluctuation effects on the conductance through a single Pd atom contact.
M A Romero, S C Gómez-Carrillo, P G Bolcatto and E C Goldberg; *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 215602 (2009)
- An effective treatment of charge and spin fluctuations in dynamical and static atom-surface interactions.
M. A. Romero, F. Flores, and E. C. Goldberg; *Phys. Rev. B* **80**, 235427 (2009)

Agradecimientos

A mi directora Edith Godberg que me ha ayudado y guiado en todo el transcurso de esta tesis.

A Gustavo, Juan y Lucila con los que he compartido momentos muy gratos y por hacer del camino transitado más ameno y cordial.

A Noelia por estar presente en cada paso que doy y brindarme su ayuda en cada momento que la necesito.

A todo el grupo de Física de Superficies.

Y por último a mi familia y amigos que me han apoyado en todo momento en las decisiones que he tomado en mi vida.

Marcelo A. Romero

Resumen

En este trabajo presentamos una descripción del sistema compuesto por átomos interactuando con superficies, basada en el modelo de Anderson conjuntamente con el uso de operadores de proyección. El uso de estos operadores nos permite proyectar el Hamiltoniano sobre el sub-espacio de las configuraciones electrónicas más probables en el átomo. Su resolución se realiza a través de funciones de Green-Keldysh escritas en el lenguaje de proyectores y calculadas usando el método de Ecuaciones de Movimiento. Un criterio de segundo orden estricto en el término de acoplamiento con la banda es usado para cerrar la cadena infinita de ecuaciones que se genera. Analizamos dos situaciones desde el punto de vista de la magnitud de la repulsión electrónica en el átomo: *(i)* el límite de repulsión infinita que nos permite estudiar el efecto de la fluctuación de spin en procesos donde los más probables son dos estados de carga que difieren en un electrón (o en un hueco); *(ii)* repulsión electrónica grande comparada con el acoplamiento con la banda, pero finita, de forma tal que en el caso de orbital tipo s en el átomo, habilita las configuraciones con cero, uno y dos electrones en el átomo. Se calcularon magnitudes físicas de interés como la densidad de estados proyectada en el átomo y la ocupación en el caso de procesos estacionarios en equilibrio como la adsorción; la corriente y conductancia en fenómenos de transporte a través de átomos (estacionarios fuera del equilibrio); y las fracciones de carga de átomos dispersados por superficies (procesos dinámicos). Nuestros resultados se compararon con cálculos exactos, con otras aproximaciones existentes y también con resultados experimentales.

Abstract

We present in this work a description of the atom-surface interacting system based on the Anderson model written in a projection operator language. In this form we project the Hamiltonian over the most probable electronic configurations of the atom. The Green-Keldysh functions appropriate for solving the interacting system are calculated by using the Equations of Motion method (EOM) with a criterion of a strict second order in the coupling term. Two different situations related with the magnitude of the electronic repulsion U are analyzed: *(i)* the infinite U limit that means spin fluctuation effects only; *(ii)* a great compared with the coupling term, but finite U , that makes possible zero, one and two electrons in the s -type orbital in the atom. The physical magnitudes of interest are calculated: the projected density of states and the atom state occupation in the adsorption process (stationary in equilibrium); the current and conductance in the electronic transport through atoms (stationary out of equilibrium); and the charge fractions of atoms scattered by surfaces (dynamical processes). Our results are compared with exact calculations, other existing approximations, and also with experimental results.

Índice general

1. Introducción General	1
2. Átomos Interactuando con Superficies: Efectos de la Estadística de Espín	11
2.1. Teoría	12
2.2. Funciones de Green y Método de Ecuaciones de Movimiento	15
2.2.1. Procesos en equilibrio	17
2.2.2. Procesos dinámicos	19
2.2.3. Procesos estacionarios y fuera del equilibrio	24
2.3. Sistema átomo-superficie. Modelo de enlace de a pares: cálculo de los parámetros del Hamiltoniano de interacción	25
2.4. Conclusiones	27
3. Adsorción de átomos en superficies	29
3.1. Teoría	30
3.2. Resultados y discusión	32
3.2.1. Sustrato de tres átomos	32
3.2.2. Hidrógeno interactuando con una superficie de aluminio (100)	40
3.3. Conclusiones	49
4. Transferencia de Carga en Colisiones entre Iones y Superficies	51
4.1. Teoría	52
4.2. Fracción de iones en colisiones de H^+ con una Superficie de Grafito Piroclítico Altamente Orientado	54
4.2.1. Detalles Experimentales	54
4.2.2. Consideraciones Teóricas	54

4.2.3. Resultados y discusión	57
4.3. Fracción de Neutros en Colisiones de Li^+ con una Superficie de HOPG . . .	64
4.3.1. Detalles Experimentales	64
4.3.2. Consideraciones Teóricas	64
4.3.3. Resultados	64
4.3.4. Discusión de resultados	67
4.4. Neutralización de iones Li^+ dispersados por Superficies de $\text{Cu}(100)$ y $\text{Cu}(111)$	74
4.4.1. Detalles Experimentales	74
4.4.2. Consideraciones Teóricas	74
4.4.3. Resultados y discusión	75
4.5. Conclusiones	86
5. Conductancia a Través de Contactos Atómicos	87
5.1. Teoría	91
5.1.1. Conducción a través de un Átomo de Paladio	91
5.1.2. Expresión general de la corriente	92
5.2. Resultados y discusión	94
5.2.1. Sistema en equilibrio: densidad de estados local en el átomo central. .	95
5.3. Sistema fuera del equilibrio: corriente y conductancia	97
5.3.1. Canales de conducción. Contribución de los estados de banda de los contacto.	98
5.4. Corriente y conductancia en los regímenes Kondo y Valencia Mixta.	100
5.5. Comportamiento de la conductancia con la temperatura	103
5.6. Conclusiones	105
6. Fluctuaciones de Carga y Espín en Interacciones de Átomos con Superficies	107
6.1. Teoría	108
6.2. Funciones de Green-Keldysh y Método de Ecuaciones de Movimiento	110
6.2.1. Parámetros del Hamiltoniano independientes del tiempo. Procesos Está- ticos	112

6.2.2. Parámetros del Hamiltoniano dependientes del tiempo. Procesos Dinámicos.	114
6.3. Límite de correlación electrónica infinita.	120
6.4. Conclusiones	121
7. Procesos de adsorción y dispersión de átomos por superficies: Fluctuación de carga y espín en el átomo	123
7.1. Teoría	123
7.2. Resultados y discusión	125
7.2.1. Procesos dependientes del tiempo	125
7.2.2. Procesos en equilibrio	129
7.3. Conclusiones	136
8. Conclusiones Generales	137
A. Condiciones de contorno para la función de Green $F_{ka}^\sigma(t, t')$	139
Bibliografía	150

Índice de figuras

1.1.	Esquema mostrando el nivel atómico y su ancho para distintas distancias a la superficie. (a) El nivel y su ancho se encuentran por encima del nivel de Fermi, por lo tanto si el átomo está cargado, sólo procesos de pérdida ocurren. (b) En esta situación tanto procesos de pérdida como de captura pueden ocurrir. (c) Solo procesos de captura (si el átomo está descargado) son habilitados.	4
3.1.	Densidad de estados proyectada en el átomo para una energía del nivel atómico igual a 0 u.a. y para los valores del acoplamiento V_0 : (a) 0.1 u.a. y (b) 1 u.a.. Cálculo exacto (cuadrados llenos) y cálculo aproximado (triángulos vacíos).	35
3.2.	Lo mismo que en la Fig. (3.1) para la energía del átomo igual a -1.5 u.a.	36
3.3.	Lo mismo que en la Fig. (3.1) para la energía del átomo igual a 1.5 u.a.	37
3.4.	Ocupación atómica por espín en función del acoplamiento átomo-superficie. La línea sólida representa el cálculo exacto y los símbolos vacíos los resultados aproximados. Los triángulos corresponden a un nivel atómico $\varepsilon_a = 1.5$ u.a., los cuadrado a $\varepsilon_a = 0$ u.a. y los círculos a $\varepsilon_a = -1.5$ u.a.	38
3.5.	Densidad de estados proyectada en el átomo para un valor del acoplamiento de 50 u.a., y para los tres valores de ε_a . Los cuadrados llenos corresponden a los resultados exactos y los triángulos vacíos al aproximado.	39
3.6.	(a) Densidad de estados del sustrato $[\rho_S^g(\omega)]$ para $\varepsilon_a = 0$ u.a. y $V_0 = 1$ u.a.. Los cuadrados llenos son los resultados exactos y los triángulos vacíos los aproximados, los círculos vacíos corresponden a la densidad de estados no perturbada del sustrato. (b) densidad de estados en el átomo.	40
3.7.	(a) Niveles de ionización (línea de trazos) y de afinidad (línea sólida) del hidrógeno como función de la distancia a la superficie de Al; el área sombreada gris corresponde a la densidad de estados local del Al(100). El nivel de Fermi está indicado con una línea gris. (b) parámetros de acoplamiento en función de la distancia a la superficie; la línea de puntos corresponde al acoplamiento del estado $1s$ del H con el $2s$ del Al, la línea de trazos largos es con el $2p_z$ del Al, la línea de trazos con el $3s$ del Al y la línea sólida con el $3p_z$ del Al. .	42

- 3.8. Densidad de estados en el sitio del H en el caso $H^0 \leftrightarrow H^+$, en frente de la superficie de Al(100) para una distancia de 4 u.a. La línea sólida corresponde a $N = 2$ y la de trazos a $N = 1$. La Figura de arriba es un zoom de la de abajo. 43
- 3.9. Lo mismo que en la Fig. (3.8) para una distancia de 3 u.a. La línea sólida y cuadrado lleno corresponden a $N = 2$ mientras que la línea de trazos y triángulo lleno a $N = 1$. También se muestra la densidad de estados del Al(100) (línea de puntos) dividida por 2. 44
- 3.10. (a) Ancho del nivel evaluado en la energía de ionización en función de la distancia a la superficie, (b) ocupación del átomo ($n_a = Nn_{a\sigma}$) para los cálculos con $N = 2$ (línea roja) y para $N = 1$ (línea azul). Los símbolos vacíos son las contribuciones del estado localizado y los llenos de los virtuales, cuadrados corresponden a $N = 2$ y círculos a $N = 1$ 45
- 3.11. Densidad de estados de huecos proyectada en el H en el caso $H^0 \leftrightarrow H^-$, en frente de la superficie de Al(100) y para una distancia de 4 u.a. La línea sólida corresponde a $N = 2$ y la de trazos a $N = 1$ 46
- 3.12. Lo mismo que en la Fig. (3.11) pero para una distancia de 3 u.a. 47
- 3.13. (a) Ancho del nivel evaluado en el nivel de afinidad en función de la distancia a la superficie, la línea sólida corresponde a $N = 2$ y la línea de trazos y puntos a $N = 1$. En el recuadro se muestra el decaimiento exponencial del ancho para grandes distancias. (b) Ocupación en el átomo para el cálculo $N = 2$ (línea sólida) y para $N = 1$ (línea de trazos y puntos). . . 48
- 3.14. Ocupación atómica como función de la temperatura. Los símbolos llenos corresponden a los cálculos $N = 2$ y los vacíos a $N = 1$. Los triángulos son para una distancia de 6 u.a., los cuadrados para 4 u.a., los círculos para 3.5 u.a. y los rombos para 3 u.a. Los límites para temperatura infinita, $\frac{2}{3}$ para $N = 2$ y $\frac{1}{2}$ para $N = 1$, se indican con una línea sólida y una de trazo y punto respectivamente. 49
- 4.1. Nivel de ionización (línea de trazos) y afinidad (línea sólida) como función de la distancia perpendicular a la superficie, calculados considerando sólo la interacción con el átomo dispersor. Las regiones sombreadas corresponden a las densidades de estados locales y parciales del HOPG referidas al nivel de Fermi ($E_{Fermi} = 0$) (rayas verticales corresponde a la $2s$ y las horizontales a la $2p_z$) 55
- 4.2. (a) dependencia con el ángulo de salida de las probabilidades positivas y negativas calculadas para una energía de entrada de 4 keV. (b) Valores experimentales (cuadrados negros llenos y triángulos grises llenos para 4 y 3 keV respectivamente) y teóricos (línea sólida y su correspondiente símbolo vacío) de Λ obtenidos para la fracción total de iones. Recuadro de la izquierda (a): dirección azimutal considerada en el cálculo de la evolución de la fracción de iones. Recuadro de la derecha (a): geometría experimental para TOF-ISS. 57

<p>4.3. (a) dependencia con la distancia normal a la superficie de la fracción de iones negativos calculada a lo largo de la trayectoria (las distancias negativas representan el camino de entrada) para la superficie real de grafito (círculos llenos) y para la superficie virtual (círculos vacíos). Ambas curvas corresponden a una energía incidente del proyectil de 4 keV y para ángulos de entrada/salida de $10^\circ/35^\circ$. Las regiones sombreadas corresponden a las densidades locales del HOPG (rayas horizontales) y del Al (rayas verticales). (b) dependencia con la distancia ión-superficie del nivel de energía corrido ($\tilde{\epsilon}_a$) (cuadrados llenos) en la situación on-top (perpendicular a la superficie e interactuando con un solo átomo de la superficie) para la densidad de estados del HOPG. (c) lo mismo que en (b) pero para la densidad de estados del Al. El ancho del nivel de energía (Ec. (4.13)) se muestra como barras de error. La línea de trazos indica el nivel de afinidad del proyectil como función de z, referido al nivel de Fermi ($E_{Fermi} = 0$).</p>	<p>60</p>
<p>4.4. (a) Ocupación adiabática del estado de carga negativo del hidrógeno en frente de una superficie de grafito para $N = 1$ (línea de trazos) y para $N = 2$ (línea sólida). Recuadro superior : densidad de estados proyectada en el H para una distancia ión-superficie de 2.33 u.a.. (b) Evolución del estado de carga dinámico para una energía incidente de 450 eV, considerando (línea sólida) y despreciando (línea de trazos) los efectos de la fluctuación de espín. Recuadro superior : fracción de iones H^- como función de la energía incidente del ión en la situación “on top” para $N = 1$ (cuadrados vacíos) y $N = 2$ (cuadrados llenos).</p>	<p>62</p>
<p>4.5. Densidad de estados proyectada en el H para una distancia ión-superficie de 2.33 u.a. considerando y no la fluctuación de espín. Las líneas negra y gris corresponden los cálculos con $N = 2$ y $N = 1$ respectivamente ($T = 0^\circ K$ línea sólida y $T = 15000^\circ K$ línea de trazos).</p>	<p>63</p>
<p>4.6. Fracción de neutros experimental [47] como: (a) función de la energía incidente (ángulo de salida como parámetro); (b) función del ángulo de salida (energía incidente del Li^+ como parámetro).</p>	<p>65</p>
<p>4.7. Probabilidad de neutralización del Li^+ como función del ángulo de salida. Datos experimentales: 2 keV (cuadrados llenos) y 5 keV (triángulos llenos). Fracción de neutro teórica: línea de trazos corresponde al cálculo <i>Spin Less</i> y la línea sólida al cálculo que incluye los efectos de correlación.</p>	<p>66</p>
<p>4.8. Dependencia de la fracción de neutro con la distancia normal a la superficie calculada a lo largo de la trayectoria para $\alpha/\beta = 10^\circ/35^\circ$. Ambas curvas corresponden a una energía de incidencia de 4 keV para el Li^+ (cuadrados vacíos) y Li^0 (cuadrados llenos). La región rayada corresponde a las densidades de estados local y total del HOPG. La línea de trazos indica la energía de ionización del proyectil como función de z y referida al nivel de Fermi $E_{Fermi} = 0$.</p>	<p>67</p>
<p>4.9. (a) Densidad de estados en el átomo de Li para una distancia átomo-superficie de $z = 3.5$ u.a. calculada con la aproximación <i>Spin Less</i> y con nuestro modelo que incluye la fluctuación de espín (línea de trazos y sólida respectivamente). La línea de puntos corresponde a la densidad local y total de HOPG. (b) Ocupación del nivel de ionización del Li como función de la distancia a la superficie para ambos cálculos.</p>	<p>69</p>

- 4.10. Nivel de energía corrido (Ec. (4.12)) (cuadrados negros) y su ancho (Ec. (4.13)) (barras de error) como función de la distancia perpendicular a la superficie. El área sombreada corresponde a la LDOS del HOPG. 70
- 4.11. Evolución del nivel de ionización a lo largo de la trayectoria del ión para $\alpha/\beta = 35^\circ/10^\circ$ cuando la interacción con sólo un átomo de la superficie es considerado (línea de trazos); y cuando se considera la interacción con muchos átomos de la superficies (círculos llenos). El área rayada corresponde a la densidad de estados local y total del HOPG. 70
- 4.12. Fracción de neutro como función del ángulo de salida para Li^+ incidente de 2 keV. Círculos llenos corresponden a los resultados experimentales; círculos vacíos a los resultados teóricos incluyendo solamente la neutralización resonante (NR); y la línea de trazos corresponde a la fracción de neutro calculada cuando se añade a NR una estimación de la contribución de la neutralización Auger (ver texto). 72
- 4.13. Evolución de los niveles de energías de afinidad (línea de trazos) y excitado $\text{Li} - 1s^2 2p$ (línea sólida) a lo largo de la trayectoria del ión para $\alpha/\beta = 35^\circ/10^\circ$ (se indican los correspondientes valores asintóticos, $\Phi = 4.67$ eV es la función trabajo del HOPG). El área rayada corresponde a la densidad de estados local y total del HOPG. En el recuadro se muestran los términos de acoplamiento: $\text{Li}(2s) - \text{C}(2s)$ (círculos llenos); $\text{Li}(2s) - \text{C}(2p_z)$ (cuadrados llenos); $\text{Li}(2p_z) - \text{C}(2s)$ (círculos vacíos); $\text{Li}(2p_z) - \text{C}(2p_z)$ (cuadrados vacíos). 73
- 4.14. Dependencia en distancia del nivel de energía de ionización del Li. (a) Cu(100): cuando se considera sólo la interacción con el átomo dispersor (línea de trazos); incluyendo los primeros vecinos (línea sólida); incluyendo los primeros y segundos vecinos (línea de trazo y punto). (b) Cu(111): lo mismo que para la superficie de Cu(100). El área sombreada corresponde a las LDOS de las superficies de Cu. En el recuadro se muestra el átomo dispersor como así también los primeros y segundos vecinos, los círculos llenos corresponden a átomos en el primer plano de la superficie y los triángulos llenos a los del segundo. 76
- 4.15. Evolución de la fracción de neutros a lo largo de la trayectoria para (a) Cu (100) y (b) Cu(111). Los símbolos cuadrados corresponden a una energía de salida igual a 300 eV y los triángulos a 1200 eV. La línea cortada indica la energía de Fermi y también es dibujada la LDOS de la superficie de Cu. El corrimiento del nivel de energía de acuerdo a la Ec. (4.12) como función de la distancia a lo largo de la trayectoria de salida se indica con una línea sólida y el ancho del nivel dado por la Ec. (4.13) como barras de error. 78
- 4.16. Comportamiento del ancho del nivel para distancias grandes respecto de la superficie: (a) Cu(100) and (b) Cu(111). (i)-Línea sólida: cálculo incluyendo hasta los primeros vecinos y utilizando los estados $2s$ y $2p$ en el átomo de Li; (ii)-línea de trazos cortos: lo mismo que en (i) pero usando sólo el estado $2s$ en el Li; (iii)-línea trazo-punto-punto: lo mismo que en (i) pero despreciando la interacción con las bandas internas del Cu; (iv)-línea trazo-punto: cálculo considerando sólo el átomo dispersor en la superficie. Los símbolos llenos y vacíos corresponden al los resultados de la Ref. [115], incluyendo y no la hibridización de los estados $2s$ y $2p$ Li respectivamente. En los recuadros se muestran, la LDOS proyectada en el átomo de Li (línea sólida) y la LDOS de la superficie de Cu (línea cortada). 79

4.17. Valores teóricos y experimentales de la fracción de neutro como función de la energía de salida para Cu(100) (círculos abiertos y cerrados respectivamente) y para Cu(111) (cuadrados abiertos y cerrados respectivamente). El cálculo teórico de la fracción de neutro despreciando el espín es incluido: línea cortada en el caso de Cu(100) y línea de puntos en el caso de Cu(111). La fracción de neutro predicha por el modelo de <i>jellium</i> también se indica para Cu(100) Ref. [87] (línea trazo-punto-punto), y para Cu(111) Ref. [88] (línea sólida). . . .	82
4.18. Nivel de ionización como función de la distancia a la superficie (línea de trazos). Las líneas horizontales indican las posiciones energéticas de: bordes del gap de energía (línea sólida); estado imagen $n = 1$ (línea trazo-punto); estado superficial (línea de trazo corto); nivel de Fermi (línea de puntos). Estos valores están dados relativos al nivel de vacío $E_V = 0$, y fueron obtenidos de la Ref. [119]. (a) Cu(100); (b) Cu(111)	83
4.19. Evolución del nivel de ionización del Li (línea sólida), nivel de afinidad (línea trazo-punto-punto) y el nivel del estado excitado Li-2p (línea de trazo) a lo largo de la trayectoria del ión. Los correspondientes valores asintóticos son indicados, siendo ϕ la función trabajo del Cu. El área sombreada corresponde a la LDOS del Cu. (a) Cu(100); (b) Cu(111)	85
5.1. Imagen de resolución atómica (extraída de la Ref. [127]) que muestra la formación de cadenas de átomos justo antes de la ruptura del contacto de Pd.	88
5.2. Histograma global de conductancia (extraído de la Ref. [127]) para (a) Pd y (b) Pt medidas a temperatura ambiente y sin campo magnético aplicado. El menor pico corresponde al valor de conductancia $0.5G_0$ para ambos metales.	88
5.3. Histograma de conductancia para una juntura de Pd puro (a) y para Pd en una atmósfera de hidrógeno (b), (c) medidos a $V = 150$ mV y $T = 5^\circ K$ (extraído de la Ref. [131])	89
5.4. Espectros dI/dV (extraído de la Ref. [5]) medidos con STM sobre impurezas individuales de metal de transición en una superficie de Au(111) a $T = 6^\circ K$, las curvas se han desplazado verticalmente. El nivel de Fermi corresponde a $V = 0$	90
5.5. Densidad de estados local y parcial en el último átomo de la punta. Se muestran, la suma de las diagonales (línea sólida negra), la suma de las bandas p (línea de puntos gris) y la s (línea de trazos gris). También se indica un esquema del dispositivo y la transición de huecos (electrones) utilizado en nuestra propuesta.	94
5.6. Densidad de estados proyectada en el átomo central a $T = 5^\circ K$, y para diferentes energías: $\varepsilon_a = 0$ eV (línea de trazos y puntos), $\varepsilon_a = 0.55$ eV (línea de trazos), y $\varepsilon_a = 0.7$ eV (línea llena). En el recuadro se muestran las mismas densidades de estados ampliadas alrededor del nivel de Fermi.	96
5.7. Temperatura Kondo en función de la energía del estado de huecos. Cuadrados llenos: calculados con la ecuación (5.7). Línea de trazos: Ajuste con la dependencia exponencial obtenida en la aproximación banda plana de la expresión (5.7), como se explica en el texto.	97

- 5.8. LDOS en el último átomo de los contactos de la derecha e izquierda se indican con una línea sólida. Línea de puntos: contribución de la banda p_z ; línea de trazo y punto: contribución de las bandas $(p_x + p_y)$; línea de trazo y doble punto: contribución de la banda d_{z^2} . La región rayada corresponde a los estados ocupados de huecos, y el nivel de Fermi de ambos contactos está indicado con una línea sólida horizontal. También se muestra $\text{Im} G_\sigma(\omega)/\pi$ calculado para $\varepsilon_a = 0.7$ eV, $T = 5^\circ K$ y para $V = 0.1$ V (línea continua) y $V = 0$ V (línea de trazos). 98
- 5.9. (a) Corriente en función del voltaje aplicado discriminando la contribución por banda de los contactos para $\varepsilon_a = 0.7$ eV y $T = 5^\circ K$; s (línea de puntos gris claro), p_z (línea de trazos), d_{z^2} (línea de trazos y doble punto), $p_x + p_y$ (línea de trazos y punto), y la corriente total (línea sólida negra). (b) Lo mismo que en (a) pero para la conductancia dI/dV 99
- 5.10. (a) Corriente y (b) conductancia diferencial como función de voltaje aplicado para $T = 5^\circ K$ y diferentes valores de ε_a : 0.7 eV (línea sólida); 0.55 eV (línea de trazos) y 0 eV (línea de trazo y punto). 100
- 5.11. Contribución del primer término dado por la ecuación (5.10) a la corriente (a) y a la conductancia diferencial (b) como función del potencial aplicado para $T = 5^\circ K$ y para los diferentes valores de ε_a . La contribución del segundo término dado por la ecuación (5.11) a la corriente y a la conductancia diferencial se muestran en (c) y (d) respectivamente. Línea sólida: $\varepsilon_a = 0.7$ eV; línea de trazos: $\varepsilon_a = 0.55$ eV; línea de trazo y punto: $\varepsilon_a = 0$ eV. 102
- 5.12. Para el régimen Kondo ($\varepsilon_a = 0.7$ eV): (a) Densidad de estados en el átomo central alrededor del nivel de Fermi y para varias temperaturas; (b) Conductancia diferencial en función del potencial aplicado para las mismas temperaturas que en (a); (c) dependencia con la temperatura de la conductancia a potencial cero (círculos llenos); la línea llena indica el ajuste con la ecuación (5.12). 103
- 5.13. (a) Conductancia en función del potencial aplicado para varias temperaturas y (b) Conductancia a potencial cero en función de la temperatura, para $\varepsilon_a = 0.55$ eV. (c) y (d): lo mismo que en (a) y (b) para $\varepsilon_a = 0$ eV. 105
- 7.1. Probabilidades de ocupación simple por espín $n_{1\sigma}(\infty)$ (triángulos) y doble $n_2(\infty)$ (círculos) en función de la velocidad del átomo proyectil. Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo, y los vacíos al cálculo exacto. (a) Para un ión negativo incidente $n_2(t_0) = 1$, $V_0 = 0.4$ eV, $\varepsilon_a = -1$ eV y $U = 0.2$ eV (símbolos negros), $U = 0.5$ eV (símbolos rojos) y $U = 1.0$ eV (símbolos azules) (b) Para un ión positivo incidente [$n_2(t_0) = 0$, $n_{1\sigma}(t_0) = 0$], $V_0 = 0.2$ eV, $U = 0.2$ eV y $\varepsilon_a = 0.4$ eV (símbolos negros), $\varepsilon_a = 0.2$ eV (símbolos azules) y $\varepsilon_a = 0$ eV (símbolos rojos). 126
- 7.2. Probabilidad de ocupación simple por espín (cuadrados) y doble (círculos) como función del parámetro de acoplamiento V_0 . Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo, y los vacíos al cálculo exacto. Para un ión negativo incidente con una velocidad de $v = 0.05$ u.a.; $\varepsilon_a = -1$ eV y $U = 1$ eV. 127

7.3.	Probabilidad de ocupación simple por espín (círculos) y doble (cuadrados) como función de la velocidad del átomo proyectil. Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo, y los vacíos al cálculo exacto. Para un ión positivo incidente [$n_2(t_0) = 0$, $n_{1\sigma}(t_0) = 0$], $V_0 = 1$ eV, $U = 0.2$ eV y $\varepsilon_a = -1$ eV.	128
7.4.	Ocupación $n_a = 2(n_{1\sigma} + n_2)$ en el límite de U infinito, como función de ε_a/Γ . Nuestro calculo (a partir de la Ec. (7.4)) está representado por los círculos llenos; los cuadrados vacíos y la línea de trazos corresponden a los cálculos de las referencias [21] y [36] respectivamente. La línea sólida es el cálculo exacto de la referencia [53].	129
7.5.	Ocupación total $2(n_{1\sigma} + n_2)$ como función de la temperatura para $\Gamma = 0.01D$, $U/\pi\Gamma = 4$ y diferentes valores de ε_a/Γ . Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo, y los vacíos al exacto de la referencia [53].	130
7.6.	Probabilidades de ocupación simple $n_{1\sigma}$ (símbolos vacíos) y doble n_2 (símbolos llenos) en función de la temperatura para $\Gamma = 0.01D$, $U/\pi\Gamma = 4$. Se muestran dos valores de ε_a/Γ : -4 (círculos) y 0 (triángulos).	130
7.7.	Ocupación total en función de la temperatura para $\Gamma = 0.01D$, $U/\pi\Gamma = 4$. Se muestran dos valores de ε_a/Γ : -4 y 0 . Los símbolos llenos y negros corresponden a nuestro cálculo; los símbolos a medio llenar se obtuvieron haciendo $I_\sigma(\omega) = 0$ en la ecuación (7.2). También se incluye los resultados exactos (símbolos vacíos).	131
7.8.	Densidad de estados proyectada en el átomo como función de ω/Γ para $\Gamma = 0.01D$, $U/\pi\Gamma = 4$, y diferentes valores de la temperatura. (a) $\varepsilon_a/\Gamma = -3$; (c) $\varepsilon_a/\Gamma = -1$; (e) $\varepsilon_a/\Gamma = 1$. Las curvas sólidas corresponden a nuestro cálculo, y las curvas de trazos al cálculo exacto de la referencia [53]. En las (b), (d) y (f) se compara la dependencia con la temperatura de la densidad de estados al nivel de Fermi; los cuadrados corresponden a nuestro cálculo y los círculos al exacto.	132
7.9.	(a) Ocupación total en función de $(\varepsilon_a/U + 1/2)$ para diferentes valores de Γ/U . (b) Lo mismo que en (a) para las probabilidades de ocupación simple (línea sólida) y doble (línea de trazos).	133
7.10.	Ocupación total calculada y el cambio de fase δ medido como función del potencial de gate V_G . (a) Límite unitario. Nuestros resultados teóricos para $\Gamma/U = 1$ (símbolos llenos) comparados con los datos experimentales (símbolos vacíos). (b) Régimen Kondo. Los mismo que en (a) con $\Gamma/U = 0.04$ (por debajo del punto simétrico) y $\Gamma/U = 0.1$ (por arriba del punto simétrico). En el eje δ se grafican los cambios de fases de la referencia [149].	134
7.11.	Fase de $t_{a\sigma}$ como función de $(\varepsilon_a/U + 1/2)$, para tres valores de Γ/U y $T = \Gamma$. Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo. Los símbolos vacíos corresponden al cálculo con $I_\sigma(\omega) = 0$ en la ecuación (7.2).	135

Capítulo 1

Introducción General

La descripción detallada de la interacción entre electrones localizados en un átomo y electrones de conducción de un metal es un tema de constante interés dada su importancia en problemas físicos diversos como el caso de impurezas en un metal [1, 2], puntos cuánticos acoplados a reservorios metálicos [3, 4], átomos adsorbidos [5, 6, 7, 8], y átomos moviéndose fuera de una superficie metálica [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Un encuadre teórico adecuado para este tipo de sistemas lo provee el modelo de Anderson [15]. Este modelo fue introducido en 1961 para explicar cómo se forman los momentos locales en un metal, y el Hamiltoniano que lo representa en su versión original consta de cuatro términos: (i) el relacionado con el estado localizado en el átomo con energía ε_a , correspondiente al orbital de valencia; (ii) el que tiene en cuenta la repulsión Coulombiana U entre electrones en el orbital de valencia del átomo; (iii) el término que describe los autoestados no perturbados del metal con energía $\varepsilon_{\vec{k},\sigma}$; y (iv) el elemento de hibridización $V_{\vec{k},a}^\sigma$ entre los estados localizados en el átomo y los de conducción del metal. En un lenguaje de segunda cuantificación la expresión del Hamiltoniano de Anderson es:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k},\sigma} \hat{n}_{\vec{k},\sigma} + \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_a + \frac{1}{2} U \hat{n}_{a,\bar{\sigma}} \right) \hat{n}_{a,\sigma} + \sum_{\vec{k},\sigma} \left(V_{\vec{k},a}^\sigma \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{a,\sigma} + h.c. \right) \quad (1.1)$$

donde $\hat{c}_{a,\sigma}^\dagger$ es el operador que crea un electrón en el estado atómico con proyección de espín σ , $\hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger$ crea un electrón de conducción con vector de onda \vec{k} y proyección de espín σ , y $\hat{n}_{a,\sigma} = \hat{c}_{a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{a,\sigma}$, $\hat{n}_{\vec{k},\sigma} = \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma}$ son los operadores de número asociados a los estados del átomo y del metal respectivamente. Este modelo se puede extender en forma directa a problemas de no equilibrio como es la colisión entre un proyectil iónico y una superficie, con sólo considerar la dependencia temporal en los parámetros relacionados con el estado centrado en el ión originada en el movimiento del mismo con velocidad finita [16, 17]. También es posible extenderlo al caso de átomos con estructura electrónica más compleja incluyendo las interacciones Coulombianas directas y de intercambio que correspondan en el sitio del átomo.

En tal caso los términos del Hamiltoniano de Anderson relativos al átomo están dados por:

$$H_{\text{atomo}} = \sum_{m,\sigma} \varepsilon_m \hat{n}_{m\sigma} + \sum_m U_m \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} J_{mm'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\bar{\sigma}} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} (J_{mm'} - J_{mm'}^x) \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} J_{mm'}^x \hat{c}_{m\sigma}^+ \hat{c}_{m\bar{\sigma}} \hat{c}_{m'\bar{\sigma}}^+ \hat{c}_{m'\sigma}$$

donde ahora el subíndice m denota el orbital atómico, U_m y $J_{mm'}$ son las interacciones Coulombianas directas y $J_{mm'}^x$ la de intercambio. El último término relacionado con procesos de espín-flip restablece la invariancia ante rotaciones en el espacio de espín.

Son los términos de dos electrones relacionados con la repulsión electrónica en el átomo, los que representan la principal dificultad en la resolución de este tipo de problemas. Distintas aproximaciones resultan apropiadas dependiendo de las características del sistema interactuante. En el caso de repulsión electrónica débil (U) comparada con el término de hibridización $V_{\vec{k},a}^\sigma$, una aproximación de campo medio puede bastar, o bien requerir un tratamiento perturbativo a segundo orden en el parámetro U [18, 19, 20]. En el caso opuesto, una repulsión Coulombiana fuerte, el término perturbativo es la hibridización con la banda $V_{\vec{k},a}^\sigma$ [14, 21, 22, 23, 24].

En general, para problemas fuera del equilibrio, la resolución de estos sistemas se realiza usando las funciones de Green-Keldysh [25, 26]. Estas satisfacen la siguiente ecuación de Dyson en forma matricial [27]:

$$\mathbf{G}(t, t') = \mathbf{g}(t, t') + \int dt_1 \int dt_2 \mathbf{g}(t, t_1) \mathbf{\Xi}(t_1, t_2) \mathbf{G}(t_2, t') \quad (1.2)$$

En esta expresión tanto la función de Green o propagador que nos interesa (\mathbf{G}) como la función de Green no perturbada (\mathbf{g}) y la autoenergía ($\mathbf{\Xi}$) son matrices 2x2. En general, las funciones que aparecen en (1.2) dependen de dos tiempos y la ecuación de Dyson es una ecuación integral. En el caso estacionario la dependencia temporal es sólo a través de la diferencia de tiempos, con lo cual transformando Fourier la Ec. (1.2) obtenemos la ecuación algebraica típica en el espacio de frecuencias (energías):

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{g}(\omega) + \mathbf{g}(\omega) \mathbf{\Xi}(\omega) \mathbf{G}(\omega) \quad (1.3)$$

Hasta el momento no hemos dicho nada de los elementos de la matriz \mathbf{G} . En principio son cuatro las funciones de Green que hay que calcular, pero estas cuatro funciones no son independientes entre sí. Realizando una transformación unitaria estas matrices pueden escribirse en su forma triangular [27]:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 0 & G^A \\ G^R & F \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

$$\Xi = \begin{pmatrix} \Omega & \Xi^R \\ \Xi^A & 0 \end{pmatrix}$$

Estando ahora definidos los elementos de \mathbf{G} (Ec. (1.4)) como:

$$G_{ij}^A(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \Phi_H | \{ \hat{c}_{i\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{j\sigma}(t) \} | \Phi_H \rangle = [G_{ij}^R(t', t)]^* \quad (1.5)$$

$$F_{ij}(t, t') = i \langle \Phi_H | [\hat{c}_{i\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{j\sigma}(t)] | \Phi_H \rangle \quad (1.6)$$

Donde hemos utilizado segunda cuantificación y una representación (base) arbitraria; $|\Phi_H\rangle$ es el estado fundamental del sistema interactuante en la representación de Heisenberg y los símbolos $\{ \}$ y $[]$ representan el anticonmutador y conmutador respectivamente.

Nuevamente en la representación triangular, sólo dos de ellas son independientes. Por lo tanto, para un problema general fuera del equilibrio basta con calcular dos funciones de Green, la avanzada $G_{ij}^A(t, t')$ y la $F_{ij}(t, t')$ dadas por las ecuaciones (1.5) y (1.6) respectivamente. En particular nos interesan las funciones de Green proyectadas en el átomo que interactúa con la superficie. De acuerdo al modelo de Anderson en su versión original (Ec. (1.1)), las funciones de Green necesarias para resolver el problema son las siguientes:

$$G_\sigma(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t) \} \rangle \quad (1.7)$$

$$F_\sigma(t, t') = i \langle [\hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t)] \rangle \quad (1.8)$$

En procesos fuera del equilibrio la función $F_\sigma(t, t')$ a iguales tiempos es la que provee información de la ocupación de valencia en el átomo:

$$F_\sigma(t', t') = i \langle 2\hat{n}_{a,\sigma}(t') - 1 \rangle$$

Mientras que en el caso de procesos estacionarios y en equilibrio, basta con la transformada de Fourier de la función de Green $G_\sigma(t, t')$ para obtener toda la información del sistema. Reescribiendo la Ec. (1.3) en la base atómica se obtiene para la función de Green avanzada ($\tilde{\omega} = \omega - i\eta$ con $\eta \rightarrow 0$):

$$G_\sigma(\omega) = \frac{1}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_\sigma(\tilde{\omega})}$$

La autoenergía Ξ_σ contempla el efecto de la hibridización del estado atómico con los de conducción, incorporando también los efectos originados en la repulsión electrónica en el átomo. La parte real de la autoenergía Ξ_σ da el corrimiento del nivel ($\delta\varepsilon_{a,\sigma}$), y su parte imaginaria da cuenta de su ensanchamiento o inversa de su vida media (Λ_σ) por la interacción con los estados del metal. Las expresiones correspondientes son finalmente:

$$\delta\varepsilon_{a,\sigma} = \text{Re} \Xi_\sigma(\omega)$$

$$\frac{\Lambda_\sigma(\omega)}{2} = \text{Im} \Xi_\sigma(\omega)$$

La densidad de estados proyectada en el orbital atómico está dada por $\rho_\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_\sigma(\omega)$, y la ocupación del mismo se calcula directamente como $\langle \hat{n}_{a,\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{\leftarrow}(\omega) \rho_\sigma(\omega)$, donde $f_{\leftarrow}(\omega)$ es la función de Fermi.

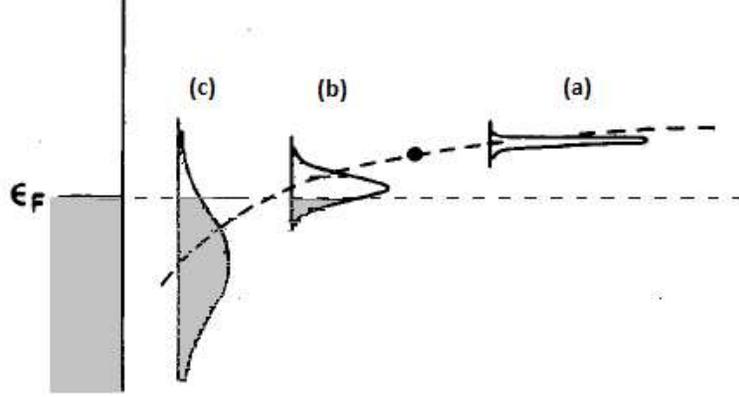


Figura 1.1: Esquema mostrando el nivel atómico y su ancho para distintas distancias a la superficie. (a) El nivel y su ancho se encuentran por encima del nivel de Fermi, por lo tanto si el átomo está cargado, sólo procesos de pérdida ocurren. (b) En esta situación tanto procesos de pérdida como de captura pueden ocurrir. (c) Solo procesos de captura (si el átomo está descargado) son habilitados.

El ancho del nivel es una magnitud de suma utilidad para analizar el intercambio de carga entre átomo y metal causado por un mecanismo túnel resonante en procesos adiabáticos, lo cual a su vez nos permite entender las características más complejas del intercambio de carga por el mismo mecanismo resonante en un proceso dinámico como la colisión de átomos con superficies. Este intercambio de carga por un proceso túnel tiene lugar cuando el nivel del átomo resuena en energía con los estados de conducción del metal. Dicho en forma más precisa: cuando el nivel con su ancho se ubica por debajo del nivel de Fermi del metal, el átomo sólo puede capturar electrones; mientras que cuando el nivel con su ancho está por encima del nivel de Fermi, el átomo sólo puede perder electrones. En casos intermedios se habilitan tanto procesos de pérdida como de captura (ver Figura (1.1)). En una evolución cuasi-adiabática, esto es para velocidades pequeñas del átomo proyectil, usando estos conceptos es posible plantear en forma intuitiva una ecuación llamada *ecuación de rate* que nos dé la variación en el tiempo de la ocupación en el átomo:

$$\frac{d \langle \hat{n}_{a,\sigma} \rangle}{dt} = - \langle \hat{n}_{a,\sigma}(t) \rangle \Lambda_\sigma(\varepsilon_a, t) [1 - f_{\leftarrow}(\varepsilon_a)] + [1 - \langle \hat{n}_{a,\sigma}(t) \rangle] \Lambda_\sigma(\varepsilon_a, t) f_{\leftarrow}(\varepsilon_a) \quad (1.9)$$

Donde el primer término tiene que ver con la disminución de la ocupación por los procesos de pérdida de electrones con una probabilidad por unidad de tiempo dada por $\Lambda_\sigma(\varepsilon_a, t) [1 - f_{\leftarrow}(\varepsilon_a)]$;

mientras que el segundo da cuenta del aumento de la ocupación por los procesos de captura con una probabilidad por unidad de tiempo dada por $\Lambda_\sigma(\varepsilon_a, t) f_{\leftarrow}(\varepsilon_a)$. Los anchos están evaluados en la energía del nivel atómico, y su dependencia en el tiempo es paramétrica (a través del cambio de posición del átomo que se mueve con una dada velocidad). La expresión (1.9) coincide con la obtenida a partir de una aproximación semiclásica de las ecuaciones dinámicas sólo en el caso de $U = 0$ [9]

La física del modelo de Anderson depende de la interrelación entre el (semi) ancho de la hibridización definido como $\Gamma = \pi \sum_{\vec{k}, \sigma} |V_{\vec{k}, a}^\sigma|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}, \sigma})$ y las energías ε_a y $\varepsilon_a + U$. En este análisis el ancho de hibridización está calculado en la aproximación de sólido de banda plana $\Gamma = \pi \rho_0 |V|^2$, donde ρ_0 es la densidad de estados del metal, constante en energía. Así es posible identificar los siguientes regímenes:

1. Régimen de orbital vacío: ocurre cuando $\varepsilon_a \gg \Gamma$, y en este caso el nivel está esencialmente vacío para $k_B T \ll \varepsilon_a$.
2. Régimen Kondo: ocurre cuando $-\varepsilon_a, \varepsilon_a + U \gg \Gamma$, lo cual da lugar a la formación de un momento local en el átomo para temperaturas tales que $k_B T \ll \min\{-\varepsilon_a, \varepsilon_a + U\}$. El momento local está inicialmente débilmente acoplado a los electrones de la banda de conducción, pero a medida que la temperatura baja por debajo de la temperatura Kondo característica (T_K), dicho momento es apantallado progresivamente. En este caso la ocupación de valencia es próxima a 1.
3. Átomo con ocupación doble: ocurre cuando $-(\varepsilon_a + U) \gg \Gamma$. En este caso el átomo tiene dos electrones para $k_B T \ll -(\varepsilon_a + U)$, y este régimen puede visualizarse como la imagen electrón-hueco invertida del régimen de orbital vacío.
4. Régimen de valencia mixta: ocurre cuando $\Gamma \gg |\varepsilon_a|$ o $\Gamma \gg |\varepsilon_a + U|$, lo cual conduce a marcadas fluctuaciones entre dos o más configuraciones de carga en el átomo, no estando bien definida la ocupación de valencia en este caso.

Uno de los resultados más importantes de la teoría del líquido de Fermi para el modelo de Anderson es la regla de suma de Friedel-Langreth [28], la cual relaciona la función de Green de la impureza a $T = 0^\circ K$ y evaluada en la energía de Fermi con el número de electrones desplazado por la impureza. La derivación de esta regla de suma sólo requiere asegurar que el comportamiento del sistema responde a las propiedades del líquido de Fermi¹. Siguiendo los pasos de Langreth [28] definimos el número de electrones desplazados en el canal de espín σ como:

$$\Delta N_\sigma = \langle \hat{n}_{a, \sigma} \rangle + \sum_k \left[\langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle - \langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle^0 \right]$$

¹El fundamento fenomenológico de la teoría del líquido de Fermi es la correspondencia uno a uno de las excitaciones de baja energía del sistema interactuante con las del sistema sin interacción.

Siendo $\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle^0$ la ocupación de los estados de conducción en ausencia de la impureza. A temperatura $T = 0^\circ K$ esta cantidad puede expresarse en términos de la función de Green avanzada de la impureza de acuerdo a la expresión:

$$\Delta N_\sigma = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 d\omega \operatorname{Im} \left\{ G_\sigma(\omega) \left(1 - \frac{\partial \Sigma_\sigma^0(\omega)}{\partial \omega} \right) \right\}$$

donde

$$\Sigma_\sigma^0(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^\sigma|^2}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta}$$

es la autoenergía en el caso no interactuante ($U = 0$)

Considerando que la autoenergía del sistema interactuante puede escribirse como $\Sigma_\sigma = \Sigma_\sigma^0 + \Sigma_\sigma^U$, y usando la relación del líquido de Fermi: $\int_{-\infty}^0 \frac{d\omega}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ G_\sigma(\omega) \frac{\partial \Sigma_\sigma^U(\omega)}{\partial \omega} \right\} = 0$, ΔN_σ puede escribirse en términos de la autoenergía del sistema con interacción:

$$\Delta N_\sigma = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 d\omega \operatorname{Im} \left\{ G_\sigma(\omega) \left(1 - \frac{\partial \Sigma_\sigma(\omega)}{\partial \omega} \right) \right\}$$

Fácilmente se puede ver la siguiente relación: $G_\sigma(\omega) \left[1 - \frac{\partial \Sigma_\sigma(\omega)}{\partial \omega} \right] = \frac{d}{d\omega} [\ln G_\sigma^{-1}(\omega)]$, la cual nos permite integrar la expresión anterior y obtener la siguiente:

$$-\operatorname{Im} [\ln G_\sigma(0)] = \pi (\Delta N_\sigma - 1)$$

O equivalentemente

$$\frac{\operatorname{Im} G_\sigma(0)}{\operatorname{Re} G_\sigma(0)} = -\tan [\pi (\Delta N_\sigma - 1)] \quad (1.10)$$

Calculando la parte real e imaginaria de la función de Green $G_\sigma(0)$ y haciendo el cociente se obtiene:

$$\frac{\operatorname{Im} G_\sigma(0)}{\operatorname{Re} G_\sigma(0)} = -\frac{\operatorname{Im} \Sigma_\sigma(0)}{\varepsilon_a + \operatorname{Re} \Sigma_\sigma(0)} \quad (1.11)$$

Por otro lado, la parte imaginaria de la función de Green avanzada $G_\sigma(0)$ se puede escribir como:

$$\operatorname{Im} G_\sigma(0) = \frac{1}{\operatorname{Im} \Sigma_\sigma(0) \left\{ \left[\frac{\varepsilon_a + \operatorname{Re} \Sigma_\sigma(0)}{\operatorname{Im} \Sigma_\sigma(0)} \right]^2 + 1 \right\}}$$

Utilizando en la expresión anterior las igualdades (1.10) y (1.11) resulta:

$$\text{Im } G_\sigma(0) = \frac{1}{\text{Im } \Sigma_\sigma(0) \left\{ \left[\frac{1}{\tan[\pi(\Delta N_\sigma - 1)]} \right]^2 + 1 \right\}}$$

Por último, utilizando la relación trigonométrica,

$$\text{sen}^2 \alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{\tan^2 \alpha}}$$

y la propiedad del líquido de Fermi $\text{Im} [\Sigma_\sigma(0, T = 0K)] = \Gamma_\sigma$, podemos escribir:

$$\rho_\sigma(0, T = 0K) = \frac{\text{sen}^2 \delta_\sigma}{\pi \Gamma_\sigma}$$

Donde hemos introducido el corrimiento de fase $\delta_\sigma = \pi \Delta N_\sigma$.

Podemos concluir que:

1. El número de electrones por espín desplazado por la impureza (ΔN_σ) difiere en principio de la correspondiente ocupación en la impureza ($\langle \hat{n}_{a,\sigma} \rangle$).
2. La diferencia entre ΔN_σ y $\langle \hat{n}_{a,\sigma} \rangle$ es despreciable en los casos para los cuales la densidad de estados de los electrones de conducción depende muy suavemente de la energía y el ancho de banda constituye la mayor escala de energía del sistema (límite de banda ancha).
3. En sistemas mesoscópicos donde la densidad de estados varíe en escalas de energías pequeñas, la diferencia entre las ocupaciones del sólido con y sin la impureza puede ser apreciable.
4. La densidad de estados en la impureza $\rho_\sigma(0, T = 0K)$ alcanza su máximo valor $1/\pi \Gamma_\sigma$ para $\delta_\sigma = \pi \Delta N_\sigma = \pi/2$, esto es para $\Delta N_\sigma = 1/2$. En el límite de banda ancha y para una simetría de espín este límite unitario se alcanza en dos situaciones genéricas: (i) cuando el sistema está en un régimen Kondo profundo ($\langle \hat{n}_{a,\sigma} \rangle \approx 1/2$); y (ii) para todos los valores de U que satisfagan $2\varepsilon_a + U = 0$ (punto simétrico).

Usando los conceptos de transporte balístico basados en la matriz de transición $T_{\vec{k},a}^\sigma(\omega) = \left| V_{\vec{k},a}^\sigma \right|^2 G_\sigma(\omega)$, se obtiene la siguiente expresión para la conductancia a través de un átomo o punto cuántico entre contactos de banda ancha [27]:

$$G(T) = \frac{e^2}{\hbar} \frac{4\Gamma_L \Gamma_R}{(\Gamma_L + \Gamma_R)} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho_a(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_{\leftarrow}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)$$

donde $\Gamma_L(\Gamma_R)$ es el semiancho de hibridización con el contacto de la izquierda (derecha); y $\rho_a(\varepsilon)$ es la densidad de estado proyectada sobre el átomo central sumada en la variable de espín. Esta expresión de la conductancia se reduce para $T = 0^\circ K$ a la expresión

$$G(0) = \frac{e^2}{\hbar} \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{(\Gamma_L + \Gamma_R)} \rho_a(0)$$

La cual combinada con la expresión $\rho_\sigma(0, T = 0K) = \frac{\text{sen}^2\delta_\sigma}{\pi\Gamma_\sigma}$ resulta:

$$G(0) = \frac{2e^2}{h} \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{(\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \text{sen}^2\left(\frac{\pi n_a}{2}\right) = G_0 \text{sen}^2\left(\frac{\pi n_a}{2}\right) \quad (1.12)$$

Podemos ver de esta forma que el comportamiento de la densidad de estados proyectada en el átomo o punto cuántico alrededor del nivel de Fermi de los contactos es clave para la determinación de las propiedades de transporte a temperaturas tendiendo a $0^\circ K$.

Por lo tanto es necesario calcular funciones de Green apropiadas para resolver problemas que involucren átomos interactuando con superficies en y fuera del equilibrio. Las funciones de Green-Keldysh $G_\sigma(t, t')$ y $F_\sigma(t, t')$ son unas posibles, y son las que elegimos en este trabajo. Cómo calcularlas? Existen métodos exactos como el Grupo de Renormalización Numérica (NRG) [29, 30], el conocido como Bethe Ansatz [31, 32, 33], y la técnica de Montecarlo Cuántico (QMC) [34, 35]. Pero en general estos métodos están limitados a procesos próximos al equilibrio y a descripciones muy simplificadas del sistema interactuante. En el caso de una repulsión Coulombiana finita pero grande comparada con el término de acoplamiento con la banda $V_{k,a}^\sigma$, el método de las Ecuaciones de Movimiento (EOM) [14, 21, 22, 23, 24, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46] ofrece la posibilidad de incorporar características reales del sistema átomo-superficie y tratar en forma directa tanto procesos reversibles como irreversibles [47, 48, 49, 50, 51]. Su planteo nos lleva naturalmente a ecuaciones tipo Dyson en su versión diferencial que nos permite identificar las autoenergías aproximadas consistentemente con el criterio usado para cerrar la cadena de ecuaciones de movimiento que se generan en pasos sucesivos. EOM tiene además la ventaja de poder ser aplicado a operadores que no respondan a reglas de anticonmutación definidas, lo cual nos permite combinar este método con el uso de proyectores para seleccionar el sub-espacio de configuraciones electrónicas más probables en el átomo.

La estructura de esta tesis es la siguiente:

En el Capítulo (2) se desarrolla el formalismo para distintos tipos de procesos (dinámicos, y estacionarios en y fuera del equilibrio) en el límite de correlación electrónica (U) infinita. Proyectamos el Hamiltoniano de Anderson en el sub-espacio de las configuraciones más probables y calculamos las funciones de Green requeridas para los distintos tipos de procesos por medio de la técnica de ecuaciones de movimiento, truncando dichas ecuaciones en un segundo orden estricto en el acoplamiento con la banda. Se detalla el cálculo de las funciones de correlación para los distintos tipos de procesos, y por último se discute el modelo de enlace de a pares utilizado para una descripción realista del sistema en interacción.

En el Capítulo (3), en primer lugar se aplica el formalismo desarrollado en el Capítulo (2) para describir una interacción adiabática entre un átomo (un nivel) y una superficie compuesta de tan sólo tres átomos (tres niveles). Este sistema de 4 niveles puede resolverse en forma exacta, lo que nos permite analizar que tan buena es nuestra aproximación a segundo orden en el acoplamiento con la banda. A continuación se estudia el caso realista de la adsorción de hidrógeno en aluminio donde se realiza un análisis comparativo con la aproximación que no tiene en cuenta el espín.

En el Capítulo (4) se aplica el formalismo para el caso dinámico (incluyendo y no la correlación electrónica) al problema de dispersión de $H^+/HOPG$, $Li^+/HOPG$ y Li^+/Cu . Se comparan nuestros resultados con mediciones experimentales y se discuten las diferencias entre resultados teóricos y experimentales en base a la inclusión de otros posibles canales de neutralización como los estados de carga excitados y negativo. Se discute también el efecto de los gaps superficiales y de los estados imagen (no tenidos en cuenta en nuestro cálculo).

En el Capítulo (5) se obtienen las ecuaciones necesarias para el cálculo de la corriente a través de un átomo conectado a dos contactos en el límite de correlación infinita, y se aplica al caso particular de un átomo de paladio conectado a dos contactos del mismo material. Se calcula la corriente a través del átomo de Pd y a partir de ésta la conductancia, la cual puede compararse con resultados experimentales existentes en la bibliografía.

En el Capítulo (6) se extiende el formalismo al caso de una repulsión Coulombiana finita en el sitio del átomo, lo cual equivale a incluir el estado de carga negativo en el átomo. Se obtienen las ecuaciones para los casos tanto estático como dinámico.

En el Capítulo (7) se aplica el formalismo del Capítulo (6) a sistemas diversos y se comparan nuestros resultados con cálculos exactos y otras aproximaciones existentes en la literatura. También se compara nuestro cálculo del corrimiento de fase con las mediciones realizadas en la transmisión a través de un punto cuántico mediante interferometría Aharonov-Bohm.

Finalmente en el Capítulo (8) se resumen las conclusiones generales del trabajo.

Nota: En este trabajo se utilizan en general unidades atómicas, esto es $e = m = \hbar = 1$ (donde e es la carga elemental, m la masa del electrón y $\hbar = h/2\pi$, siendo h la constante de Planck), salvo que se explicita lo contrario.

Capítulo 2

Átomos Interactuando con Superficies: Efectos de la Estadística de Espín

Cómo interactúan los electrones localizados con los delocalizados en sistemas átomo-superficie es la pregunta central en muchos problemas de la física de materia condensada. La descripción teórica de estos sistemas se basa generalmente en el modelo de Anderson [15], en el cual la correlación electrónica se limita al átomo impureza. A pesar de la rica variedad de técnicas que se han desarrollado a lo largo de los años para tratar el modelo de Anderson [1], sus aplicaciones a los sistemas de átomos interactuando con superficies no son directas.

La dificultad teórica puede atribuirse a la capacidad de obtener una expresión confiable y fácil de manejar de la función de Green de una partícula proyectada en la impureza. A partir de esta función de Green se pueden determinar propiedades medibles del sistema, como ser, las fracciones de carga en colisiones de átomos con superficies (procesos dinámicos), la densidad de estados proyectada en átomos adsorbidos en superficies (procesos en equilibrio) y la corriente y conductancia a través de átomos interactuando con contactos metálicos sometidos a una diferencia de potencial (procesos estacionarios y fuera del equilibrio), etc. Por lo tanto, mucho esfuerzo se ha dedicado a la búsqueda de fieles aproximaciones analíticas de esta función de Green [22, 23, 24, 36, 44]. Los tratamientos alternativos se basan en técnicas numéricas, como el método Monte Carlo cuántico [35, 52] o el grupo de renormalización numérica (NRG) [29, 53, 54]. En particular, NRG, se considera capaz de proporcionar estimaciones precisas de la función de Green en una amplia gama de parámetros, aunque posee grandes costos computacionales y una resolución limitada a altas energías [55, 56]. Otro método muy utilizado es el basado en la “noncrossing approximation” (NCA) [57, 58], la cual ha sido generalizada a situaciones fuera del equilibrio [9, 10, 11, 12].

Un método adecuado para obtener una expresión analítica de las funciones de Green es el método de ecuaciones de movimiento (EOM) [14, 23, 24, 37, 38]. En el caso del modelo de Anderson de una sola impureza considerando la interacción electrónica en la misma, este método aplicado al cálculo de la función de Green de una partícula da lugar a una cadena infinita de ecuaciones de movimiento de funciones de Green de creciente número de

partículas. Un conocido procedimiento de aproximación es truncar esta cadena con algún tipo de criterio. La forma en la cual se cierran las ecuaciones de movimiento y cómo se calculan las diferentes funciones de correlación que resultan, determina los diferentes tipos de aproximaciones propuestas.

En este capítulo desarrollamos nuestra propuesta de cálculo de las funciones de Green para tratar los distintos tipos de procesos anteriormente mencionados. El término de repulsión Coulombiana en el sitio del átomo se tiene en cuenta en este caso sólo a través de la estadística de espín, lo cual equivale a considerar el límite de correlación infinita. Para tal propósito proyectamos el Hamiltoniano de Anderson en el sub-espacio de las configuraciones de carga más probables y utilizamos el método de ecuaciones de movimiento para el cálculo de las funciones de Green. Aplicando una aproximación de campo medio truncamos dichas ecuaciones en un segundo orden estricto en el acoplamiento con la banda, y procedemos al cálculo autoconsistente de las funciones de correlación en los distintos tipos de procesos. Finalmente y a modo de completitud, describimos cómo se calculan los parámetros del Hamiltoniano usando un modelo realista de la interacción átomo-superficie.

2.1. Teoría

El sistema interactuante átomo-superficie es descrito por el Hamiltoniano en el modelo de enlaces de a pares previamente desarrollado en el grupo, el cual tiene la misma forma que la versión extendida del Hamiltoniano de Anderson [59, 60]:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k},\sigma} \hat{n}_{\vec{k},\sigma} + \sum_{a,\sigma} \left(E_a^\sigma + \frac{1}{2} \sum_b [J_{a,b} \hat{n}_{b,\bar{\sigma}} + [J_{a,b} - J_{a,b}^x] \hat{n}_{b,\sigma}] \right) \hat{n}_{a,\sigma} + \sum_{a,\vec{k},\sigma} \left(V_{\vec{k},a}^\sigma \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{a,\sigma} + h.c. \right)$$

En esta expresión el índice \vec{k} se refiere a los estados del sólido que incluyen también las bandas angostas del core, $\bar{\sigma}$ es el opuesto de la proyección de espín σ y a, b los estados localizados del átomo; E_a^σ incluye la energía orbital del átomo aislado, términos del campo cristalino, de repulsión electrónica en campo medio, y términos correctivos proporcionales a los solapamientos; $J_{a,b}$ y $J_{a,b}^x$ son las integrales de Coulomb directas y de intercambio escritas en la base atómica respectivamente. El término de acoplamiento $V_{\vec{k},a}^\sigma$ incluye también las interacciones de dos electrones consideradas en una aproximación de campo medio. Los detalles de este modelo están dados en la referencia [59] por lo que serán omitidos aquí, aunque es importante remarcar que los parámetros del Hamiltoniano están definidos completamente por las propiedades del sólido no perturbado resumidas en su matriz densidad, y las características de los átomos involucrados a través de un buen conjunto de funciones atómicas base. Consideraremos sólo un estado orbital degenerado en espín en el sitio del átomo con

energía $E_a^\sigma = \varepsilon_a$, entonces:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k},\sigma} \hat{n}_{\vec{k},\sigma} + \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_a + \frac{1}{2} U \hat{n}_{a,\bar{\sigma}} \right) \hat{n}_{a,\sigma} + \sum_{\vec{k},\sigma} \left(V_{\vec{k},a}^\sigma \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{a,\sigma} + h.c. \right) \quad (2.1)$$

Aquí los parámetros del Hamiltoniano pueden o no depender del tiempo dependiendo del tipo de proceso que tratemos.

Limite de repulsión electrónica infinita: Método de bosones esclavos

Estamos interesados en situaciones donde un gran valor de la repulsión Coulombiana $U = J_{a,a}$ limita el intercambio de carga entre el átomo y la superficie ya sea a un electrón o a un hueco. Tal situación ha sido tratada usando el método de bosones esclavos [14, 58], el cual introduce un operador bosónico auxiliar b que restringe la transferencia de carga a un solo electrón o hueco. El Hamiltoniano de Anderson en el límite de U infinito escrito en el lenguaje de bosones esclavos responde a la siguiente expresión [58]:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},m} \varepsilon_{\vec{k},m} \hat{n}_{\vec{k},m} + \varepsilon_f \sum_m \hat{f}_m^\dagger \hat{f}_m + \sum_{\vec{k},m} \left(V_{\vec{k},f}^m \hat{c}_{\vec{k},m}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{f}_m + h.c. \right)$$

En esta expresión m recorre todos los estados orbitales ($m = -j, \dots, j$).

Se considera un estado atómico N -veces ($N = 2j + 1$) degenerado que admite sólo un electrón o un hueco. Esta restricción está dada por la condición de normalización $\hat{b}^\dagger \hat{b} + \sum_m \hat{f}_m^\dagger \hat{f}_m = \hat{Q} = 1$, y $N = 2$ corresponde a la degeneración por espín. De esta forma mantenemos el Hamiltoniano escrito en términos de operadores que responden a reglas de anticonmutación y conmutación bien definidas para fermiones y bosones. Por otro lado, esta visión de un estado N -veces degenerado limita a capas atómicas vacías (llenas) la transición de un único electrón (hueco).

Limite de repulsión electrónica infinita: Método de proyectores

El uso del método de proyectores que proponemos pierde las ventajas de trabajar con operadores de naturaleza fermiónica o bosónica, lo cual resulta bastante dramático en el caso de usar métodos diagramáticos para el cálculo de las funciones de Green, pero no lo es tanto en el caso de usar el método de ecuaciones de movimiento para el cálculo de las mismas. La ventaja del uso de proyectores es que nos permite visualizar el sub-espacio de configuraciones atómicas más probables en cada situación y escribir en una forma muy general las funciones de onda de dichas configuraciones atómicas. Además, a partir de las funciones de Green apropiadas, podemos calcular las probabilidades de ocurrencia de cada una de las configuraciones conservadas en el sub-espacio. En este caso particular donde las configuraciones atómicas posibles corresponden a 0, 1 ó 2 electrones en el orbital atómico, la configuración doblemente

cargada es de probabilidad prácticamente nula debido a la gran repulsión Coulombiana en dicho orbital. Las configuraciones atómicas que entonces se conservan, escritas en el lenguaje de los proyectores son:

$$\begin{aligned} |0\rangle &: \text{cero electrón} \\ |\sigma\rangle &: \text{un electrón con "espín } \sigma\text{"} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta esta notación, el Hamiltoniano que describe el átomo se puede escribir como:

$$\hat{H}_{at} = E_0 |0\rangle \langle 0| + E_1 \sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle \sigma|$$

donde hemos considerado degeneración en espín, y las energías totales E_i están relacionadas con el parámetro ε_a de la ecuación (2.1) de la siguiente manera:

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_a$$

El término de interacción del Hamiltoniano de Anderson involucra sólo términos de un electrón. Así, la transferencia de un electrón desde el estado atómico al sólido corresponde a:

$$\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma} |\sigma\rangle = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} |0\rangle$$

Por lo que es válida la siguiente relación:

$$\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma} \equiv \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} |0\rangle \langle \sigma|$$

Con esta notación, el Hamiltoniano de Anderson, en la aproximación de $U \rightarrow \infty$ adopta la expresión:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k},\sigma} \hat{n}_{\vec{k},\sigma} + E_0 |0\rangle \langle 0| + E_1 \sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle \sigma| + \sum_{\vec{k},\sigma} \left[V_{\vec{k},a}^{\sigma} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} |0\rangle \langle \sigma| + V_{\vec{k},a}^{\sigma*} |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right] \quad (2.2)$$

La correcta normalización de este sub-espacio es:

$$|0\rangle \langle 0| + \sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle \sigma| = \hat{1} \quad (2.3)$$

Usando los operadores de proyección en lugar de los usuales operadores fermiónicos podemos calcular en forma directa las probabilidades de ocurrencia de las distintas configuraciones atómicas seleccionadas:

$\langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle$: probabilidad de que haya un electrón con proyección de espín σ en el átomo

$\langle |0\rangle \langle 0| \rangle$: probabilidad de que no haya electrones en el átomo

Esto último requiere el conocimiento de las siguientes funciones de Green-Keldysh [25, 26] para el caso general de procesos fuera del equilibrio.

$$G_{\sigma}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ |\sigma\rangle \langle 0|_{t'}, |0\rangle \langle \sigma|_t \} \rangle \quad (2.4)$$

$$F_{\sigma}(t, t') = i \langle [|\sigma\rangle \langle 0|_{t'}, |0\rangle \langle \sigma|_t] \rangle \quad (2.5)$$

Los símbolos $[]$ y $\{ \}$ se refieren al conmutador y anticonmutador respectivamente; y $\langle \rangle$ es el valor medio calculado sobre el estado de Heisenberg Φ_0 que describe el sistema interactuante. Para $t \rightarrow t'$ se cumplen las siguientes igualdades (G no está definida para $t = t'$):

$$G_{\sigma}(t \rightarrow t', t') \rightarrow i \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| + |0\rangle \langle 0| \rangle_{t'}$$

$$F_{\sigma}(t', t') = i \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| - |0\rangle \langle 0| \rangle_{t'}$$

Con lo cual vemos que las probabilidades de las configuraciones de carga están contenidas en los comportamientos a iguales tiempos de las funciones de Green planteadas.

Para procesos en equilibrio es suficiente calcular la transformada de Fourier de la función de Green avanzada (2.4). De aquí en más, mantenemos la posibilidad de discriminar las distintas proyecciones de espín para contemplar así el caso de superficies magnéticas.

2.2. Funciones de Green y Método de Ecuaciones de Movimiento

A las funciones de Green las calculamos a partir del método de ecuaciones de movimiento (EOM) [37, 38], cortando dichas ecuaciones en un segundo orden estricto en el acoplamiento con la banda $V_{\vec{k},\alpha}^{\sigma}$, utilizando para tal propósito una aproximación de campo medio [14]. En primer lugar desarrollamos las ecuaciones de movimiento en forma general, para luego mostrar en distintas secciones los tratamientos particulares en cada proceso de interés en este trabajo: en equilibrio, dinámico, y estacionario fuera del equilibrio. Básicamente el método de ecuaciones de movimiento consiste en derivar las funciones de Green con respecto al tiempo t utilizando la ecuación de movimiento de los operadores en la representación de Heisenberg:

$$i \frac{d\hat{O}_H}{dt} = [\hat{O}_H, \hat{H}] \quad (2.6)$$

Al derivar las ecuaciones (2.4) y (2.5), y utilizando la relación (2.6) obtenemos

$$i \frac{dG_{\sigma}(t, t')}{dt} = \delta(t' - t) \langle \{ |\sigma\rangle \langle 0|_{t'}, |0\rangle \langle \sigma|_t \} \rangle + i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\sigma\rangle \langle 0|_{t'}, \left[|0\rangle \langle \sigma|, \hat{H} \right]_t \right\} \right\rangle \quad (2.7)$$

$$i \frac{dF_{\sigma}(t, t')}{dt} = i \left\langle \left[|\sigma\rangle \langle 0|_{t'}, \left[|0\rangle \langle \sigma|, \hat{H} \right]_t \right] \right\rangle \quad (2.8)$$

El cálculo de los conmutadores se realiza teniendo en cuenta las propiedades de ortonormalización y antisimetría de los estados a partir de los cuales se construyen los proyectores que intervienen en el Hamiltoniano (2.2), las cuales se reflejan en el siguiente tipo de igualdades:

$$|i\rangle \langle j| k\rangle \langle m| = |i\rangle \delta_{jk} \langle m|$$

$$|i\rangle \langle j| \hat{c}_{\vec{k}\sigma} = (-1)^{n_i+n_j} \hat{c}_{\vec{k}\sigma} |i\rangle \langle j|$$

siendo n_i y n_j el numero de partículas fermiónicas involucradas en las configuraciones $|i\rangle$ y $|j\rangle$ respectivamente. De esta manera se obtiene:

$$\left[|0\rangle \langle \sigma|, \hat{H}\right] = (E_1(t) - E_0(t)) |0\rangle \langle \sigma| + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) |0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} + \sum_{\vec{k},\sigma'} V_{\vec{k},a}^{\sigma'*}(t) |\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'}$$

Con lo cual las ecuaciones (2.7) y (2.8) resultan:

$$\begin{aligned} i \frac{dG_\sigma(t, t')}{dt} = & \delta(t' - t) \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| + |0\rangle \langle 0| \rangle_{t'} + \varepsilon_a(t) G_\sigma(t, t') + \\ & + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) G_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) + \sum_{\vec{k},\sigma'} V_{\vec{k},a}^{\sigma'*}(t) G_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} i \frac{dF_\sigma(t, t')}{dt} = & \varepsilon_a(t) G_\sigma(t, t') + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) F_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) + \\ & + \sum_{\vec{k},\sigma'} V_{\vec{k},a}^{\sigma'*}(t) F_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde hemos usado la notación:

$$G_A \left(|B\rangle \langle C| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ A(t'), |B\rangle \langle C| \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t) \right\} \right\rangle$$

y utilizado el hecho de que $\varepsilon_a = E_1 - E_0$

A partir de aquí seguiremos sólo con el cálculo de la función de Green $G_\sigma(t, t')$ puesto que el cálculo de la función $F_\sigma(t, t')$ es completamente análogo hasta el momento de requerir las condiciones de contorno necesarias. En ese punto retomaremos la función $F_\sigma(t, t')$. Las ecuaciones de movimiento de las nuevas funciones de Green (de dos partículas) que aparecen en la ecuación (2.9) generan funciones de Green de órdenes superiores. Con el objeto de cerrar la cadena infinita de ecuaciones de movimiento hacemos uso de un criterio basado en un segundo orden estricto en el acoplamiento con la banda $\left(V_{\vec{k},a}^\sigma \right)$ [14], lo cual significa realizar las siguientes aproximaciones de campo medio:

$$G_\sigma \left(|0\rangle \langle \sigma'| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger \right) = G_\sigma \left(|0\rangle \langle \sigma'| \right) \left\langle \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger \right\rangle^0 \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (2.11)$$

$$G_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'} \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) = 0 \quad (2.12)$$

donde el índice supra cero indica el valor medio en el sistema no interactuante. De esta manera llegamos a las ecuaciones de movimientos finales de las nuevas funciones de Green que aparecen en (2.9): $\left(\langle \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger \rangle^0 = \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle \delta_{\vec{k},\vec{k}'}, \text{ siendo } \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle = f_{\leftarrow}(\varepsilon_{\vec{k},\sigma}) \text{ la función de Fermi en el caso de un metal} \right)$

$$i \frac{dG_\sigma \left(|0\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right)}{dt} = \delta(t' - t) \langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_{t'} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(t) G_\sigma \left(|0\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) + \quad (2.13)$$

$$+ V_{\vec{k},a}^\sigma(t) \langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle G_\sigma(t, t')$$

$$i \frac{dG_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right)}{dt} = -\delta(t' - t) \langle |\sigma'\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \rangle_{t'} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma'}(t) G_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right) + \quad (2.14)$$

$$+ V_{\vec{k},a}^{\sigma'}(t) \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma'} \rangle G_\sigma(t, t')$$

A partir de aquí discutiremos por separado los resultados para los distintos tipos de procesos antes mencionados.

2.2.1. Procesos en equilibrio

Para procesos en equilibrio los parámetros del Hamiltoniano no dependen del tiempo y es suficiente conocer la transformada de Fourier de la función de Green $G_\sigma(t, t')$ (Ec. (2.4)). Por lo tanto procedemos a transformar Fourier las ecuaciones (2.13) y (2.14), y luego reemplazamos las mismas en la transformada de Fourier de (2.9). Teniendo en cuenta que en este caso los parámetros del Hamiltoniano no dependen del tiempo, después de unos pocos pasos algebraicos obtenemos ($\tilde{\omega} = \omega - i\eta$):

$$G_\sigma(\omega) = \frac{\langle |\sigma\rangle \langle \sigma | + |0\rangle \langle 0 | \rangle - \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}} - i\eta}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^\sigma|^2}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta} - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}}|^2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}} - i\eta}}$$

Aquí el factor $-i\eta$ (con $\eta \rightarrow 0$) se introduce para garantizar la convergencia en el cálculo de la transformada de Fourier, estando el signo negativo relacionado con el carácter avanzado de la función de Green.

Introduciendo las cantidades:

$$\Xi_{0\sigma}^A(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^\sigma|^2}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta} \quad (2.15)$$

$$\Xi_{\leftarrow\sigma}^A(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^\sigma|^2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta} \quad (2.16)$$

$$I_\sigma(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta} \quad (2.17)$$

y teniendo en cuenta la normalización en el límite de $U \rightarrow \infty$ dada por la Ec. (2.3), podemos escribir:

$$\langle |\sigma\rangle \langle \sigma| + |0\rangle \langle 0| \rangle = 1 - \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle \bar{\sigma}| \rangle = 1 - n_{a\bar{\sigma}}$$

obteniendo finalmente:

$$G_\sigma(\omega) = \frac{1 - n_{a\bar{\sigma}} - I_{\bar{\sigma}}(\omega)}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - \Xi_{\leftarrow\sigma}^A(\omega)} \quad (2.18)$$

Veamos ahora cómo calcular el término cruzado $\left(\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle \right)$ que aparece en la ecuación (2.17). En problemas estacionarios y en equilibrio los valores medios de las funciones de correlación de una partícula que corresponden a los elementos del operador matriz densidad para el sistema átomo-superficie, se obtienen de la siguiente manera:

$$\langle AB \rangle = \frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} f_{\leftarrow}(\omega) G_A(B) \quad (2.19)$$

donde $f_{\leftarrow}(\omega)$ es la función de Fermi.

Por lo tanto, para obtener $\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle$ necesitamos calcular la transformada de Fourier de la función de Green

$$G_\sigma(\hat{c}_{\vec{k},\sigma}) = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\sigma\rangle \langle 0| (t'), \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t) \right\} \right\rangle$$

Aplicando el método de las ecuaciones de movimiento para calcular esta función de Green y luego transformando Fourier, nos queda:

$$G_\sigma(\hat{c}_{\vec{k},\sigma}) = \frac{V_{\vec{k},a}^\sigma}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta} G_\sigma(\omega)$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación (2.19) y realizando la integración obtenemos la siguiente expresión para el término cruzado:

$$\langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle = V_{\vec{k},a}^{\sigma} \left[\langle n_{\vec{k},\sigma} \rangle \operatorname{Re} G_{\sigma} (\varepsilon_{\vec{k},\sigma}) + \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f_{\prec} (\omega) \frac{\operatorname{Im} G_{\sigma} (\omega)}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} \right] \quad (2.20)$$

donde P significa parte principal y hemos hecho uso de la relación

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x - i\eta} = P \frac{1}{x} + i\pi \delta(x)$$

De la misma manera la probabilidad de ocupación ($n_{a\sigma} = \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle$) que figura en la Ec. (2.18) se obtiene a partir de la función de Green adecuada:

$$n_{a\sigma} = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} f_{\prec} (\omega) G_{\sigma} (\omega) \quad (2.21)$$

Procedamos aquí a realizar la generalización de la ecuación (2.18) para poder de esta manera comparar la aproximación que proponemos con la aproximación que no tiene en cuenta el espín, conocida como el modelo *Spin Less*. Para ésto notemos que la única diferencia entre el Hamiltoniano planteado (Ec. (2.2)) y el Hamiltoniano en el modelo *Spin Less* es la suma en espín que no existe en el caso de no considerarlo. Por lo tanto, para poder obtener las ecuaciones correspondientes a la aproximación que ignora el espín solo debemos eliminar de la ecuación (2.18) todos los términos que contengan el espín contrario al espín considerado ($\bar{\sigma}$). Esto se logra introduciendo en (2.18) la variable N relacionada con la degeneración del orbital:

$$G_{\sigma} (\omega) = \frac{1 - (N - 1) [n_{a\bar{\sigma}} + I_{\bar{\sigma}} (\omega)]}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A (\omega) - (N - 1) \Xi_{\bar{\sigma}}^A (\omega)} \quad (2.22)$$

De esta forma el cálculo con $N = 2$ incluye la fluctuación de espín, y $N = 1$ corresponde a la aproximación *Spin Less*.

2.2.2. Procesos dinámicos

Para poder describir este tipo de procesos necesitamos calcular las ecuaciones integro-diferenciales que determinan la evolución temporal de las funciones de Green $G_{\sigma} (t, t')$ y $F_{\sigma} (t, t')$.

Procedamos ahora a integrar las ecuaciones de movimiento de las funciones G . Integramos una de ellas (por ejemplo la dada por la ecuación (2.13)), siendo el procedimiento para las demás totalmente análogo. En primer lugar proponemos la siguiente transformación

$$G_{\sigma} \left(|0\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) = g_{\sigma} \left(|0\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) e^{i \int_t^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma} (\tau') d\tau'} \quad (2.23)$$

y la introducimos en la ecuación diferencial de la función de Green, con lo cual nos queda:

$$\begin{aligned} \frac{dg_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right)}{dt} = & -i\delta(t' - t) \left\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle_{t'} e^{-i \int_t^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} - \\ & -iV_{\vec{k},a}^\sigma(t) \left\langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle G_\sigma(t, t') e^{-i \int_t^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} \end{aligned}$$

El siguiente paso es integrar esta función de Green entre los límites $[t', t]$ teniendo en cuenta que se trata de una función de Green avanzada,

$$g_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) = -i \int_{t'}^t d\tau V_{\vec{k},a}^\sigma(\tau) \left\langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle G_\sigma(\tau, t') e^{-i \int_\tau^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} + g_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t') \right)$$

Volvemos a utilizar la relación (2.23) para obtener la función de Green G :

$$\begin{aligned} G_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) = & -i \int_{t'}^t d\tau V_{\vec{k},a}^\sigma(\tau) \left\langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle G_\sigma(\tau, t') e^{-i \int_\tau^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} + \\ & + i\theta(t' - t) \left\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle_{t'} e^{i \int_t^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} \end{aligned} \quad (2.24)$$

De la misma manera integramos la ecuación (2.14)

$$\begin{aligned} G_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right) = & -i \int_{t'}^t d\tau V_{\vec{k},a}^{\sigma'}(\tau) \left\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma'} \right\rangle G_\sigma(\tau, t') e^{-i \int_\tau^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma'}(\tau') d\tau'} - \\ & -i\theta(t' - t) \left\langle |\sigma'\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right\rangle_{t'} e^{i \int_t^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma'}(\tau') d\tau'} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Al introducir (2.24) y (2.25) en (2.9) obtenemos:

$$\begin{aligned} i \frac{dG_\sigma(t, t')}{dt} = & \delta(t' - t) [1 - \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle \bar{\sigma}| \rangle]_{t'} + \varepsilon_a(t) G_\sigma(t, t') - \\ & -i\theta(t' - t) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}*}(t) \left\langle |\bar{\sigma}\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \right\rangle_{t'} e^{-i \int_t^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}(\tau') d\tau'} + \\ & + i \int_t^{t'} d\tau \sum_{\vec{k}} \left[\xi_{\vec{k},\sigma}(t, \tau) + \xi_{\vec{k},\bar{\sigma}}(t, \tau) \left\langle \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \right\rangle \right] G_\sigma(\tau, t') \end{aligned}$$

donde

$$\xi_{\vec{k},\sigma}(t, \tau) = V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) V_{\vec{k},a}^\sigma(\tau) e^{-i \int_\tau^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'}$$

Para finalizar, hacemos el siguiente cambio de límites de integración $\int_t^{t'} d\tau \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} d\tau$. Para ello debemos tener en cuenta que la función $G_\sigma(\tau, t')$ posee un ordenamiento cronológico, siendo distinta de cero solo cuando $t' > \tau$. Luego podemos proponer:

$$\int_t^{t'} d\tau C(t, \tau) G_\sigma(\tau, t') = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau - t) C(t, \tau) G_\sigma(\tau, t') \quad (2.26)$$

Lo cual es correcto puesto que el límite superior lo asegura la función $\theta(t' - \tau)$ implícita en $G_\sigma(\tau, t')$ y el inferior la función $\theta(\tau - t)$ que agregamos. Así, podemos escribir finalmente:

$$\begin{aligned} i \frac{dG_\sigma(t, t')}{dt} = & \delta(t' - t) [1 - \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle \bar{\sigma}| \rangle]_{t'} + \varepsilon_a(t) G_\sigma(t, t') - \\ & - i\theta(t' - t) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, a}^{\bar{\sigma}*}(t) \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle_{t'} e^{-i \int_{t'}^t \varepsilon_{\vec{k}, \bar{\sigma}}(\tau') d\tau'} + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{0\sigma}^A(t, \tau) + \Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau)] G_\sigma(\tau, t') \end{aligned} \quad (2.27)$$

donde hemos introducido las autoenergías

$$\Xi_{0\sigma}^A(t, \tau) = i\theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}, \sigma}(t, \tau) \quad (2.28)$$

$$\Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau) = i\theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}, \sigma}(t, \tau) \langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle \quad (2.29)$$

Las transformadas de Fourier de las expresiones (2.28) y (2.29) son las ecuaciones (2.15) y (2.16) respectivamente.

Nos resta ahora integrar las ecuaciones de movimiento de las funciones de Green F . Como dijimos antes estas ecuaciones de movimiento se obtienen por un procedimiento completamente análogo al utilizado para obtener las ecuaciones de las funciones G . Por tal motivo, aquí sólo colocaremos las ecuaciones finales; una de ellas es la ecuación (2.10) ya calculada, siendo las restantes:

$$i \frac{dF_\sigma(|0\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k}, \sigma})}{dt} = \varepsilon_{\vec{k}, \sigma}(t) F_\sigma(|0\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k}, \sigma}) + V_{\vec{k}, a}^\sigma(t) \langle 1 - \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle F_\sigma(t, t')$$

$$i \frac{dF_\sigma(|\sigma'\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k}, \sigma'})}{dt} = \varepsilon_{\vec{k}, \sigma'}(t) F_\sigma(|\sigma'\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k}, \sigma'}) + V_{\vec{k}, a}^{\sigma'}(t) \langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma'} \rangle F_\sigma(t, t')$$

La integración de estas ecuaciones es similar a la realizada en el caso de las funciones G , con la diferencia en los límites de integración que en este caso se refieren al intervalo $[t_0, t]$ puesto que la función de Green F no posee un ordenamiento cronológico. Al realizar la integración nos queda:

$$F_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^- \right) = -i \int_{t_0}^t d\tau V_{\vec{k},a}^\sigma(\tau) \langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\sigma}^- \rangle F_\sigma(\tau, t') e^{-i \int_\tau^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma}^-(\tau') d\tau'} + \quad (2.30)$$

$$+ F_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^- (t_0) \right) e^{-i \int_{t_0}^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma}^-(\tau') d\tau'}$$

$$F_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'}^- \right) = -i \int_{t_0}^t d\tau V_{\vec{k},a}^{\sigma'}(\tau) \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma'}^- \rangle F_\sigma(\tau, t') e^{-i \int_\tau^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma'}^-(\tau') d\tau'} + \quad (2.31)$$

$$+ F_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'}^- (t_0) \right) e^{-i \int_{t_0}^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma'}^-(\tau') d\tau'}$$

Es aquí donde radica fundamentalmente la diferencia entre las integraciones de las funciones G y F , puesto que en estas últimas las condiciones iniciales vienen dadas por (ver Apéndice (A)):

$$F_A \left(|B\rangle \langle C| \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^- (t_0) \right) = \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma}^- \rangle_{t_0} - 1 \right] G_A \left(|B\rangle \langle C| \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^- (t_0) \right) \quad (2.32)$$

siendo t_0 el tiempo inicial que corresponde a la situación átomo-superficie sin interacción y puede ser considerado como un valor tendiendo a $-\infty$. La igualdad (2.32) es válida teniendo en cuenta que el sólido responde a una descripción de electrón independiente con una ocupación en el caso no perturbado dada por la función de Fermi si corresponde.

El uso de estas condiciones de contorno implica evaluar las funciones (2.24) y (2.25) en $t = t_0$ y reemplazarlas luego en las ecuaciones (2.30) y (2.31) respectivamente. Una vez hecho esto, el resultado obtenido se reemplaza en la ecuación (2.10), con lo cual finalmente queda:

$$\begin{aligned} i \frac{dF_\sigma(t, t')}{dt} = & \varepsilon_a(t) F_\sigma(t, t') - D_{\bar{\sigma}}(t, t') + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{0\sigma}^R(t, \tau) + \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^R(t, \tau)] F_\sigma(\tau, t') + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Omega_{0\sigma}(t, \tau) + \Omega_{\prec\bar{\sigma}}(t, \tau)] G_\sigma(\tau, t') \end{aligned} \quad (2.33)$$

donde

$$\Xi_{0(\prec)\sigma}^R(t, \tau) = \Xi_{0(\prec)\sigma}^{A*}(\tau, t) \quad (2.34)$$

Y las nuevas cantidades introducidas son:

$$\Omega_{0\sigma}(t, \tau) = i \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k},\sigma}(t, \tau) \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] \quad (2.35)$$

$$\Omega_{\prec\sigma}(t, \tau) = i \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k},\sigma}(t, \tau) \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle \quad (2.36)$$

$$D_{\sigma}(t, t') = i\theta(t' - t_0) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] \langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_{t'} e^{-i \int_{t'}^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} \quad (2.37)$$

Para llegar a la ecuación (2.33) donde los límites de integración son $[-\infty, \infty]$ hemos tenido en cuenta lo siguiente:

$$\int_{t_0}^t d\tau A(t, \tau) F_{\sigma}(\tau, t') = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(t - \tau) A(t, \tau) F_{\sigma}(\tau, t')$$

$$\int_{t_0}^{t'} d\tau B(t, \tau) G_{\sigma}(\tau, t') = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau B(t, \tau) G_{\sigma}(\tau, t')$$

Para procesos irreversibles el término cruzado $\langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_t$ se obtiene a partir de la función $F_{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t)) = i \langle [|\sigma\rangle \langle 0 |_{t'}, \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t)] \rangle$ evaluada a iguales tiempos:

$$\langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_t = \frac{F_{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t))}{2i} \quad (2.38)$$

La función $F_{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t))$ se obtiene en forma sencilla a partir de su ecuación de movimiento, con lo cual finalmente resulta:

$$\langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_t = -\frac{1}{2} \int_{t_0}^t d\tau V_{\vec{k},a}^{\sigma}(\tau) \left\{ F_{\sigma}(\tau, t) - \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] G_{\sigma}(\tau, t) \right\} e^{-i \int_{\tau}^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} \quad (2.39)$$

De la misma forma la probabilidad de ocupación $\langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle$ que figura en la ecuación integro-diferencial de la función $G_{\sigma}(t, t')$ (Ec. (2.27)) se calcula a partir de:

$$F_{\sigma}(t, t) = i \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| - |0\rangle \langle 0| \rangle = i \langle 2 |\sigma\rangle \langle \sigma| + |\bar{\sigma}\rangle \langle \bar{\sigma}| - 1 \rangle$$

Donde hemos hecho uso de la relación de normalización dada por la Ec. (2.3). Si la superficie con la que interactúa el átomo no es magnética se cumple $\langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle = \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle \bar{\sigma}| \rangle$, y nos queda:

$$n_{a\sigma}(t) = \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle = \frac{1 - iF_{\sigma}(t, t)}{3} \quad (2.40)$$

Teniendo en cuenta las mismas consideraciones utilizadas en el apartado anterior podemos generalizar de la siguiente forma las ecuaciones para que contemplen la aproximación *Spin Less*:

$$\begin{aligned} i \frac{dG_{\sigma}(t, t')}{dt} = & \delta(t' - t) [1 - (N - 1) n_{a\bar{\sigma}}]_{t'} + \varepsilon_a(t) G_{\sigma}(t, t') - \\ & - i\theta(t' - t) (N - 1) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, a}^{\bar{\sigma}*}(t) \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle_{t'} e^{-i \int_{t'}^t \varepsilon_{\vec{k}, \bar{\sigma}}(\tau') d\tau'} + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{0\sigma}^A(t, \tau) + (N - 1) \Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau)] G_{\sigma}(\tau, t') \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} i \frac{dF_{\sigma}(t, t')}{dt} = & \varepsilon_a(t) F_{\sigma}(t, t') - (N - 1) D_{\bar{\sigma}}(t, t') + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{0\sigma}^R(t, \tau) + (N - 1) \Xi_{\bar{\sigma}}^R(t, \tau)] F_{\sigma}(\tau, t') + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Omega_{0\sigma}(t, \tau) + (N - 1) \Omega_{\bar{\sigma}}(t, \tau)] G_{\sigma}(\tau, t') \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$n_{a\sigma}(t) = \frac{1 - iF_{\sigma}(t, t)}{N + 1} \quad (2.43)$$

2.2.3. Procesos estacionarios y fuera del equilibrio

Por tratarse de un problema fuera del equilibrio necesitamos calcular ambas funciones de Green ($G_{\sigma}(t, t')$ y $F_{\sigma}(t, t')$); pero como a la vez es un problema estacionario sólo trabajaremos en el espacio de energías con las correspondientes transformadas de Fourier.

La transformada de Fourier de $G_{\sigma}(t, t')$ la obtuvimos ya al tratar el caso de procesos en equilibrio (Ec. (2.22)). La reescribimos a continuación:

$$G_{\sigma}(\omega) = \frac{1 - (N - 1) [n_{a\bar{\sigma}} + I_{\bar{\sigma}}(\omega)]}{\omega - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - (N - 1) \Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)} \quad (2.44)$$

Nos resta calcular la transformada de Fourier de $F_\sigma(t, t')$. La obtenemos directamente transformando Fourier la ecuación (2.42):

$$F_\sigma(\omega) = \frac{-(N-1)D_{\bar{\sigma}}(\omega) + [\Omega_{0\sigma}(\omega) + (N-1)\Omega_{\leftarrow\bar{\sigma}}(\omega)]G_\sigma(\omega)}{\omega - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^R(\omega) - (N-1)\Xi_{\leftarrow\bar{\sigma}}^R(\omega)} \quad (2.45)$$

donde:

$$\Xi_{0(\leftarrow)\sigma}^R(\omega) = \Xi_{0(\leftarrow)\sigma}^{A*}(\omega)$$

y

$$\Omega_{0\sigma}(\omega) = 2\pi i \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k},a}^\sigma|^2 [2\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1] \delta(\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma})$$

$$\Omega_{\leftarrow\sigma}(\omega) = 2\pi i \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k},a}^\sigma|^2 [2\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1] \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle \delta(\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma})$$

$$D_\sigma(\omega) = 2\pi i \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma*} [2\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1] \langle |\sigma \rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle \delta(\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma})$$

Por tratarse de un proceso fuera del equilibrio los valores medios de los operadores se calculan a partir de las funciones F , como se discutió en el apartado anterior. Así, el término cruzado y la probabilidad de ocupación en este caso están dados por las transformadas de Fourier de las expresiones (2.39) y (2.43) respectivamente:

$$\langle |\sigma \rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle = -\frac{i}{4\pi} V_{\vec{k},a}^\sigma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F_\sigma(\omega) - [2\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1] G_\sigma(\omega)}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} + i\eta} d\omega \quad (2.46)$$

$$n_{a\sigma} = \frac{1}{N+1} \left[1 - \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) d\omega \right] \quad (2.47)$$

2.3. Sistema átomo-superficie. Modelo de enlace de a pares: cálculo de los parámetros del Hamiltoniano de interacción

La energía de los orbitales localizados en el átomo y los términos de acoplamiento se obtienen a través de un Hamiltoniano modelo para describir la interacción adiabática entre

átomo y superficie [59], el cual está basado en las interacciones localizadas átomo-átomo como así también en las características extendidas de los estados de la superficie. Utilizando una expansión de los estados del sólido en un conjunto de orbitales atómicos centrados en los distintos átomos que lo componen $\left\{ \psi_j \left(\vec{r} - \vec{R}_S \right) \right\}$, con j el tipo de estado (s, p, d, \dots) y \vec{R}_S la posición de los átomos del sólido:

$$\phi_{\vec{k},\sigma}(\vec{r}) = \sum_{j,\vec{R}_S} C_{j,\vec{R}_S}^{\vec{k},\sigma} \psi_j \left(\vec{r} - \vec{R}_S \right) \quad (2.48)$$

y realizando una aproximación del tipo de campo medio en los términos de interacción de muchos cuerpos, la variación del nivel atómico con la distancia a la superficie viene determinada por las siguientes contribuciones de corto alcance (los estados de cargas de los átomos están congelados a sus valores en la situación de no interacción):

$$\begin{aligned} \varepsilon_a^* = & \varepsilon_0 - \sum_{\vec{R}_S} V_{a,a}^{Z_S, \vec{R}_S} + \sum_{i, \vec{R}_S} \left(2\tilde{J}_{a,i\vec{R}_S} - \tilde{J}_{a,i\vec{R}_S}^X \right) \langle n_i \rangle - \sum_{i, \vec{R}_S} S_{a,i\vec{R}_S} V_{a,i\vec{R}_S}^{\text{dim}} + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{i, \vec{R}_S} S_{a,i\vec{R}_S}^2 \Delta E_{a,i\vec{R}_S} \end{aligned} \quad (2.49)$$

donde el término $\varepsilon_0 - \sum_{\vec{R}_S} V_{a,a}^{Z_S, \vec{R}_S}$ tiene en cuenta las contribuciones de un electrón (energía cinética e interacciones electrón-núcleo); $\tilde{J}_{a,i\vec{R}_S}$, $\tilde{J}_{a,i\vec{R}_S}^X$ son las integrales Coulombianas directas y de intercambio calculadas en un conjunto base ortonormalizado en forma simétrica [61] hasta un segundo orden en la expansión del solapamiento $S_{a,i\vec{R}_S}$. $\Delta E_{a,i\vec{R}_S}$ corresponde a la diferencia de energía entre estados centrados en el adsorbato y en átomos del sustrato, y $V_{a,i\vec{R}_S}^{\text{dim}}$ es el término no diagonal que también incluye las contribuciones de dos electrones en una aproximación de campo medio, y el supra-índice dim indica que es calculado en el conjunto de funciones atómicas ortonormalizadas en el sub-espacio correspondiente al dímero formado por el átomo adsorbato y el átomo de la superficie posicionado en $(\vec{R}_S, 0)$ [59].

Todas las integrales atómicas de uno y dos electrones requeridas para este cálculo, son provistas por un código químico-cuántico [62], utilizando los orbitales atómicos Gaussianos dados por Huzinaga [63]. El efecto de las interacciones de largo alcance se introduce considerando que el potencial imagen define el comportamiento para grandes distancias (z) normales a la superficie ($z > z_A$) [51, 59, 64, 65], lo que significa considerar:

$$\varepsilon_a(z) = \begin{cases} \varepsilon_a^*(z) + V_{im}(z_A) & \text{para } z < z_A \\ \varepsilon_a^*(z) + V_{im}(z) & \text{para } z > z_A \end{cases} \quad (2.50)$$

donde $\varepsilon_a^*(z)$ es el cálculo que incluye las interacciones de corto rango (Ec. (2.49)), y z_A es la distancia donde se obtiene la mejor unión con el comportamiento correcto del potencial imagen aproximado por su expresión clásica, la cual se considera válida para distancias

grandes del átomo respecto de la superficie [66]. El valor no perturbado del nivel atómico es ε_∞ . Para el caso del nivel de ionización, de acuerdo a su definición en términos de las energías totales con n y $n - 1$ electrones ($E_0^n - E_0^{n-1}$) resulta $V_{im}(z) = \frac{1}{4(z-z_0)}$. Mientras que para el nivel de afinidad ($E_0^{n+1} - E_0^n$) resulta $V_{im}(z) = -\frac{1}{4(z-z_0)}$. La distancia z_0 corresponde a la posición del plano imagen con respecto al plano de átomos que define la superficie (es aproximadamente igual la mitad del espaciamiento entre capas). El acoplamiento con los estados del sólido se calcula como superposición de los acoplamientos átomo-átomo teniendo en cuenta la expansión (2.48):

$$V_{\vec{k},a}^\sigma = \sum_{i,\vec{R}_S} C_{i,\vec{R}_S}^{\vec{k},\sigma} V_{i\vec{R}_S,a}^{\text{dim}} \quad (2.51)$$

donde el coeficiente $C_{i,\vec{R}_S}^{\vec{k},\sigma}$ está relacionado con la matriz densidad del sólido $\rho_{i,\vec{R}_S,j,\vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon)$ a través de la expresión:

$$\rho_{i,\vec{R}_S,j,\vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} \left(C_{i,\vec{R}_S}^{\vec{k},\sigma} \right)^* C_{j,\vec{R}_{S'}}^{\vec{k},\sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}) \quad (2.52)$$

2.4. Conclusiones

El uso de proyectores conjuntamente con el método de ecuaciones de movimiento para calcular las funciones de Green apropiadas, provee un formalismo donde las características reales del sistema interactuante pueden ser incorporadas sin mayores dificultades.

El criterio de segundo orden estricto en el acoplamiento con la banda usado para cerrar las ecuaciones de movimiento, conduce a funciones de Green para procesos irreversibles que son viables desde el punto de vista del cálculo numérico que suponen.

Capítulo 3

Adsorción de átomos en superficies

La densidad de estados proyectada en el átomo y el cambio de la densidad de estados total debido a la interacción entre átomo y superficie son cantidades requeridas para entender y resolver la física de una gran variedad de procesos. Por ejemplo, la modificación de la estructura electrónica de una superficie por la introducción de una impureza magnética o no magnética, ha sido ampliamente estudiada a través del conocimiento de la densidad de estados local (LDOS) en un amplio rango de energías alrededor del nivel de Fermi, utilizándose para la medición de la LDOS espectroscopias de efecto túnel y fotoemisión [67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]. Debido a la importancia de una descripción teórica que incluya la estructura de banda de la superficie y la naturaleza localizada de las interacciones átomo-átomo, presentamos en este capítulo un cálculo de la densidad de estados proyectada sobre un átomo en frente de una superficie. La interacción átomo-superficie se describe usando el modelo de una impureza de Anderson [15]. Este modelo contempla los diferentes tipos de comportamientos relacionados con electrones fuertemente correlacionados que responden a los regímenes Kondo, valencia mixta y orbital vacío. En el caso de una aproximación de banda plana ancha, el ancho de banda de los electrones de conducción representa la mayor escala de energía en el problema. Este no es el caso de sustratos con ancho de banda finita, en los cuales cabe la posibilidad de estados localizados. Utilizamos la teoría desarrollada en el capítulo (2) que nos permite describir la situación en la cual los electrones en el estado localizado están fuertemente correlacionados ($U \rightarrow \infty$), junto con el modelo de interacción átomo-superficie ampliamente utilizado en procesos de quemiadsorción y colisiones [59, 60], también descrito en el capítulo anterior. Por lo tanto, una rica variedad de ingredientes relacionados con las propiedades localizadas de las interacciones atómicas y con las características extendidas de los estados del sólido se introducen en el cálculo de la LDOS en el átomo.

En primer lugar aplicamos el formalismo desarrollado en el capítulo (2) al sistema discreto de cuatro niveles, el cual al poseer una solución exacta, nos permite comparar con los resultados obtenidos con la aproximación propuesta, y de esta manera ver que tan buena es ésta última. Luego de ésto, analizamos el caso de un átomo de hidrógeno interactuando con una superficie de aluminio, considerando la estadística de espín en el intercambio de carga.

Analizamos dos situaciones diferentes dependiendo de los estados de carga involucrados en cada caso. En una de ellas sólo la transición entre los estados de carga neutro y positivo se tiene en cuenta, mientras que en la otra se considera sólo la transición entre los estados de carga neutro y negativo. La comparación con la aproximación *Spin Less* nos permite inferir la importancia de los efectos de correlación tanto en procesos de equilibrio (adsorción) como así también fuera del equilibrio (dispersión de iones por superficies) [64, 75].

3.1. Teoría

Como dijimos en el capítulo (2), para procesos en equilibrio sólo necesitamos conocer la transformada de Fourier de la función de Green avanzada (2.4), puesto que a partir de ésta podemos calcular todas las propiedades del sistema que nos interesan. Por ejemplo, la densidad de estados proyectada sobre el átomo impureza:

$$\rho_\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_\sigma(\omega)$$

la cual cumple con la relación de normalización $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_\sigma(\omega) = 1 - \langle |\bar{\sigma} \rangle \langle \bar{\sigma} | \rangle$, debido a la restricción de $U \rightarrow \infty$.

En el caso general de un orbital atómico N veces degenerado, la función de Green resulta:

$$G_\sigma(\omega) = \frac{1 - (N - 1) [n_{a\bar{\sigma}} + I_{\bar{\sigma}}(\omega)]}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - (N - 1) \Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)} \quad (3.1)$$

Siendo $N = 2$ el caso para un estado con degeneración de espín, y $N = 1$ la aproximación sin espín (*Spin Less*) de la interacción átomo-superficie. Las cantidades introducidas en la ecuación (3.1) son:

$$\Xi_{0\sigma}^A(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^\sigma|^2}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta} \quad (3.2)$$

$$\Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^\sigma|^2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta} \quad (3.3)$$

y

$$I_\sigma(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \langle |\sigma \rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta} \quad (3.4)$$

Con $\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle$ la ocupación del estado \vec{k}, σ del sólido no perturbado, y el término cruzado $\langle |\sigma \rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle$ dado por (Ec. (2.20)):

$$\langle |\sigma \rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle = V_{\vec{k},a}^\sigma \left[\langle n_{\vec{k},\sigma} \rangle \operatorname{Re} G_\sigma(\varepsilon_{\vec{k},\sigma}) + \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f_{\prec}(\omega - \mu) \frac{\operatorname{Im} G_\sigma(\omega)}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} d\omega \right]$$

donde P indica valor principal. Introduciendo la expresión del término de acoplamiento con la banda dada por la ecuación (2.51) en las ecuaciones (3.2), (3.3), y (3.4); $\Xi_{0\sigma}^A(\omega)$, $\Xi_{\prec\sigma}^A(\omega)$ y $I_\sigma(\omega)$ pueden ser expresados en términos de la matriz densidad del sólido (2.52) y de las integrales de acoplamiento átomo-átomo $V_{j,\vec{R}_S,a}^\sigma$ de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \Xi_{0\sigma}^A(\omega) &= \sum_{i,\vec{R}_S,j,\vec{R}_{S'}} V_{i,\vec{R}_S,a}^{\sigma*} V_{j,\vec{R}_{S'},a}^\sigma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{i,\vec{R}_S,j,\vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon)}{\omega - \varepsilon - i\eta} d\varepsilon \\ \Xi_{\prec\sigma}^A(\omega) &= \sum_{i,\vec{R}_S,j,\vec{R}_{S'}} V_{i,\vec{R}_S,a}^{\sigma*} V_{j,\vec{R}_{S'},a}^\sigma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{i,\vec{R}_S,j,\vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon) f_{\prec}(\varepsilon - \mu)}{\omega - \varepsilon - i\eta} d\varepsilon \\ I_\sigma(\omega) &= \sum_{i,\vec{R}_S,j,\vec{R}_{S'}} V_{i,\vec{R}_S,a}^{\sigma*} V_{j,\vec{R}_{S'},a}^\sigma \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\rho_{i,\vec{R}_S,j,\vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon) R_\sigma(\varepsilon)}{\omega - \varepsilon - i\eta} \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde

$$R_\sigma(\varepsilon) = \pi f_{\prec}(\varepsilon - \mu) \operatorname{Re} G_\sigma(\varepsilon) + P \int_{-\infty}^{\infty} f_{\prec}(\omega - \mu) \frac{\operatorname{Im} G_\sigma(\omega)}{\omega - \varepsilon} d\omega$$

La ocupación de los estados de la superficie está dada por la función de Fermi $f_{\prec}(\varepsilon - \mu)$, representando μ el potencial químico de la superficie. La eventual presencia de estados superficiales localizados está tenida en cuenta en la matriz densidad del sólido $\rho_{i,\vec{R}_S,j,\vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon)$.

Las ecuaciones (3.1) y (3.5) deben resolverse en forma autoconsistente con la ocupación del estado atómico:

$$n_{a\sigma} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{Im} G_\sigma(\omega) f_{\prec}(\omega - \mu)$$

Por otro lado, el cambio de la densidad de estados total debido a la presencia del adsorbato está dado por:

$$\Delta\rho^\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[\sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}\vec{k}}^\sigma(\omega) + G_\sigma(\omega) - \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}\vec{k}}^{\sigma(0)}(\omega) \right]$$

donde $G_{\vec{k}\vec{k}}^\sigma \left(G_{\vec{k}\vec{k}}^{\sigma(0)} \right)$ es la función de Green proyectada en los estados de conducción del sustrato con (sin) el adsorbato. Utilizando las ecuaciones de movimiento de

$$G_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}(t) \right\} \right\rangle$$

y $G_{a\vec{k}}^\sigma = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\sigma\rangle \langle 0|_{t'}, \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t) \right\} \right\rangle$ se encuentra que:

$$\Delta\rho^\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ G_\sigma(\omega) \left(1 - \frac{\partial}{\partial\omega} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^\sigma|^2}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - i\eta} \right) \right\} \quad (3.6)$$

La densidad de estados del átomo $\rho_\sigma(\omega)$ y el cambio en la densidad de estados del sistema total $\Delta\rho^\sigma(\omega)$ muestran un comportamiento diferente, debido a que los electrones de conducción reaccionan a la presencia del adsorbato. Este no es el caso de una banda plana, donde siempre se verifica $\rho_\sigma(\omega) = \Delta\rho^\sigma(\omega)$. Introduciendo en la ecuación (3.6) la expresión del término de acoplamiento con la banda dada por la ecuación (2.51) podemos escribir:

$$\Delta\rho^\sigma(\omega) = \rho_\sigma(\omega) + \sum_{i, \vec{R}_S} \Delta\rho_{i, \vec{R}_S}^\sigma(\omega)$$

donde hemos definido la cantidad

$$\Delta\rho_{i, \vec{R}_S}^\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[G_\sigma(\omega) \frac{\partial}{\partial\omega} \sum_{j, \vec{R}_{S'}} V_{i, \vec{R}_S, a}^{\sigma*} V_{j, \vec{R}_{S'}, a}^\sigma \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\rho_{i, \vec{R}_S, j, \vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon)}{\omega - \varepsilon - i\eta} \right] \quad (3.7)$$

Lo cual nos permite discriminar por átomo y estado el cambio de la densidad de estados del sustrato.

En lo que sigue sólo consideraremos las contribuciones diagonales en sitio de la matriz densidad, lo que equivale a hacer $\vec{R}_S = \vec{R}_{S'}$ en la ecuación (2.52).

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Sustrato de tres átomos

Este sistema modelo consiste en una cadena de cuatro átomos, uno de ellos representando al adsorbato y los otros tres al sustrato, con un número total de electrones (n) igual a 4. Este sustrato de tres átomos da cuenta de una incipiente formación de banda y permite el cálculo exacto de la densidad de estados proyectada en el sitio del adsorbato. El Hamiltoniano (2.1) es en este caso:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}=1, \sigma}^3 \varepsilon_{\vec{k}, \sigma} \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_a + \frac{1}{2} U \hat{n}_{a, \bar{\sigma}} \right) \hat{n}_{a, \sigma} + \sum_{\vec{k}=1, \sigma}^3 \left(V_{\vec{k}, a}^\sigma \hat{c}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \hat{c}_{a, \sigma} + h.c. \right)$$

El sustrato de tres átomos los resolvemos por medio de una aproximación *tight-binding* a primeros vecinos con una interacción de acoplamiento átomo-átomo t , y una energía por sitio igual a 0. En este caso las energías $\varepsilon_{\vec{k},\sigma}$ de los “estados de la banda” son: $\varepsilon_{1,\sigma} = -\sqrt{2}t$, $\varepsilon_{2,\sigma} = 0$, $\varepsilon_{3,\sigma} = \sqrt{2}t$. Consideramos que el adsorbato sólo interactúa con el primer átomo de la cadena con un acoplamiento V_0 . De esta manera los parámetros de acoplamiento $V_{\vec{k},a}^\sigma \approx a_1^{\vec{k},\sigma} V_0$ se calculan como:

$$V_{1,a}^\sigma = \frac{1}{2}V_0, \quad V_{2,a}^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}V_0, \quad V_{3,a}^\sigma = \frac{1}{2}V_0$$

La diagonalización exacta de este Hamiltoniano, en el caso de 4 electrones, se realiza en el límite de U infinito, con un conjunto base de 55 determinantes de Slater que sólo contemplan las configuraciones atómicas positivas (sin ningún electrón en el adsorbato) y neutras (con un electrón en el adsorbato). Las configuraciones negativas se han descartado del sub-espacio, correspondiendo entonces este caso al límite de repulsión electrónica infinita en el sitio del átomo.

La representación de Lehmann de la función de Green $G_\sigma(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t) \} \rangle$ está dada por:

$$G_\sigma(\omega) = \sum_m \frac{|\alpha_m^\sigma|^2}{\omega + I_m - i\eta} + \sum_p \frac{|\beta_p^\sigma|^2}{\omega - A_p - i\eta} \quad (3.8)$$

donde:

$$I_m = (E_m^{n-1} - E_0^n)$$

$$A_p = (E_p^{n+1} - E_0^n)$$

son las energías de ionización y afinidad respectivamente, siendo los correspondientes pesos:

$$\alpha_m^\sigma = \langle \Psi_0^n | \hat{c}_{a\sigma}^\dagger | \Psi_m^{n-1} \rangle$$

$$\beta_p^\sigma = \langle \Psi_0^n | \hat{c}_{a\sigma} | \Psi_p^{n+1} \rangle$$

En estas expresiones Ψ_0^n es el estado fundamental del sistema con n electrones, y $\Psi_m^{n-1(n+1)}$ son los autoestados del Hamiltoniano del sistema cuatro niveles con $n-1$ ($n+1$) electrones. Por lo tanto el cálculo de $G_\sigma(\omega)$ también requiere la diagonalización exacta del Hamiltoniano en el caso de 3 y 5 electrones ($n=4$). Esto es hecho en el límite de U infinito con un conjunto base de 50 y 36 determinantes de Slater respectivamente. De esta forma podemos calcular el espectro completo de energías de excitación de una partícula.

La densidad espectral se obtiene de (3.8) como:

$$\rho_\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_\sigma(\omega) = \sum_{m=1-50} |\alpha_m^\sigma|^2 \delta(\omega + I_m) + \sum_{p=1-36} |\beta_p^\sigma|^2 \delta(\omega - A_p) \quad (3.9)$$

La ocupación del estado atómico esta dado por (considerando $T = 0^\circ K$):

$$n_{a\sigma} = \langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle = \sum_m |\alpha_m^\sigma|^2$$

Y la restricción del límite U infinito implica la siguiente renormalización del espacio:

$$\sum_m |\alpha_m^\sigma|^2 + \sum_p |\beta_p^\sigma|^2 = 1 - n_{a\bar{\sigma}}$$

Discutiremos ahora el cálculo de la densidad espectral utilizando la expresión aproximada (3.1) de la función de Green avanzada. Debido a la naturaleza discreta del sustrato sólo son no nulas las partes reales de $\Xi_{0\sigma}^A(\omega)$, $\Xi_{\prec\sigma}^A(\omega)$ y $I_\sigma(\omega)$. Por lo tanto,

$$\rho_\sigma(\omega) = \sum_i [1 - n_{a\bar{\sigma}} - \text{Re } I_{\bar{\sigma}}(\omega)] \frac{\delta(\omega - \omega_i)}{|\partial f_\sigma / \partial \omega|_{\omega_i}} \quad (3.10)$$

siendo ω_i las raíces de:

$$f_\sigma(\omega) = \omega - \varepsilon_a - \text{Re } \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - \text{Re } \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^A(\omega) \quad (3.11)$$

y,

$$\text{Re } \Xi_{0\sigma}(\omega) = V_0^2 \sum_{\vec{k}} \frac{|a_1^{\vec{k},\sigma}|^2}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}}$$

$$\text{Re } \Xi_{\prec\sigma}(\omega) = V_0^2 \sum_{\vec{k}_{occ}} \frac{|a_1^{\vec{k},\sigma}|^2}{\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}}$$

$$\begin{aligned} \text{Re } I_\sigma(\omega) &= -V_0^2 \sum_{\vec{k}_{occ}} |a_1^{\vec{k},\sigma}|^2 \sum_i \frac{[1 - n_{a\bar{\sigma}} - \text{Re } I_{\bar{\sigma}}(\omega_i)]}{(\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma})(\omega_i - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}) |\partial f_\sigma / \partial \omega|_{\omega_i}} + \\ &+ V_0^2 \sum_{\vec{k}} |a_1^{\vec{k},\sigma}|^2 \sum_{iocc} \frac{[1 - n_{a\bar{\sigma}} - \text{Re } I_{\bar{\sigma}}(\omega_i)]}{(\omega - \varepsilon_{\vec{k},\sigma})(\omega_i - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}) |\partial f_\sigma / \partial \omega|_{\omega_i}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Para llegar a la expresión (3.12) hemos usado la siguiente relación de Kramer-Kronig [76]:

$$\text{Re } G_\sigma(\omega') = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\text{Im } G_\sigma(\omega)}{\omega - \omega'} = -\sum_i \frac{[1 - n_{a\bar{\sigma}} - \text{Re } I_{\bar{\sigma}}(\omega_i)]}{(\omega_i - \omega') |\partial f_\sigma / \partial \omega|_{\omega_i}}$$

A partir de (3.10) la ocupación del estado atómico resulta:

$$n_{a\sigma} = \sum_{i \text{ occ}} \frac{[1 - n_{a\bar{\sigma}} - \text{Re } I_{\bar{\sigma}}(\omega_i)]}{|\partial f_{\sigma} / \partial \omega|_{\omega_i}} \quad (3.13)$$

Las ecuaciones (3.12) y (3.13) son calculadas en forma autoconsistente empezando el cálculo con valores iniciales nulos para $n_{a\sigma}$ y $I_{\sigma}(\omega)$.

En las Figuras (3.1), (3.2) y (3.3) se compara la densidad espectral dada por la ecuación (3.10) con la exacta (Ec. (3.9)). Se analizan tres diferentes valores de ε_a (0, -1.5 y 1.5 u.a.), y para cada uno de ellos, dos valores de V_0 (0.1 y 1 u.a.). En todos los casos el parámetro de acoplamiento t de la cadena de tres átomos es igual a 2 u.a.

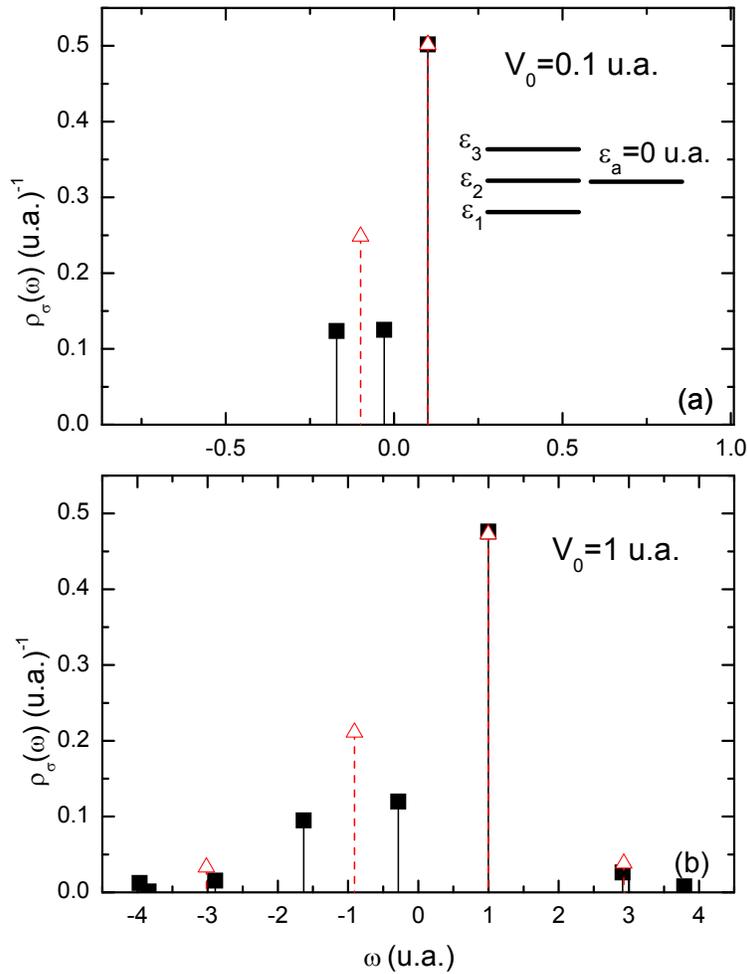


Figura 3.1: Densidad de estados proyectada en el átomo para una energía del nivel atómico igual a 0 u.a. y para los valores del acoplamiento V_0 : (a) 0.1 u.a. y (b) 1 u.a.. Cálculo exacto (cuadrados llenos) y cálculo aproximado (triángulos vacíos).

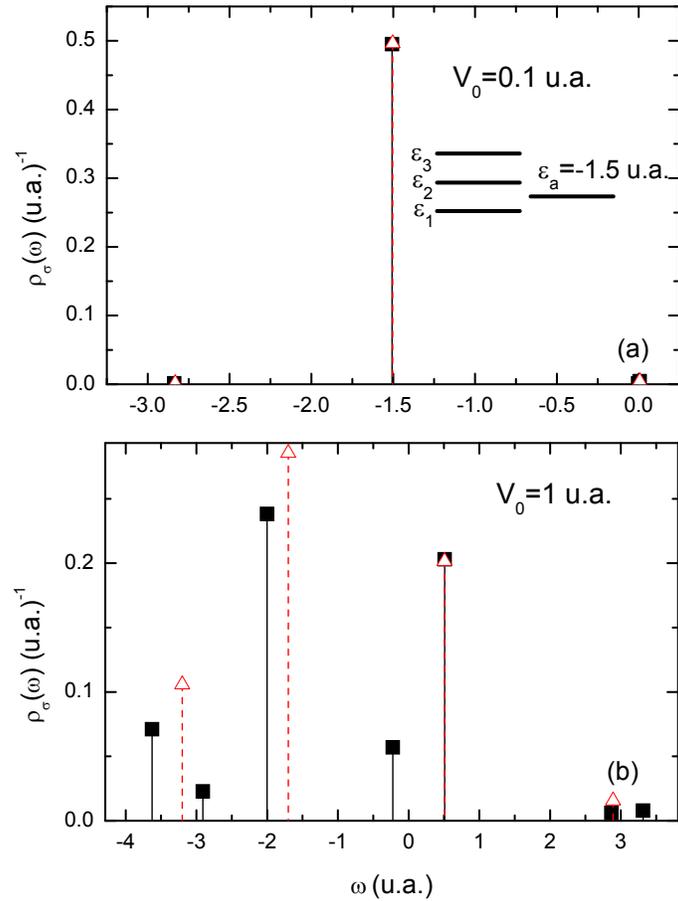


Figura 3.2: Lo mismo que en la Fig. (3.1) para la energía del átomo igual a -1.5 u.a.

Se puede observar de estas Figuras que el cálculo aproximado de $\rho_\sigma(\omega)$ resume las características principales de la exacta. Las únicas cuatro posibles energías de excitación de una partícula ω_i dadas por la Ec. (3.11) tienen en cuenta en una forma promediada las del cálculo exacto con pesos relevantes (son posibles 86 energías de excitación de una partícula en este caso). Para pequeños valores de V_0 (0.1 u.a.), y la energía del nivel atómico ya sea mayor o menor que 0 u.a., la densidad espectral $\rho_\sigma(\omega)$ muestra prácticamente una única energía de excitación $\omega_i = \epsilon_a$. En el caso de un nivel atómico resonante con el estado ocupado de mayor energía del sustrato ($\epsilon_a = 0 \text{ u.a.}$), este pequeño V_0 conduce en el cálculo aproximado, a sólo una energía de excitación por debajo de 0 que es el valor medio de los dos valores exactos, y con un peso igual a la suma de los pesos de estos últimos. Para grandes valores de V_0 , las principales diferencias entre el cálculo exacto y el aproximado ocurren cerca de la “energía de Fermi” del sustrato en los casos que podrían ser identificados con los regímenes Kondo ($\epsilon_a = -1.5 \text{ u.a.}$) y valencia mixta ($\epsilon_a = 0 \text{ u.a.}$). El régimen orbital vacío es el que mejor reproduce el cálculo exacto. Pero en todos los casos se observa un excelente acuerdo entre ambos cálculos para la densidad espectral de huecos (energías de excitación positivas).

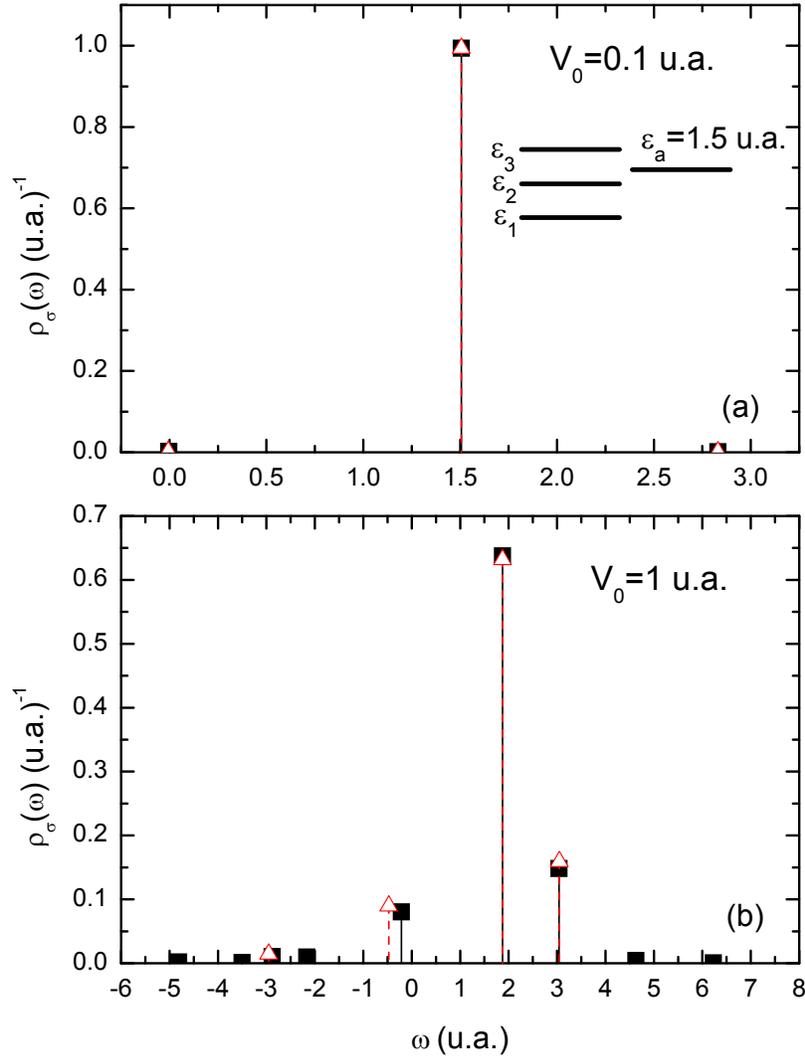


Figura 3.3: Lo mismo que en la Fig. (3.1) para la energía del átomo igual a 1.5 u.a.

En la Figura (3.4) comparamos la ocupación del estado atómico para un amplio rango de valores de V_0 . Las coincidencias encontradas nos permiten concluir que la aproximación en un segundo orden en el acoplamiento átomo-sustrato es muy buena para el cálculo de la ocupación atómica en el límite de U infinito, ya sea en los regímenes de acoplamiento débil o fuerte.

La expresión (3.13) nos conduce a los valores exactos en el límite $V_0 = 0$, en el cual la expresión de $n_{a\sigma}$ se reduce a:

$$n_{a\sigma} = n_{a\bar{\sigma}} = \int_{-\infty}^0 [1 - n_{a\bar{\sigma}}] \delta(\omega - \epsilon_a) d\omega$$

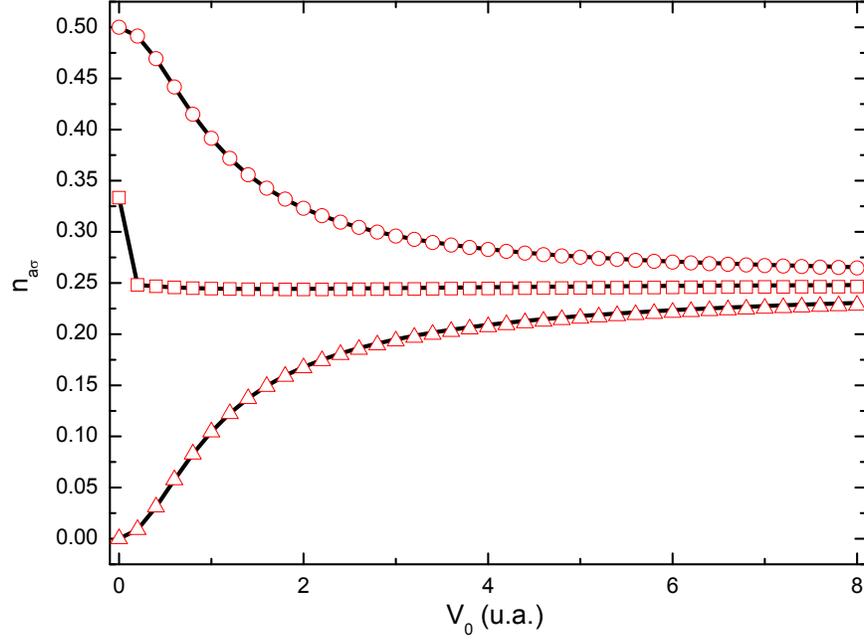


Figura 3.4: Ocupación atómica por espín en función del acoplamiento átomo-superficie. La línea sólida representa el cálculo exacto y los símbolos vacíos los resultados aproximados. Los triángulos corresponden a un nivel atómico $\varepsilon_a = 1.5$ u.a., los cuadrado a $\varepsilon_a = 0$ u.a. y los círculos a $\varepsilon_a = -1.5$ u.a.

De donde se obtiene que $n_{a\sigma} = 0$ para $\varepsilon_a > 0$, $n_{a\sigma} = 0.5$ para $\varepsilon_a < 0$ y $n_{a\sigma} = 1/3$ para $\varepsilon_a = 0$. Estos valores son una clara consecuencia de haber eliminado del espacio las configuraciones atómicas negativas. Los estados fundamentales en los dos últimos casos (considerando el espín total bien definido, $S = 0$), son:

$$\Psi_0(\varepsilon_a = -1,5 \text{ u.a.}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger \hat{c}_{a\uparrow}^\dagger |0\rangle \pm \hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{a\downarrow}^\dagger |0\rangle \right)$$

$$\Psi_0(\varepsilon_a = 0 \text{ u.a.}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle + \hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger \hat{c}_{a\uparrow}^\dagger |0\rangle - \hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{a\downarrow}^\dagger |0\rangle \right)$$

Cuando $\varepsilon_a = 0$ u.a., un cambio abrupto para valores muy pequeños de V_0 ocurre en la ocupación $n_{a\sigma}$ desde el valor $1/3$ al valor $1/4$. Este cambio es debido a la naturaleza singlete del estado fundamental del sistema interactuante en el límite de U infinito [1]:

$$\Psi_0(\varepsilon_a = 0, V_0 \sim 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger \hat{c}_{a\uparrow}^\dagger |0\rangle - \hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{a\downarrow}^\dagger |0\rangle \right] \right)$$

La simetría del sistema interactuante para $\varepsilon_a = 0$ fija prácticamente en $1/4$ la ocupación del átomo para cualquier valor de V_0 , lo mismo sucede para los otros valores de ε_a cuando $V_0 \gg \varepsilon_a$ y $V_0 \gg t$.

En la Figura (3.5) se muestra la densidad espectral para un valor grande de V_0 . Se puede observar que los tres valores de ε_a conducen prácticamente a la misma densidad de estados, y hay prácticamente sólo tres energías de excitación en el cálculo exacto, lo cual es característico de un sistema con dos niveles degenerados en el límite de U infinito [1].

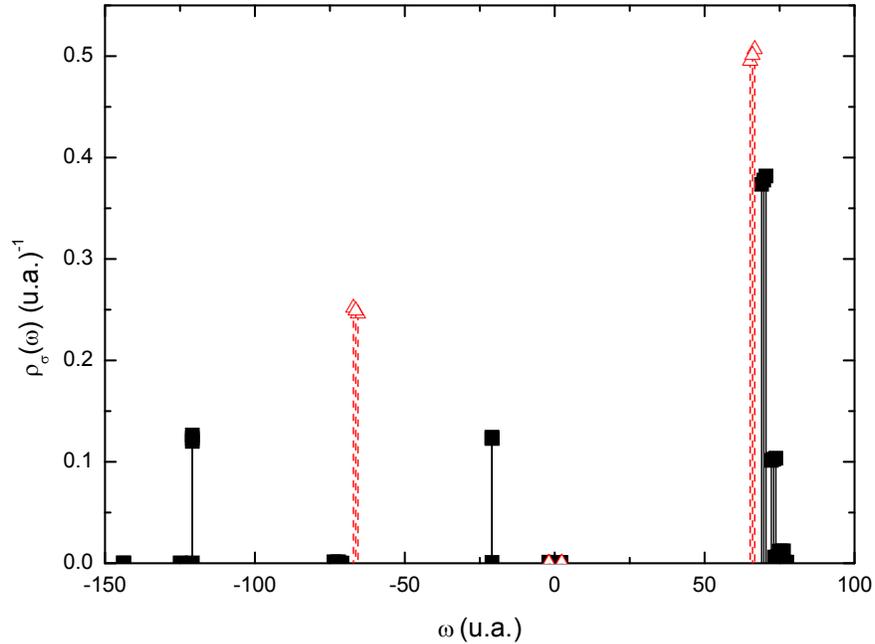


Figura 3.5: Densidad de estados proyectada en el átomo para un valor del acoplamiento de 50 u.a., y para los tres valores de ε_a . Los cuadrados llenos corresponden a los resultados exactos y los triángulos vacíos al aproximado.

En la Figura (3.6) se puede observar la densidad de estados del sustrato $\rho_S^\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}\vec{k}}^\sigma$ obtenida utilizando ya sea el cálculo exacto de G_σ o la expresión aproximada dada por (3.1). También se muestra la densidad de estados atómica de ambos cálculos. Este resultado corresponde al caso $\varepsilon_a = 0$, pero la discusión es completamente válida para los otros casos también. Las diferencias en las energías de excitación encontradas entre el cálculo exacto y aproximado son más dramáticas en el cálculo de $\rho_S^\sigma(\omega)$ debido al factor $\frac{\partial}{\partial \omega} \Xi_{0\sigma}^A(\omega)$ (ver ecuación (3.6)), el cual depende fuertemente de la separación energética entre ω_i y los autovalores del sustrato no perturbado $\varepsilon_{\vec{k},\sigma}$. Como puede verse en la Fig. (3.6), el cálculo exacto asegura la conservación del número total de electrones dado por la identidad

$$\int_{-\infty}^0 d\omega \left[\rho_\sigma(\omega) + \rho_S^\sigma(\omega) - \rho_\sigma^{(0)}(\omega) - \rho_S^{\sigma(0)}(\omega) \right] = 0$$

Esta relación está lejos de cumplirse con el cálculo aproximado, el cual provee una descripción pobre de $\rho_S^\sigma(\omega)$ para energías de excitación negativas en este sistema muy discreto.

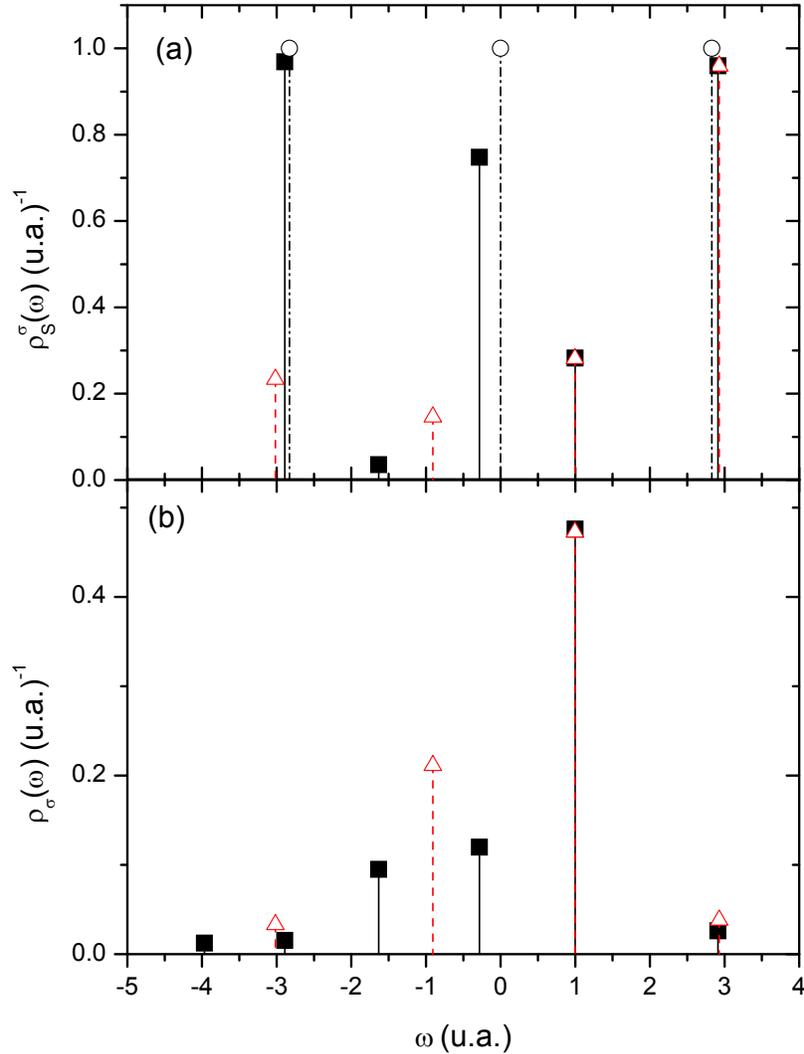


Figura 3.6: (a) Densidad de estados del sustrato $[\rho_S^\sigma(\omega)]$ para $\varepsilon_a = 0$ u.a. y $V_0 = 1$ u.a.. Los cuadrados llenos son los resultados exactos y los triángulos vacíos los aproximados, los círculos vacíos corresponden a la densidad de estados no perturbada del sustrato. (b) densidad de estados en el átomo.

3.2.2. Hidrógeno interactuando con una superficie de aluminio (100)

Consideramos la configuración de adsorción sobre un átomo del sustrato (on-top). Vamos a analizar dos situaciones diferentes: una en la cual el límite de U infinito permite sólo los estados de carga positivo y neutro; y la otra en la cual, este mismo límite, permite únicamente estados de carga negativo y neutro. En la aproximación propuesta en este capítulo la primer situación está relacionada con dos electrones fuertemente correlacionados, mientras que la segunda con dos huecos fuertemente correlacionados.

La energía del átomo y los términos de acoplamiento se obtuvieron por el método descrito en la sección (2.3) del capítulo 2, utilizando para tal propósito los orbitales atómicos Gaussianos dados por Huzinaga [63, 77].

Las interacciones de largo alcance se tuvieron en cuenta de acuerdo con la ecuación (2.50), utilizando los siguientes valores: $z_A = 8$ u.a., $z_0 = 3.06$ u.a., y las energías asintóticas de ionización y afinidad $\varepsilon_\infty = -0.5$ u.a. y $\varepsilon_\infty = -0.0276$ u.a. respectivamente. De esta manera se obtiene un buen acuerdo con otros cálculos del corrimiento del nivel de H frente a una superficie de Al a grandes distancias de separación [78, 79].

La densidad local y parcial de estados $\rho_{i,j}^\sigma(\varepsilon)$ de la superficie de Al (100) fue calculada usando el código Fireball, el cual está basado en la teoría de la funcional densidad junto con una aproximación de densidad local que emplea una base de orbitales localizados [80, 81]. Las bandas internas del Al están consideradas como estados localizados con energías iguales a los valores experimentales obtenidos por fotoemisión de rayos-X [82]. Al considerar la contribución diagonal in sitio de las bandas internas $l\sigma$ con ancho de banda nulo y energía ε_l a la matriz densidad del sólido (Ec. (2.52)), las partes reales de las autoenergías $\Xi_{0\sigma}^A(\omega)$, $\Xi_{<\sigma}^A(\omega)$ y del término cruzado $I_\sigma(\omega)$ se modifican de acuerdo a las expresiones:

$$\Xi_{0\sigma}^A(\omega) = \sum_{i,j} V_{i,a}^{\sigma*} V_{j,a}^\sigma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{i,j}^\sigma(\varepsilon)}{\omega - \varepsilon - i\eta} d\varepsilon + P \sum_l \frac{|V_{l,a}^\sigma|^2}{\omega - \varepsilon_l} \quad (3.14)$$

$$\Xi_{<\sigma}^A(\omega) = \sum_{i,j} V_{i,a}^{\sigma*} V_{j,a}^\sigma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{i,j}^\sigma(\varepsilon) f_{<}(\varepsilon - \mu)}{\omega - \varepsilon - i\eta} d\varepsilon + P \sum_l \frac{|V_{l,a}^\sigma|^2 f_{<}(\varepsilon_l - \mu)}{\omega - \varepsilon_l} \quad (3.15)$$

$$I_\sigma(\omega) = \sum_{i,j} V_{i,a}^{\sigma*} V_{j,a}^\sigma \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\rho_{i,j}^\sigma(\varepsilon) R_\sigma(\varepsilon)}{\omega - \varepsilon - i\eta} + P \sum_l \frac{|V_{l,a}^\sigma|^2}{\omega - \varepsilon_l} R_\sigma(\varepsilon_l) \quad (3.16)$$

En la Figura (3.7(a)) se muestran los niveles de ionización ($E_0^n - E_0^{n-1}$) y afinidad ($E_0^{n+1} - E_0^n$) como función de la distancia normal (z) al último plano atómico de la superficie. También se muestra en esta Figura la densidad de estados local del Al(100). La referencia de energía en la Fig. (3.7(a)) es el nivel de Fermi del Al, posicionado a -4.36 eV con respecto al nivel de vacío. En la Figura (3.7(b)) se muestra como función de z los términos de acoplamiento $V_{i,a}^\sigma$, donde i indica los estados atómicos $2s$, $2p_z$, $3s$, y $3p_z$ del átomo de aluminio posicionado en $\vec{R}_0 = (0, 0, 0)$.

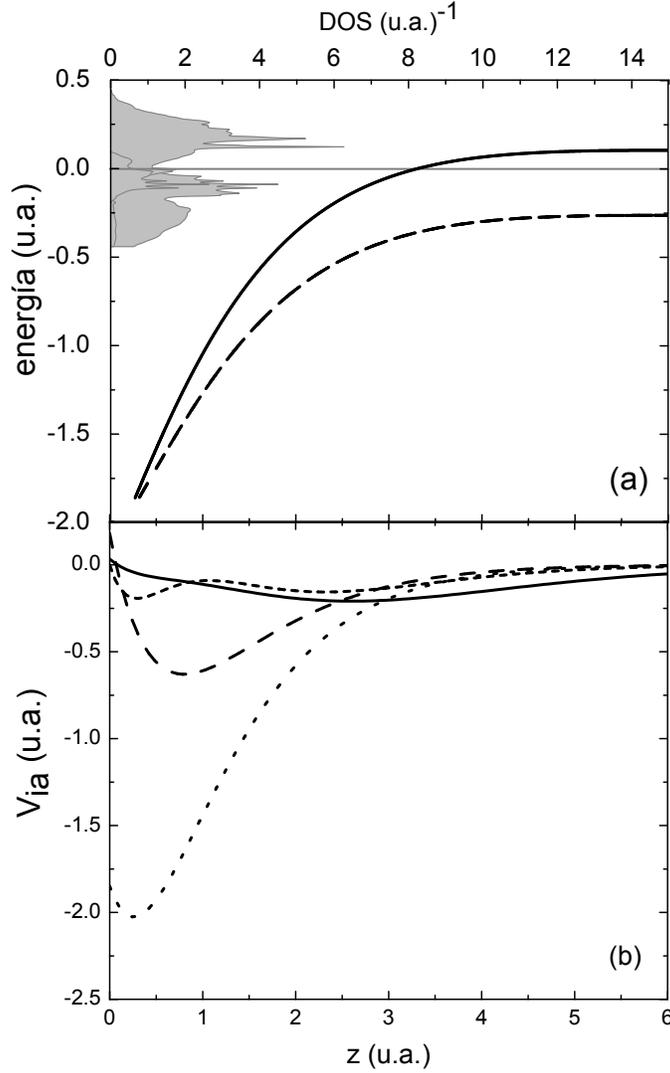


Figura 3.7: (a) Niveles de ionización (línea de trazos) y de afinidad (línea sólida) del hidrógeno como función de la distancia a la superficie de Al; el área sombreada gris corresponde a la densidad de estados local del Al(100). El nivel de Fermi está indicado con una línea gris. (b) parámetros de acoplamiento en función de la distancia a la superficie; la línea de puntos corresponde al acoplamiento del estado 1s del H con el 2s del Al, la línea de trazos largos es con el $2p_z$ del Al, la línea de trazos con el 3s del Al y la línea sólida con el $3p_z$ del Al.

En todo lo que sigue consideramos el acoplamiento átomo-superficie renormalizado $V_{k,a}^\sigma / \sqrt{N}$ para hacer posible la comparación con el caso $N = 1$; y la densidad de estados $\rho_\sigma(\omega)$ está calculada considerando en las ecuaciones (3.14), (3.15) y (3.16) solo el átomo de aluminio más cercano $\vec{R}_S = \vec{R}_0$. Los efectos de las bandas internas del Al en la densidad de estados atómica fueron despreciables para el rango de distancias analizadas debido a la separación energética que existe entre estas bandas y el nivel del hidrógeno.

Considerando sólo la fluctuación $H^0 \leftrightarrow H^+$

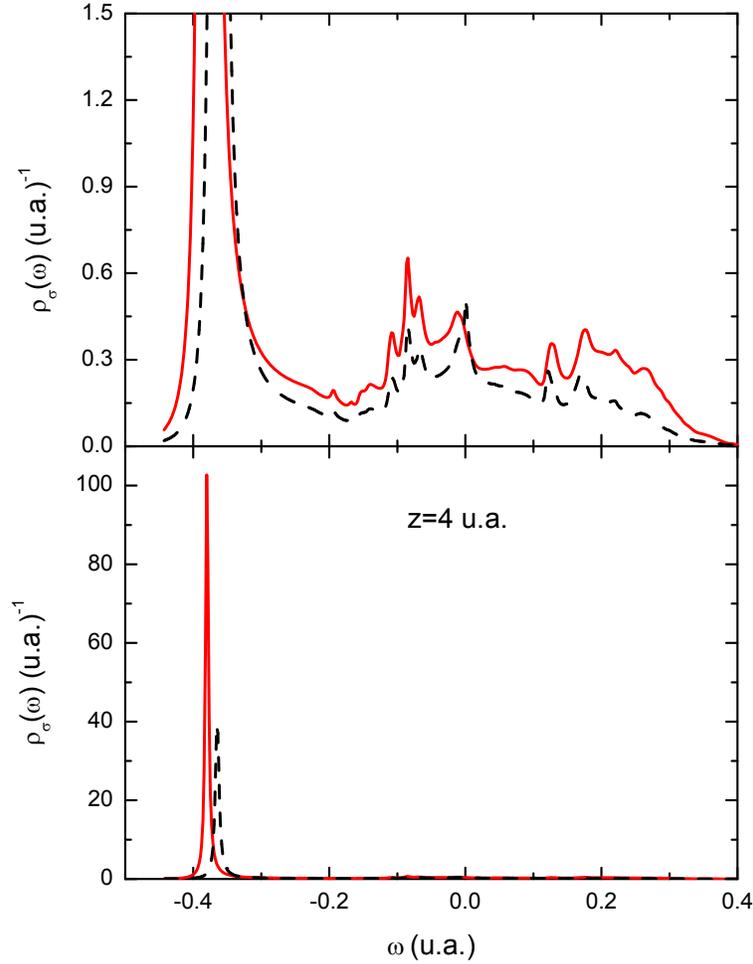


Figura 3.8: Densidad de estados en el sitio del H en el caso $H^0 \leftrightarrow H^+$, en frente de la superficie de Al(100) para una distancia de 4 u.a. La línea sólida corresponde a $N = 2$ y la de trazos a $N = 1$. La Figura de arriba es un zoom de la de abajo.

En las Figuras (3.8) y (3.9) se muestra la densidad de estados $\rho_\sigma(\omega)$ para dos distancias diferentes, $z = 4$ y 3 u.a., respectivamente, y para $T = 0^\circ K$. En el primer caso ($z = 4$ u.a.), una pronunciada y angosta resonancia aparece cerca del fondo de la banda de valencia a $\omega \sim -0.36$ u.a., sugiriendo la formación de un estado localizado, el cual está claramente definido para la distancia $z = 3$ u.a. (Fig. (3.9)). La pequeña contribución de los estados virtuales, la cual muestra un estructura Kondo para $z = 4$ u.a., se vuelve más importante para $z = 3$ u.a.. En este caso, un pico Kondo bien definido puede observarse a $\omega \sim 0.0018$ u.a. (0.05 eV). Los otros picos localizados a la izquierda y derecha del pico Kondo son originados por la densidad de estados local del Al, como puede verse en la Fig. (3.9). La principal diferencia con la aproximación $N = 1$ ocurre alrededor del nivel de Fermi, donde no se registran picos pronunciados en el cálculo de la densidad de estados con la aproximación *Spin Less*.

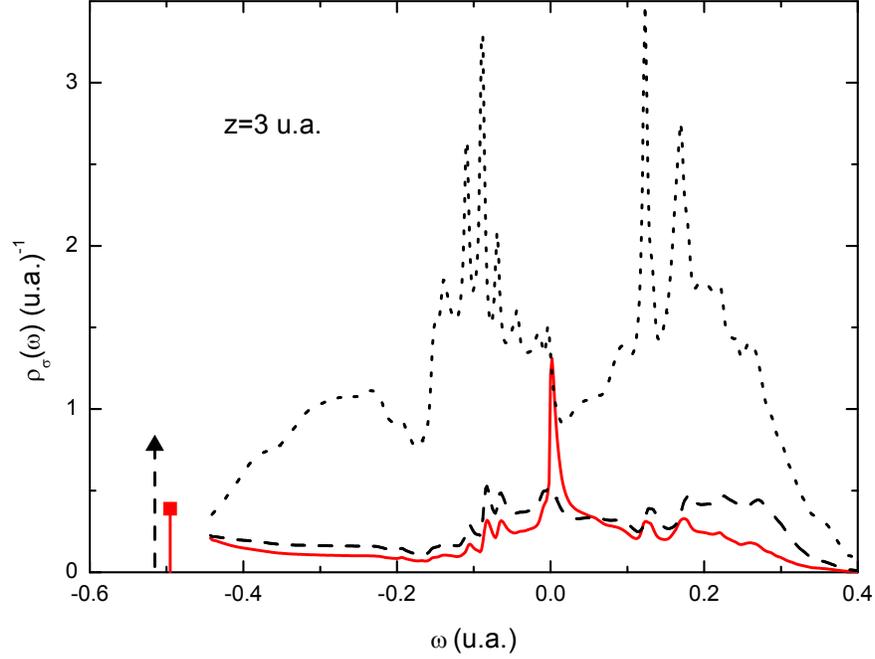


Figura 3.9: Lo mismo que en la Fig. (3.8) para una distancia de 3 u.a. La línea sólida y cuadrado lleno corresponden a $N = 2$ mientras que la línea de trazos y triángulo lleno a $N = 1$. También se muestra la densidad de estados del Al(100) (línea de puntos) dividida por 2.

El estado localizado (Fig. (3.9)) aparece cuando:

$$\omega_i - \varepsilon_a - \text{Re} [\Xi_{0\sigma}^A(\omega_i) + (N - 1) \Xi_{\zeta\bar{\sigma}}^A(\omega_i)] = 0 \text{ y } \text{Im} [\Xi_{0\sigma}^A(\omega_i) + (N - 1) \Xi_{\zeta\bar{\sigma}}^A(\omega_i)] = 0$$

De acuerdo a la expresión (3.15), la presencia de $\text{Re} [\Xi_{\zeta\bar{\sigma}}^A(\omega_i)]$ conduciría a valores menores de ω_i en el caso de $N = 2$ comparado con $N = 1$. Pero debido al acoplamiento renormalizado, tenemos en el caso fuertemente correlacionado:

$$\text{Re} [\Xi_{0\sigma}^A(\omega_i) + \Xi_{\zeta\bar{\sigma}}^A(\omega_i)] = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{i,a}^{\sigma*} V_{j,a}^{\sigma} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{i,j}^{\sigma}(\varepsilon)}{\omega_i - \varepsilon} [1 + f_{\zeta}(\varepsilon)] d\varepsilon$$

Mientras que en el caso $N = 1$:

$$\text{Re} [\Xi_{0\sigma}^A(\omega_i)] = \sum_{i,j} V_{i,a}^{\sigma*} V_{j,a}^{\sigma} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{i,j}^{\sigma}(\varepsilon)}{\omega_i - \varepsilon} d\varepsilon$$

De esta manera, el caso $N = 2$ conduce a valores mayores de ω_i .

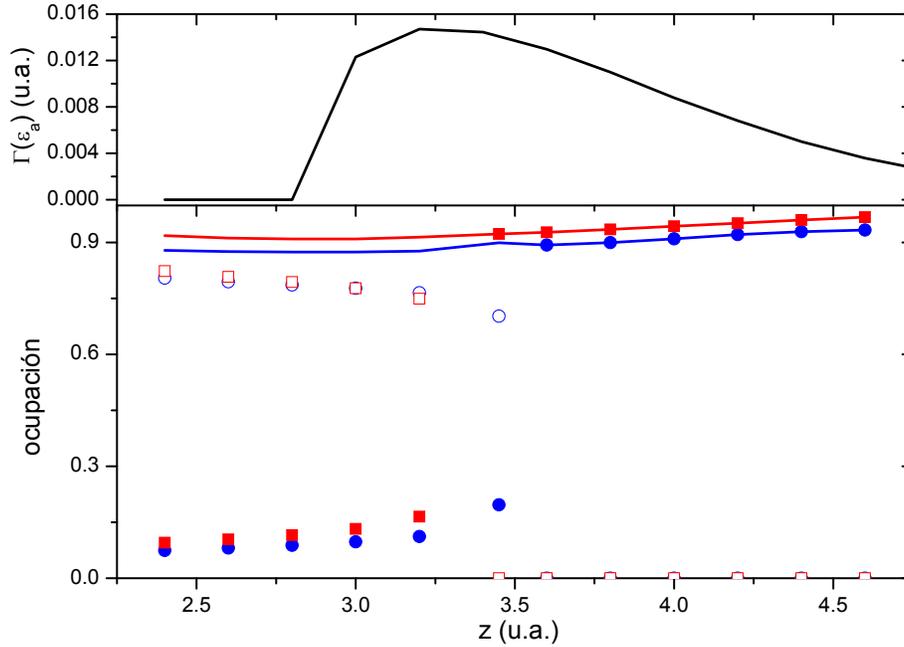


Figura 3.10: (a) Ancho del nivel evaluado en la energía de ionización en función de la distancia a la superficie, (b) ocupación del átomo ($n_a = Nn_{a\sigma}$) para los cálculos con $N = 2$ (línea roja) y para $N = 1$ (línea azul). Los símbolos vacíos son las contribuciones del estado localizado y los llenos de los virtuales, cuadrados corresponden a $N = 2$ y círculos a $N = 1$.

El ancho del nivel evaluado en la energía del nivel atómico $\Gamma(\varepsilon_a)$, calculado como:

$$\Gamma(\varepsilon_a) = \text{Im} \left[\Xi_{0\sigma}^A(\varepsilon_a) + (N-1) \Xi_{\prec\sigma}^A(\varepsilon_a) \right] = \frac{\pi}{N} \sum_{i,j} V_{i,a}^{\sigma*} V_{j,a}^{\sigma} \rho_{i,j}^{\sigma}(\varepsilon_a) [1 + (N-1) f_{\prec}(\varepsilon_a)]$$

y la ocupación del estado atómico se muestran en la Fig. (3.10) como función de la distancia a la superficie z . En este caso, como ε_a está siempre por debajo del nivel de Fermi, ambos cálculos del ancho $\Gamma(\varepsilon_a)$ para $N = 2$ y $N = 1$ son iguales. Las ocupaciones son muy similares, siendo mayor para $N = 2$. Cuando la interacción átomo-superficie es significativa, la gran fracción de neutro está prácticamente determinada por la contribución del estado localizado ($z < 4$ u.a.). Podemos observar que el estado localizado desaparece en el caso de $N = 2$ para menores distancias que en el caso $N = 1$, lo que marca otra importante diferencia entre estas dos aproximaciones. Las diferencias en las densidades de estados alrededor del nivel de Fermi encontradas entre $N = 1$ y $N = 2$, no se espera que sean relevantes en el cálculo de la fracción de neutro en procesos de colisiones, mientras que si pueden ser importantes en procesos estacionarios relacionados con transporte electrónico. Una gran temperatura Kondo $T_K \sim 570^\circ K$ se encuentra en esta configuración on-top a ($z = 3$ u.a.), por lo que no hay prácticamente variación con la temperatura en este caso, ya que se requiere una temperatura $T \gg T_K$ para ello. Lo que significa que los efectos de correlación aun están presentes a temperatura ambiente.

Considerando sólo la fluctuación $H^0 \leftrightarrow H^-$

En el límite de U infinito, el estado de carga negativo corresponde a dos huecos fuertemente correlacionados; lo que significa que la fracción de neutro está dada por la ocupación de huecos $\langle \hat{n}_{a\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{a\downarrow} \rangle$. En este esquema:

$$f_{\downarrow}^{\text{huecos}}(\varepsilon) = 1 - f_{\downarrow}^{\text{electrones}}(\varepsilon)$$

Los estados ocupados de huecos corresponden a $\omega > 0$, y la ocupación de huecos está dada por:

$$n_{a\sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\sigma}(\omega) f_{\downarrow}^{\text{huecos}}(\varepsilon) d\omega$$

En las Figuras (3.11) y (3.12) se muestran las densidades de estados $\rho_{\sigma}(\omega)$ para las distancias $z = 4$ y 3 u.a. respectivamente, y para $T = 0^\circ K$. Para $z = 4$ u.a., la LDOS presenta las características de un régimen de valencia mixta, mientras que la transición al régimen orbital vacío tiene lugar a menores distancias a la superficie ($z = 3$ u.a.). Se observan diferencias pronunciadas con el caso no correlacionado $N = 1$ para $\omega < 0$ (estados vacíos de huecos). En la Fig. (3.13(b)), la fracción de neutro o ocupación de huecos se muestra como función de la distancia a la superficie. El cambio de comportamiento de la ocupación desde $\langle \hat{n}_a \rangle \ll 1$ a $\langle \hat{n}_a \rangle \sim 1$ indican los diferentes regímenes en el caso de $N = 2$. La transición entre los regímenes orbital vacío para $z < 4$ u.a. y el Kondo para $z > 5$ u.a. ocurre con un cambio de pendiente asociada al régimen de valencia mixta. Este comportamiento dependiente de la posición del nivel atómico con respecto al nivel de Fermi, está fuertemente relacionado con la estadística de espín; por lo tanto, no puede ser registrado por el cálculo *Spin Less*.

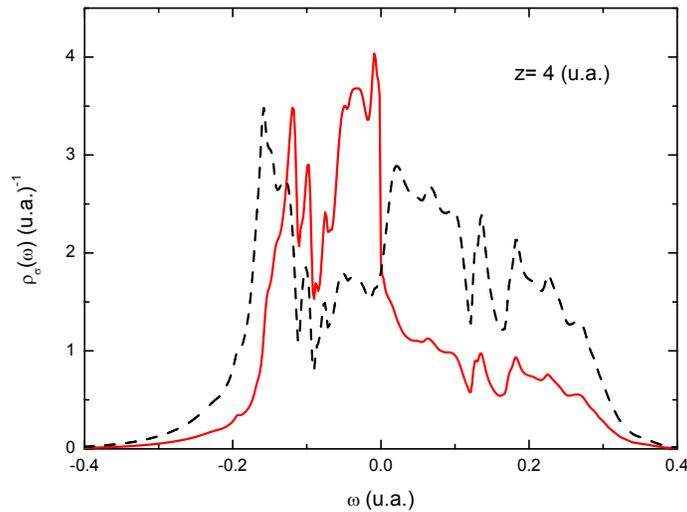


Figura 3.11: Densidad de estados de huecos proyectada en el H en el caso $H^0 \leftrightarrow H^-$, en frente de la superficie de Al(100) y para una distancia de 4 u.a. La línea sólida corresponde a $N = 2$ y la de trazos a $N = 1$.

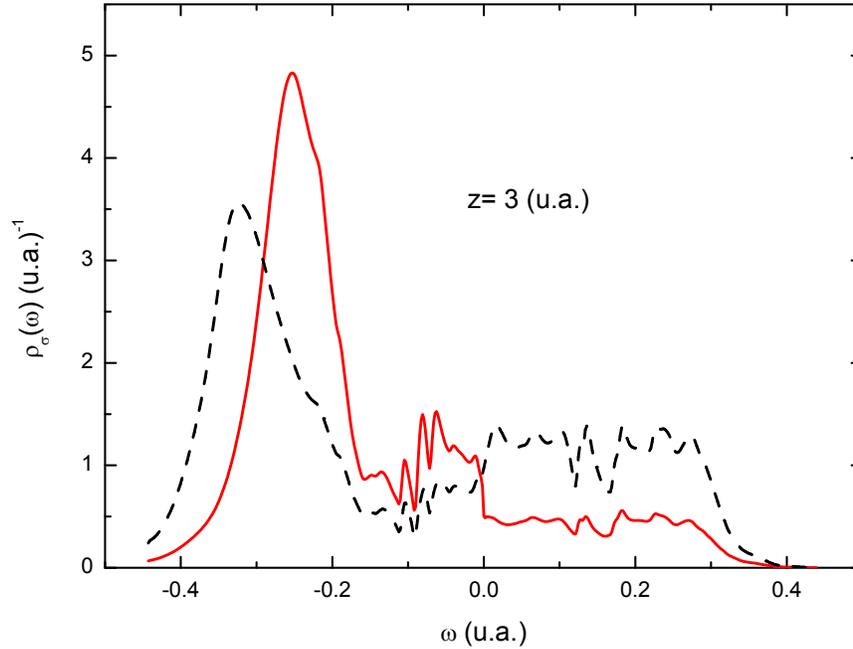


Figura 3.12: Lo mismo que en la Fig. (3.11) pero para una distancia de 3 u.a.

En la Fig. (3.13(a)), se muestra $\Gamma(\varepsilon_a)$ como función de la distancia a la superficie. En el recuadro de la Fig. (3.13(a)), se puede observar el decaimiento exponencial del ancho del nivel para distancias grandes ($z > 5$ u.a.). Los valores obtenidos en el rango de distancias grandes están en buen acuerdo con los calculados por otros métodos basados fundamentalmente en una descripción tipo *jellium* de la superficie [83]. Para distancias menores que 3.8 u.a., el nivel atómico se vuelve resonante con la banda de estados vacíos de huecos, siendo en este caso $\Gamma(\varepsilon_a)_{N=2} = \frac{1}{2}\Gamma(\varepsilon_a)_{N=1}$. Teniendo en cuenta que las tasas de captura o pérdida están dadas por el ancho del nivel evaluado en la energía del mismo, la estadística de espín se pone de manifiesto definiendo una tasa de captura de huecos dada por $\Gamma(\varepsilon_a)_{N=1}$ que resulta el doble de la tasa de pérdida igual a $\frac{1}{2}\Gamma(\varepsilon_a)_{N=1}$ [83]. Como una consecuencia directa de esto, las principales diferencias en la ocupación entre los cálculos $N = 2$ y $N = 1$ ocurren en el régimen de orbital vacío. Se observa que el ancho del nivel es más grande en la transición $H^0 \leftrightarrow H^-$ que en $H^0 \leftrightarrow H^+$, este hecho está relacionado con la gran densidad de estados del sustrato alrededor del nivel de afinidad (Fig. (3.7(a))). Por lo tanto, la neutralización de iones negativos está principalmente definida por la contribución de los estados virtuales, lo que hace posible inferir sobre el intercambio de carga en procesos dinámicos. Un incremento de la fracción de iones negativos se espera mientras más chica sea la energía cinética de entrada y más grande la de salida. Las diferencias entre los cálculos $N = 1$ y $N = 2$ serán mayores o menores dependiendo de la velocidad del ión. Los efectos del límite de U infinito en la estructura de la densidad de estados vacía son importantes en procesos que involucren conducción a través de huecos.

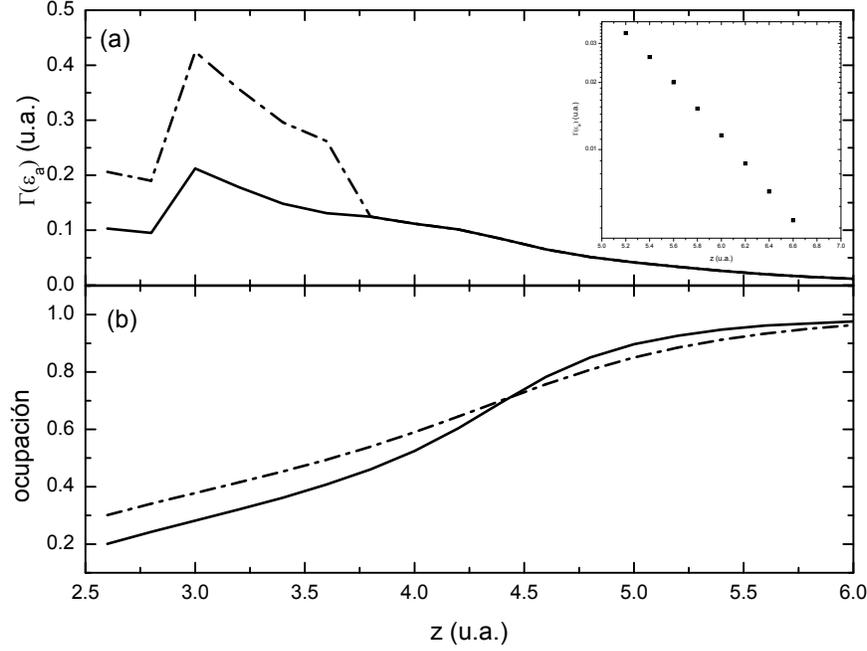


Figura 3.13: (a) Ancho del nivel evaluado en el nivel de afinidad en función de la distancia a la superficie, la línea sólida corresponde a $N = 2$ y la línea de trazos y puntos a $N = 1$. En el recuadro se muestra el decaimiento exponencial del ancho para grandes distancias. (b) Ocupación en el átomo para el cálculo $N = 2$ (línea sólida) y para $N = 1$ (línea de trazos y puntos).

También calculamos $\Delta\rho_{i,\vec{R}_0}^\sigma(\omega)$ dado por la Ec. (3.7) y encontramos que la conservación del número de electrones se satisface mejor en el caso de sustratos extendidos. Para una distancia de 3 u.a., la carga del átomo, igual a 0.72, proviene mayormente de los estados s de valencia del Al $\left[\int_{-\infty}^0 \Delta\rho_{s,\vec{R}_0}^\sigma(\omega) d\omega \cong -0.7 \text{ y } \int_{-\infty}^0 \Delta\rho_{p,\vec{R}_0}^\sigma(\omega) d\omega \cong -0.05 \right]$, mientras que en caso $z = 4$ u.a., se encuentran contribuciones similares de los estados de valencia s y p $\left[\int_{-\infty}^0 \Delta\rho_{s,\vec{R}_0}^\sigma(\omega) d\omega \cong -0.27 \text{ y } \int_{-\infty}^0 \Delta\rho_{p,\vec{R}_0}^\sigma(\omega) d\omega \cong -0.16 \right]$. Estos resultados muestran la dependencia de los mecanismos de intercambio de carga resonante con la posición del nivel atómico respecto a los estados de valencia.

En la Figura (3.14) mostramos la dependencia de la ocupación con la temperatura para diferentes distancias del átomo a la superficie, y por lo tanto para diferentes regímenes de correlación, observándose un régimen Kondo para $z = 6$ u.a., un régimen de valencia mixta para las distancias $z = 4$ u.a. y $z = 3.5$ u.a., y un régimen de orbital vacío para la distancia de 3 u.a.. Se comparan ambos cálculos, con y sin fluctuación de espín, mostrando los límites de temperatura infinita en cada caso: $\frac{2}{3}$ para $N = 2$ y $\frac{1}{2}$ para $N = 1$ [84]. Es en el régimen de valencia mixta ($z = 4$ u.a.) donde uno puede observar cambios más significativos para $T > 300^\circ K$.

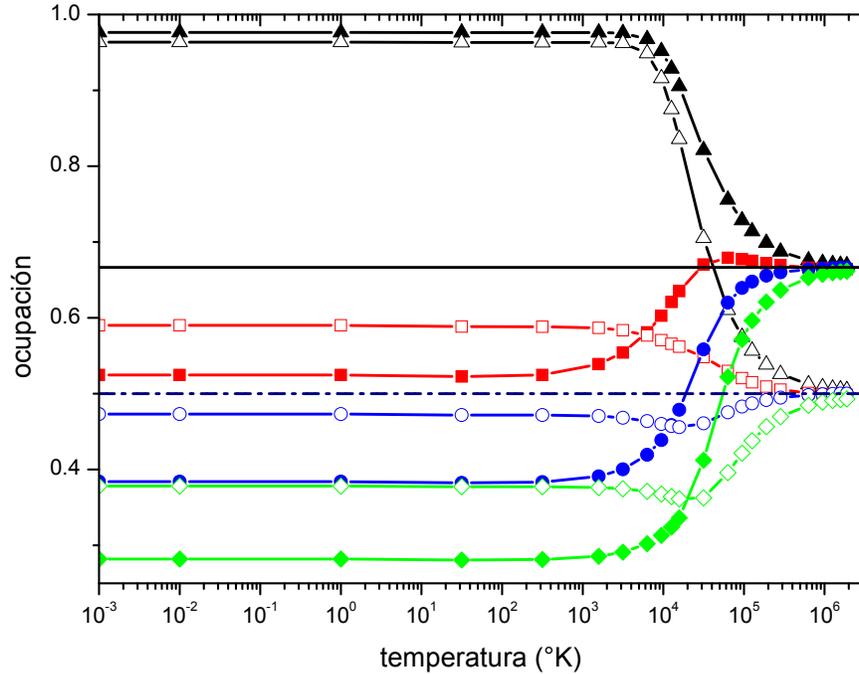


Figura 3.14: Ocupación atómica como función de la temperatura. Los símbolos llenos corresponden a los cálculos $N = 2$ y los vacíos a $N = 1$. Los triángulos son para una distancia de 6 u.a., los cuadrados para 4 u.a., los círculos para 3.5 u.a. y los rombos para 3 u.a. Los límites para temperatura infinita, $\frac{2}{3}$ para $N = 2$ y $\frac{1}{2}$ para $N = 1$, se indican con una línea sólida y una de trazo y punto respectivamente.

3.3. Conclusiones

La solución obtenida a un segundo orden estricto en el parámetro de acoplamiento átomo-superficie $V_{k,a}^\sigma$ es capaz de reproducir las características cualitativas de la densidad de estados atómica en los tres regímenes de correlación fuerte (Kondo, de valencia mixta y orbital vacío), y proporciona ocupaciones en un excelente acuerdo con los resultados exactos [14].

En la dispersión de hidrógeno por una superficie de Al, la estadística de espín se espera que tenga un efecto más significativo en la formación de iones negativos a partir de H^0 que en la neutralización de H^+ . El uso de densidades locales y parciales de estado realistas para describir la superficie, conjuntamente con el cálculo de las interacciones de uno y dos electrones en una buena base atómica, pueden aportar ideas de cómo contribuye la correlación electrónica en los estados atómicos localizados y las bandas de la superficie a los espectros de fotoemisión en sistemas de adsorción simples, como así también a la espectroscopia de iones y electrones.

Capítulo 4

Transferencia de Carga en Colisiones entre Iones y Superficies

La transferencia de carga que ocurre entre superficies y átomos que son dispersados por la misma en un proceso de colisión, corresponde a un proceso dinámico donde la dependencia con el tiempo es introducida por el movimiento del proyectil con velocidad finita [47, 85, 86]. En estos procesos los mecanismos de intercambio de carga más probables dependen fuertemente de la posición relativa de los niveles del átomo proyectil respecto de los niveles de energía de la banda del sólido “blanco”. En la situación donde estos niveles resuenan en energía el mecanismo más probable es el asociado a un proceso túnel desde el átomo al sólido o viceversa (mecanismo resonante). Si además los estados de carga del átomo proyectil que se espera sean de mayor probabilidad fluctúan en un único electrón, por ejemplo configuraciones neutra y positiva en un caso, o configuraciones neutra y negativa en otro, el Hamiltoniano apropiado para describir el proceso dinámico de intercambio de carga es el tipo Anderson en el límite de U infinito discutido en el Capítulo (2). En este capítulo analizaremos desde el punto de vista teórico la colisión de protones y iones positivos de Li con una superficie de grafito pirólitico altamente orientado (HOPG); y la de iones Li^+ con superficies (111) y (100) de Cu. En todos estos casos existen resultados experimentales de la fracción de iones en función del ángulo de salida y de la energía del ión incidente [47, 50, 51, 87, 88]. Utilizando el formalismo de funciones de Green descrito en el capítulo (2) calculamos la ocupación en el átomo determinada por el proceso dinámico de colisión. Esta provee información de las fracciones de carga, las cuales se comparan con las medidas. El cálculo adiabático en función de la distancia entre el átomo y la superficie de las densidades de estado proyectadas sobre el átomo, de la ocupación, del corrimiento y del ensanchamiento del nivel atómico por la interacción [89], son magnitudes que nos permiten entender con mayor profundidad los detalles complejos de la transferencia de carga en la evolución dinámica e irreversible del sistema durante la colisión, y también los efectos de correlación electrónica, como es en este caso la fluctuación de espín.

4.1. Teoría

La teoría desarrollada en el capítulo (2) nos permite conocer la probabilidad de carga del estado atómico $n_{a\sigma}(t) = \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle_t$ en procesos dinámicos como colisiones entre átomos y superficies. El cálculo de la misma se realiza teniendo en cuenta su condición inicial y su derivada temporal dada por

$$\frac{dn_{a\sigma}(t)}{dt} = -i \left\langle \left[|\sigma\rangle \langle \sigma|, \hat{H} \right] \right\rangle = 2 \operatorname{Im} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) \left\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle_t \quad (4.1)$$

Esta expresión se obtuvo usando la relación (2.6); y el conmutador fue resuelto teniendo en cuenta las propiedades de ortonormalización y antisimetría de los estados a partir de los cuales se construyen los proyectores que intervienen en el Hamiltoniano (2.2).

Utilizando la igualdad (2.39) para el término cruzado $\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle$, la Ec. (4.1) se puede escribir como:

$$\frac{dn_{a\sigma}(t)}{dt} = -\operatorname{Im} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) \int_{t_0}^t d\tau V_{\vec{k},a}^{\sigma}(\tau) \left\{ F_{\sigma} - \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] G_{\sigma} \right\} e^{-i \int_{\tau}^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} \quad (4.2)$$

Por lo tanto, para calcular la probabilidad de carga en el átomo necesitamos conocer las funciones de Green $F_{\sigma}(\tau, t)$ y $G_{\sigma}(\tau, t)$, cuyas ecuaciones integro-diferenciales vienen dadas por (Ecs. (2.41) y (2.42) del Cap. (2)):

$$\begin{aligned} i \frac{dG_{\sigma}(t, t')}{dt} = & \delta(t' - t) [1 - (N - 1) n_{a\bar{\sigma}}]_{t'} + \varepsilon_a(t) G_{\sigma}(t, t') - \\ & - i\theta(t' - t) (N - 1) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}*}(t) \left\langle |\bar{\sigma}\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \right\rangle_{t'} e^{-i \int_{t'}^t \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}(\tau') d\tau'} + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Xi_{\sigma}^A(t, \tau) G_{\sigma}(\tau, t') \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} i \frac{dF_{\sigma}(t, t')}{dt} = & \varepsilon_a(t) F_{\sigma}(t, t') - (N - 1) D_{\bar{\sigma}}(t, t') + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Xi_{\sigma}^R(t, \tau) F_{\sigma}(\tau, t') + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Omega_{\sigma}(t, \tau) G_{\sigma}(\tau, t') \end{aligned} \quad (4.4)$$

Donde (ver Ecs. (2.28), (2.29), (2.34), (2.35), (2.36) y (2.37) del Cap. (2)):

$$\Xi_{\sigma}^A(t, \tau) = \Xi_{0\sigma}^A(t, \tau) + (N - 1) \Xi_{0\bar{\sigma}}^A(t, \tau) = \Xi_{\sigma}^{R*}(\tau, t) \quad (4.5)$$

$$\Omega_\sigma(t, \tau) = \Omega_{0\sigma}(t, \tau) + (N - 1) \Omega_{\leftarrow\bar{\sigma}}(t, \tau) \quad (4.6)$$

$$D_\sigma(t, t') = i\theta(t' - t_0) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] \langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_{t'} e^{-i \int_{t'}^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} \quad (4.7)$$

Nuevamente, expandiendo los estados del sólido en un conjunto de orbitales atómicos centrados en los distintos átomos que lo componen de acuerdo a la expresión (2.48), podemos escribir el término de acoplamiento $V_{\vec{k},a}^\sigma(t)$ con los estados del sólido como:

$$V_{\vec{k},a}^\sigma(t) = \sum_{j, \vec{R}_S} C_{j, \vec{R}_S}^{\vec{k}, \sigma} \langle \psi_a(\vec{r} - \vec{R}(t)) | \hat{H} | \psi_j(\vec{r} - \vec{R}_S) \rangle = \sum_{j, \vec{R}_S} C_{j, \vec{R}_S}^{\vec{k}, \sigma} V_{j, \vec{R}_S, a}^\sigma(t) \quad (4.8)$$

donde $\psi_a(\vec{r} - \vec{R}(t))$ es el estado atómico del proyectil centrado en la posición del proyectil $\vec{R}(t)$ al tiempo t , y $\psi_j(\vec{r} - \vec{R}_S)$ es el estado del átomo de la superficie ($j = s, p, d$) centrados en la posición \vec{R}_S . Los coeficientes $C_{j, \vec{R}_S}^{\vec{k}, \sigma}$ están relacionados con la matriz densidad del sólido a través de la expresión (2.52).

Utilizando las Ecs. (4.8) y (2.52) la Ec. (4.2) y las autoenergías (4.5) y (4.6) resultan:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{a\sigma}(t)}{dt} = & -\text{Im} \sum_{i, \vec{R}_S, j, \vec{R}_{S'}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho_{i, \vec{R}_S, j, \vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon) V_{i, \vec{R}_S, a}^{\sigma*}(t) \times \\ & \times \int_{t_0}^t d\tau V_{j, \vec{R}_{S'}, a}^\sigma(\tau) \{ F_\sigma(\tau, t) - [2f_{\leftarrow}(\varepsilon) - 1] G_\sigma(\tau, t) \} e^{-i \int_{\tau}^t \varepsilon_{\vec{k}, \sigma}(\tau') d\tau'} \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \Xi_\sigma^A(t, \tau) = & i\theta(\tau - t) \sum_{i, \vec{R}_S, j, \vec{R}_{S'}} V_{i, \vec{R}_S, a}^{\sigma*}(t) V_{j, \vec{R}_{S'}, a}^\sigma(\tau) \times \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho_{i, \vec{R}_S, j, \vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon) [1 + (N - 1) f_{\leftarrow}(\varepsilon)] e^{-i \int_{\tau}^t \varepsilon_{\vec{k}, \sigma}(\tau') d\tau'} = \Xi_\sigma^{R*}(\tau, t) \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \Omega_\sigma(t, \tau) = & i \sum_{i, \vec{R}_S, j, \vec{R}_{S'}} V_{i, \vec{R}_S, a}^{\sigma*}(t) V_{j, \vec{R}_{S'}, a}^\sigma(\tau) \times \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho_{i, \vec{R}_S, j, \vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon) [2f_{\leftarrow}(\varepsilon) - 1] [1 + (N - 1) f_{\leftarrow}(\varepsilon)] e^{-i \int_{\tau}^t \varepsilon_{\vec{k}, \sigma}(\tau') d\tau'} \end{aligned} \quad (4.11)$$

siendo $f_{\leftarrow}(\varepsilon)$ la función de Fermi-Dirac, $f_{\leftarrow}(\varepsilon) = 1/[1 + e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T}]$.

Las condiciones de contorno requeridas para resolver la ecuación (4.4), son:

$$F_{\sigma}(t_0, t') = \begin{cases} +G_{\sigma}(t_0, t') & \text{si } n_{a\sigma}(t_0) = 1/N \\ -G_{\sigma}(t_0, t') & \text{si } n_{a\sigma}(t_0) = 0 \end{cases}$$

Por otro lado, el nivel de energía corrido por la interacción $\tilde{\varepsilon}_a$ y su ancho Γ dados por:

$$\tilde{\varepsilon}_a = \varepsilon_a + \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\text{Im} \Xi_{\sigma}^A(\varepsilon)}{\varepsilon_a - \varepsilon} \quad (4.12)$$

$$\Gamma = 2 \text{Im} \Xi_{\sigma}^A(\tilde{\varepsilon}_a) \quad (4.13)$$

para el caso del proyectil moviéndose en forma adiabática, nos proporcionan una explicación intuitiva de la situación dinámica.

A partir de aquí aplicaremos el formalismo descrito a distintos sistemas. Todas las ecuaciones antes mencionadas se calcularán teniendo en cuenta sólo la contribución diagonal en sitio de la matriz densidad (Ec. (2.52)) y los acoplamientos son renormalizados dependiendo de si consideramos o no la estadística de espín de acuerdo a $V_{j, \vec{R}_S, a}^{\sigma} = V_{j, \vec{R}_S, a}^{\sigma} / \sqrt{N}$

4.2. Fracción de iones en colisiones de H^+ con una Superficie de Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado

4.2.1. Detalles Experimentales

Se utilizó una espectrometría de dispersión de iones (ISS) con un análisis del tiempo de vuelo (TOF) [90, 91] para medir los iones producidos a un ángulo de dispersión fijo de 45° . La muestra de HOPG fue montada en un manipulador que permite cambiar el ángulo incidente (α) y de salida (β) (véase recuadro superior derecho de la Fig. (4.2(a))). Por último, las partículas dispersadas fueron detectadas sin discriminar la carga, midiéndose la fracción total de iones en este caso. Los espectros del TOF se tomaron únicamente para seis pares de ángulos de entrada/salida y para tres diferentes valores de la energía de entrada E_i : 3 keV, 4 keV y 5 keV.

4.2.2. Consideraciones Teóricas

Conservar sólo los términos diagonales en sitio de la matriz densidad equivale a considerar sólo las densidades de estados locales y parciales del sólido considerado, las cuales fueron calculadas utilizando el código Fireball [80, 81].

Los términos de acoplamiento átomo-átomo y la variación del nivel de energía del átomo proyectil con la distancia a la superficie son calculados de acuerdo a las consideraciones de la sección (2.3) del capítulo (2) [64, 65]. Consideramos que la estructura cristalina del HOPG es básicamente un arreglo de capas hexagonales apiladas. Las dimensiones de la celda unidad son $a = b = 2.45 \text{ \AA}$ y $c = 6.7 \text{ \AA}$. La distancia de enlace carbono-carbono es 1.4 \AA y el espaciamiento entre capas $c/2 = 3.35 \text{ \AA}$. Las trayectorias de entrada y salida del proyectil son simuladas aproximadamente por dos líneas cortadas con los ángulos de incidencia y de salida correctos de acuerdo a la geometría experimental. Ambas líneas cortadas están determinadas por el ángulo de incidencia, el ángulo de salida y un átomo dispersor particular de la superficie de acuerdo con el concepto de colisiones binarias de la teoría clásica (ver recuadro derecho de la Fig. (4.2(a))). Para una dada energía cinética de entrada, la distancia de mayor aproximación, $R_{\text{mín}}$, está determinada a partir de la energía de interacción entre los átomos de H y carbono.

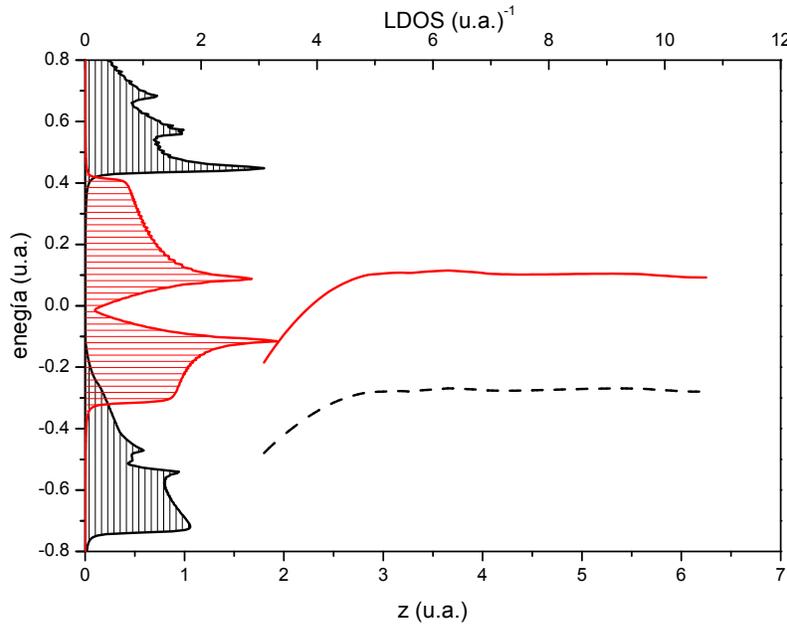


Figura 4.1: Nivel de ionización (línea de trazos) y afinidad (línea sólida) como función de la distancia perpendicular a la superficie, calculados considerando sólo la interacción con el átomo dispersor. Las regiones sombreadas corresponden a las densidades de estados locales y parciales del HOPG referidas al nivel de Fermi ($E_{Fermi} = 0$) (rayas verticales corresponde a la $2s$ y las horizontales a la $2p_z$)

La interacción entre el proyectil y la superficie se supone despreciable para átomos del sustrato fuera de una esfera de radio 12 u.a. ($|\vec{R}(t) - \vec{R}_S|$) centrada en la posición del proyectil en cada punto de su trayectoria. La distancia de 12 u.a. la elegimos de acuerdo al rango de las integrales $\langle \psi_a(\vec{r} - \vec{R}(t)) | \hat{H} | \psi_j(\vec{r} - \vec{R}_S) \rangle$, de esta manera tenemos en cuenta todos los átomos blancos que interactúan efectivamente con el proyectil.

Basados en la suposición de una rápida neutralización de los iones H^+ a lo largo de la trayectoria de entrada debido a un mecanismo resonante muy eficiente, lo cual está apoyado por el hecho de que el nivel de energía de ionización del proyectil es resonante con la banda ocupada del HOPG (ver Fig. (4.1)); consideraremos la aproximación *Spin Less* que permite separar los cálculos de las probabilidades de los estados de carga negativa y positiva, pero sin tener en cuenta los efectos de correlación. Esto significa hacer $N = 1$ en las ecuaciones (4.3), (4.4), (4.10) y (4.11). En esta forma calculamos la probabilidad de reionización ($P^+ = 1 - \langle \hat{n}_{a\sigma}(\infty) \rangle_{H^0 \rightarrow H^+}$) y la probabilidad de formación de iones negativos ($P^- = \langle \hat{n}_{a\sigma}(\infty) \rangle_{H^0 \rightarrow H^-}$) a partir de átomos neutros. En este caso $\langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle_{H^0 \rightarrow H^+}$ es la ocupación del nivel de ionización, mientras que $\langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle_{H^0 \rightarrow H^-}$ es la ocupación del nivel de afinidad. Las correspondientes ocupaciones iniciales son $\langle \hat{n}_{a\sigma}(-\infty) \rangle_{H^0 \rightarrow H^+} = 1$, y $\langle \hat{n}_{a\sigma}(-\infty) \rangle_{H^0 \rightarrow H^-} = 0$.

Con el fin de comparar con las mediciones de la fracción total de iones (Λ), proponemos lo siguiente:

$$\Lambda = P^- (1 - P^+) + P^+ (1 - P^-) \quad (4.14)$$

para tener en cuenta las ionizaciones positivas y negativas a partir de un haz de iones incidente totalmente neutro. Se espera que este cuadro proporcione una buena aproximación para el sistema actual, debido a la gran separación entre los niveles de energía de ionización y afinidad observada para distancias efectivas en la determinación del estado de carga final del proyectil, $z > 1$ u.a.(ver Figura (4.1)).

Para este caso, de la energía $\varepsilon_a(t)$ que figura en las ecuaciones (4.3) y (4.4) es la energía de afinidad en el caso de $H^0 \rightarrow H^-$ y el nivel de ionización para $H^0 \rightarrow H^+$, las cuales se calculan como diferencias de energías totales de la siguiente manera:

En el caso $H^0 \rightarrow H^+$

$$\varepsilon_a = E_{tot} [H(1s^1)] - E_{tot} [H(1s^0)]$$

En el caso $H^0 \rightarrow H^-$

$$\varepsilon_a = E_{tot} [H(1s^2)] - E_{tot} [H(1s^1)]$$

donde las energías totales se calculan para el sistema proyectil-blanco en la situación sin intercambio de carga (aproximación de cargas congeladas).

4.2.3. Resultados y discusión

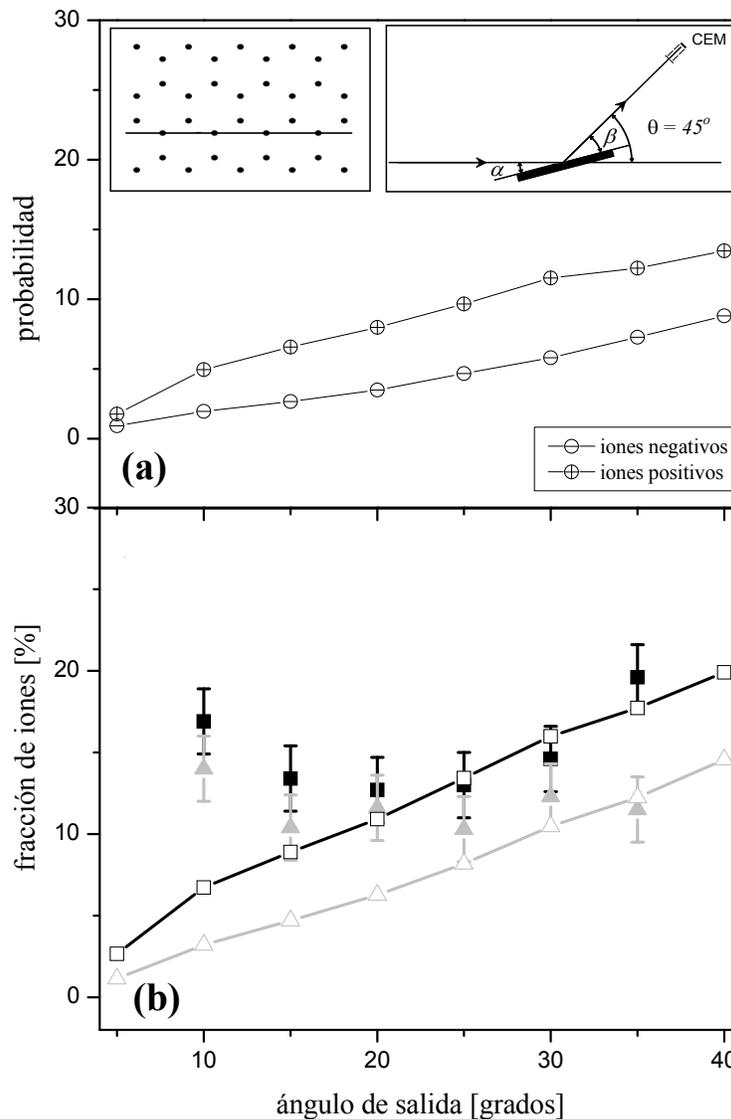


Figura 4.2: (a) dependencia con el ángulo de salida de las probabilidades positivas y negativas calculadas para una energía de entrada de 4 keV. (b) Valores experimentales (cuadrados negros llenos y triángulos grises llenos para 4 y 3 keV respectivamente) y teóricos (línea sólida y su correspondiente símbolo vacío) de Λ obtenidos para la fracción total de iones. Recuadro de la izquierda (a): dirección azimutal considerada en el cálculo de la evolución de la fracción de iones. Recuadro de la derecha (a): geometría experimental para TOF-ISS.

En la Figura (4.2(a)) se muestran los valores teóricos de las probabilidades de los estados de carga positivo (P^+) y negativo (P^-) como función del ángulo de salida y para una energía de incidencia de 4 keV. En la Fig. (4.2(b)) los valores teóricos de Λ son comparados con la fracción de iones total medida para las energías de incidencia de 3 keV y 4 keV [51]. En

todos los casos los valores teóricos son un promedio para varios ángulos azimutales puesto que el HOPG solo presenta un carácter cristalino a lo largo del eje- z (normal a la superficie), mostrando dominios orientados aleatoriamente sobre la superficie (los patrones de LEED consisten en anillos [92]). Las fracciones de iones experimentales obtenidas para el HOPG son más grandes que las medidas en las superficies de Al y Si [93, 94]. Un satisfactorio acuerdo cualitativo y cuantitativo puede observarse entre los valores experimentales y teóricos para grandes ángulos de salida. El incremento de la fracción de iones con la energía de incidencia del ión también está en buen acuerdo con la tendencia experimental. Sin embargo, se puede observar que los resultados experimentales muestran una dependencia más suave en ángulo y energía que el predicho por el cálculo hecho con la aproximación *Spin Less*. A pequeños ángulos de salida, la fracción de iones experimental es considerablemente más grande que la calculada. Una posible razón de esta discrepancia podría ser un efecto de la rugosidad de la superficie. Como previamente se ha encontrado, la rugosidad de la superficie afecta más fuertemente las mediciones de la fracción de iones a pequeños ángulos de salida, produciendo un incremento en los valores medidos [75, 93]. Otra posible causa del desacuerdo entre experimento y teoría a bajos ángulos de salida es de naturaleza teórica: los efectos de la estadística de espín, no tenidos en cuenta en el cálculo. Su influencia en las fracciones de iones calculadas será analizada más adelante.

Nuestro cálculo incluye la interacción con todos los átomos de la superficie que el proyectil puede ver a lo largo de su trayectoria. Un balance entre las componentes de la velocidad del ión (perpendicular y paralelo respecto al plano de la superficie), determina el tiempo “efectivo” de interacción y la forma en que los detalles de la estructura electrónica de la superficie y la topografía son capturados por el proyectil. Para velocidades perpendiculares grandes, la interacción con el átomo blanco dispersor controla prácticamente el proceso de transferencia de carga. En la otra situación límite, el largo tiempo que el proyectil se mantiene cerca de la superficie incrementa la relevancia de las características de la superficie que es posible incorporar en la evolución dinámica del estado de carga. El efecto de la componente paralela de velocidad ha sido ampliamente discutido en dispersiones rasantes de haces de alta energía [95, 96], y también se ha encontrado que es importante para la descripción de la formación de iones negativos en la dispersión de iones de flúor de baja energía con superficies metálicas [97, 98, 99]. Se ha observado para iones de baja energías que despreciar los efectos cinemáticos lleva a una sobrestimación de la fracción final de iones negativos [97]. En el cálculo aproximado basado en la evolución temporal de las probabilidades, que desprecia los efectos de interferencia cuántica inherentes al correcto planteo de la dinámica en base a la evolución de amplitudes (función de onda), el efecto de la velocidad paralela está incorporado través de un corrimiento de la “esfera de Fermi” visto desde el sistema del proyectil [100]. La incorporación de este efecto en el Hamiltoniano dinámico de Anderson-Newns aún no ha sido logrado. Nuestro modelo de cálculo tiene en cuenta sólo la energía cinética extra del electrón debido al movimiento del ión [64]. Por otra parte, la configuración experimental está muy lejos de las trayectorias rasantes, y nuestro cálculo tiene en cuenta apropiadamente las características localizadas y extendidas de la superficie, las cuales son necesarias para dar una buena descripción de este tipo de colisiones. Por lo tanto, la velocidad paralela no

puede ser la única responsable de la discrepancia entre los experimentos y los cálculos a pequeños ángulos de salida. Sin embargo, hay otro efecto que falta en nuestro cálculo *Spin Less*: la estadística relacionada con los estados degenerados en espín. Un único electrón que se transfiere, pero con dos posibilidades degeneradas en espín, por ejemplo $H^0 \leftrightarrow H^-$, es equivalente a una aproximación de correlación electrónica infinita [12, 14, 101].

En esta sección sólo exploraremos los efectos de la fluctuación de espín en el sistema interactuante H-HOPG, con el fin de inferir si puede ser la causa del desacuerdo entre los cálculos *Spin Less* y los experimentos a pequeños ángulos de salida. Se espera que la fluctuación de carga negativa-neutra sea la más afectada por la estadística de espín, debido a que el nivel de afinidad cruza el nivel de Fermi [48]. Por lo tanto, nuestra discusión estará centrada en la formación de iones negativos a partir de átomos neutros.

En primer lugar, vemos en la Fig. (4.3(a)), los resultados del modelo *Spin Less* para la evolución de la probabilidad del estado de carga del ión negativo en función de la distancia proyectil-superficie (z) para una energía de entrada $E_i = 4$ keV, un ángulo de salida de 35° y para un valor fijo del ángulo azimut (véase el recuadro izquierdo de la Fig. (4.3(a))). Los valores negativos (positivos) de z corresponden a la trayectoria de entrada (salida). Con el fin de determinar la relevancia de la densidad de estados de la superficie en la fracción de iones final, también se muestra en la Fig. (4.3(a)) la evolución de la probabilidad de carga de iones negativos para el caso de una superficie “virtual de grafito” (estructura del HOPG y densidad de estados de aluminio). En esta Figura se muestra la dependencia con z de la energía del estado activo del átomo proyectil junto con las densidades de estados locales del grafito y aluminio [80, 81].

En la trayectoria de entrada ($z < 0$, en la Fig. (4.3(a))) la resonancia del nivel de afinidad con la amplia banda del HOPG parece justificar las pequeñas diferencias observadas en los valores de la fracción de iones negativos para las dos densidades de estados discutidas. En la primera parte de la trayectoria de salida, la caída más pronunciada de la fracción de carga de iones negativos para la densidad de estados de Al también puede ser explicada teniendo en cuenta la menor densidad de estados vacíos de la superficie HOPG resonantes con el nivel del ión. Pero esta simple imagen de resonancia parece fallar para distancias $z \geq 3$ u.a., donde la disminución de la fracción de iones se hace más pronunciada para el HOPG. Para comprender este comportamiento y proporcionar una explicación intuitiva de la situación dinámica calculamos el corrimiento del nivel de energía $\tilde{\epsilon}_a$ y su ancho Γ (Ecs. (4.12) y (4.13) respectivamente) para el caso del proyectil moviéndose en forma adiabática, en dirección normal a la superficie e interactuando con sólo un átomo de la superficie [48]

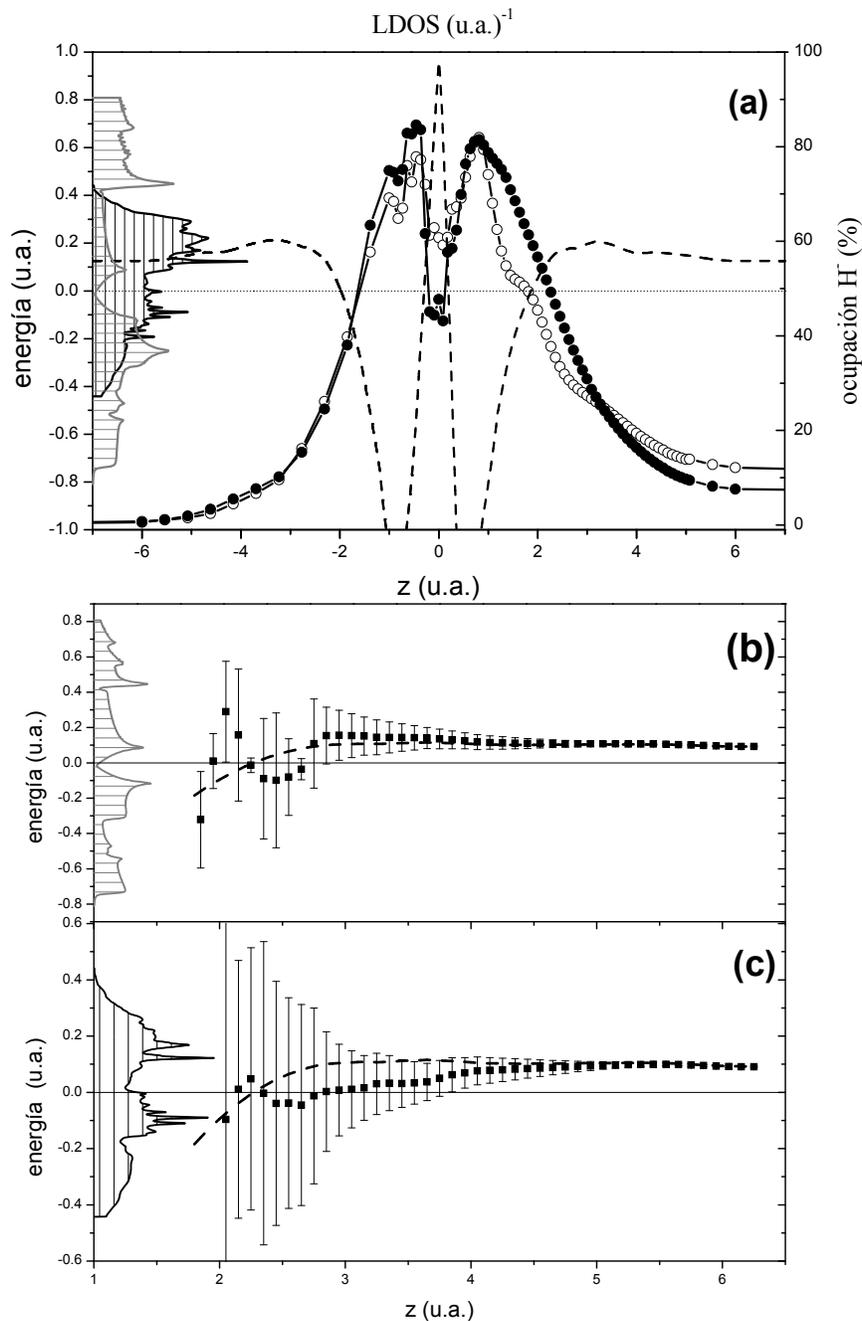


Figura 4.3: (a) dependencia con la distancia normal a la superficie de la fracción de iones negativos calculada a lo largo de la trayectoria (las distancias negativas representan el camino de entrada) para la superficie real de grafito (círculos llenos) y para la superficie virtual (círculos vacíos). Ambas curvas corresponden a una energía incidente del proyectil de 4 keV y para ángulos de entrada/salida de $10^\circ/35^\circ$. Las regiones sombreadas corresponden a las densidades locales del HOPG (rayas horizontales) y del Al (rayas verticales). (b) dependencia con la distancia ión-superficie del nivel de energía corrido ($\tilde{\epsilon}_a$) (cuadrados llenos) en la situación on-top (perpendicular a la superficie e interactuando con un solo átomo de la superficie) para la densidad de estados del HOPG. (c) lo mismo que en (b) pero para la densidad de estados del Al. El ancho del nivel de energía (Ec. (4.13)) se muestra como barras de error. La línea de trazos indica el nivel de afinidad del proyectil como función de z , referido al nivel de Fermi ($E_{Fermi} = 0$).

Los resultados, como función de la distancia ión-superficie, están mostrados en las Figuras (4.3(b)) y (4.3(c)) para las superficies de HOPG y Al respectivamente. La imagen en la evolución adiabática es la siguiente: si el nivel con su ancho resuena con estados vacíos de la superficie sólo se habilita el proceso de pérdida, mientras que en el caso de hacerlo con los estados ocupados habilita el de captura. En el caso donde el nivel con su ancho resuena en parte con estados ocupados y en parte con estados vacíos, tanto la captura como la pérdida son operativos. Podemos observar que para el Al (Fig. (4.3(c))) los procesos de captura y pérdida están equilibrados hasta distancias mayores que 3 u.a. Este hecho puede estar relacionado con los cambios de pendiente de la fracción de iones a lo largo de la trayectoria de salida como puede ser visto en la Fig. (4.3(a)). Para el grafito (Fig. (4.3(b))), los procesos de captura dominan para distancias por debajo de 3 u.a., explicando de esta manera el menor decaimiento de la fracción de iones comparado con el Al (Fig. (4.3(a))). Finalmente, para $z \geq 3$ u.a., sólo los procesos de pérdida están operativos, explicando la pronunciada caída de la fracción de iones para la superficie de HOPG.

El análisis anterior está fuertemente relacionado con la densidad de estados proyectada en el ión. El siguiente paso es ver qué ocurre cuando los efectos de la estadística de espín son apropiadamente incluidos en el cálculo. Siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo (2) [48] calculamos el valor medio adiabático de la ocupación del estado de carga negativo del hidrógeno en frente de una superficie de grafito incluyendo estos efectos. Estos cálculos se muestran en la Figura (4.4(a)) junto con los resultados obtenidos con el modelo *Spin Less*. En el recuadro de esta Figura también mostramos la densidad de estados proyectada calculada a una distancia átomo-superficie de 2.33 u.a., considerando y no los estados degenerados en espín en la fluctuación de carga $H^0 \leftrightarrow H^-$ [48]. Un pico tipo Kondo se observa a energías negativas cuando se incluyen las fluctuaciones de espín ($N = 2$). Por otro lado, en el cálculo *Spin Less* $N = 1$ la delgada resonancia que aparece cerca de la energía de Fermi está fuertemente asociada a las características y pequeños valores de la densidad de estados del HOPG alrededor del nivel de Fermi. Mientras que el pico en el caso $N = 1$ no cambia a grandes temperaturas, el pico de $N = 2$ evoluciona, para temperaturas muy grandes, a la misma estructura del cálculo no correlacionado (ver Figura (4.5)). La ocupación adiabática para $N = 2$ muestra un decaimiento más suave con la distancia a la superficie que el cálculo para $N = 1$ para el rango de distancias correspondientes a los regímenes Kondo ($z < 2.5$ u.a.) y orbital vacío ($z > 3.5$ u.a.) [1].

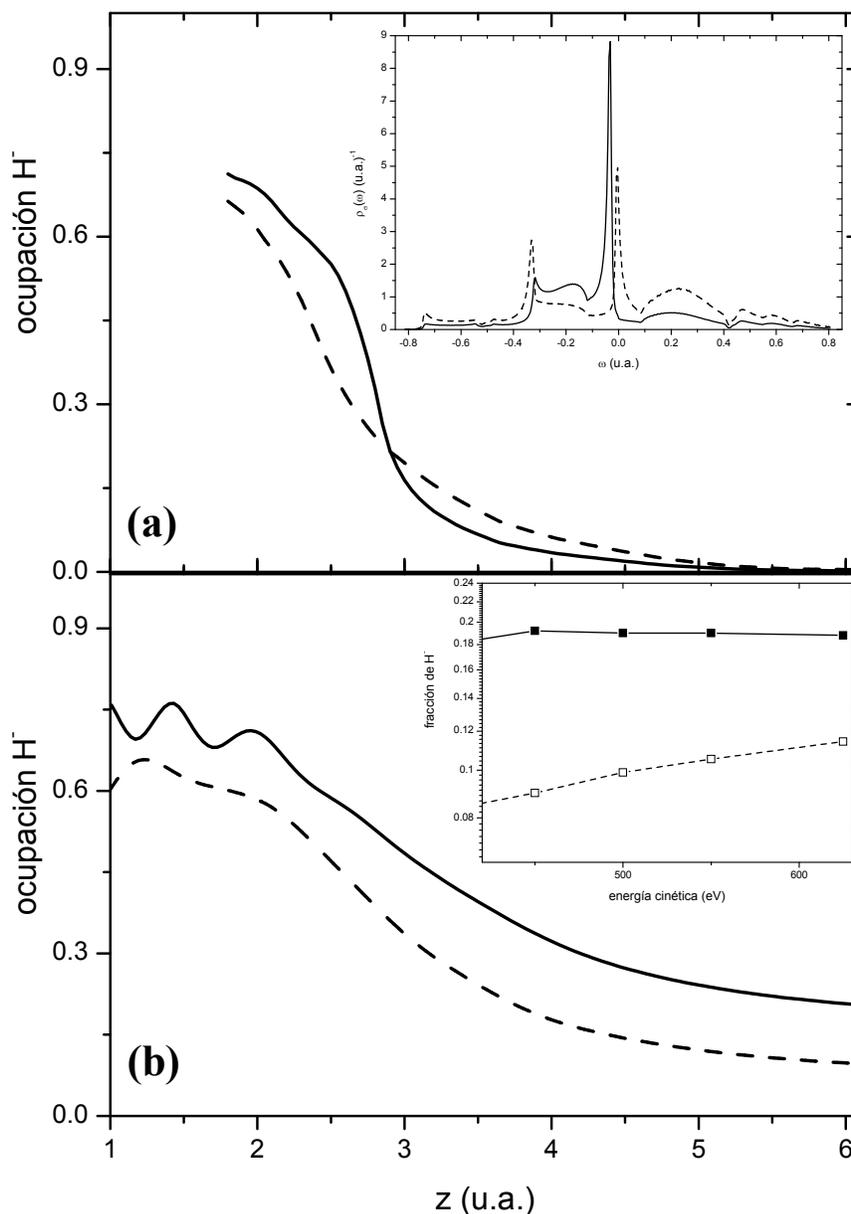


Figura 4.4: (a) Ocupación adiabática del estado de carga negativo del hidrógeno en frente de una superficie de grafito para $N = 1$ (línea de trazos) y para $N = 2$ (línea sólida). Recuadro superior : densidad de estados proyectada en el H para una distancia ión-superficie de 2.33 u.a.. (b) Evolución del estado de carga dinámico para una energía incidente de 450 eV, considerando (línea sólida) y despreciando (línea de trazos) los efectos de la fluctuación de espín. Recuadro superior : fracción de iones H⁻ como función de la energía incidente del ión en la situación “on top” para $N = 1$ (cuadrados vacíos) y $N = 2$ (cuadrados llenos).

También calculamos la evolución dinámica del estado de carga negativo [14] considerando un movimiento normal a la superficie y manteniendo sólo la interacción con el átomo dispersor. Los resultados se muestran en la Fig ((4.4)(b)) para una energía incidente del átomo de

H de 450 eV (que se asemeja al rango de energías perpendiculares de un átomo de H de 5 keV dispersado por un átomo de carbono a pequeños ángulos de salida). En una forma coherente con el cálculo adiabático, la fracción de iones decae más lentamente en el caso $N = 2$, y muestra oscilaciones para $z \leq 3$ u.a., las cuales pueden estar asociadas a la estructura observada en la LDOS alrededor de la energía de Fermi. Por último, una dependencia más débil de la fracción de iones con la energía de incidencia del átomo se observa cuando los efectos de la estadística de espín son considerados, como se muestra en el recuadro de la Fig. (4.4(b)).

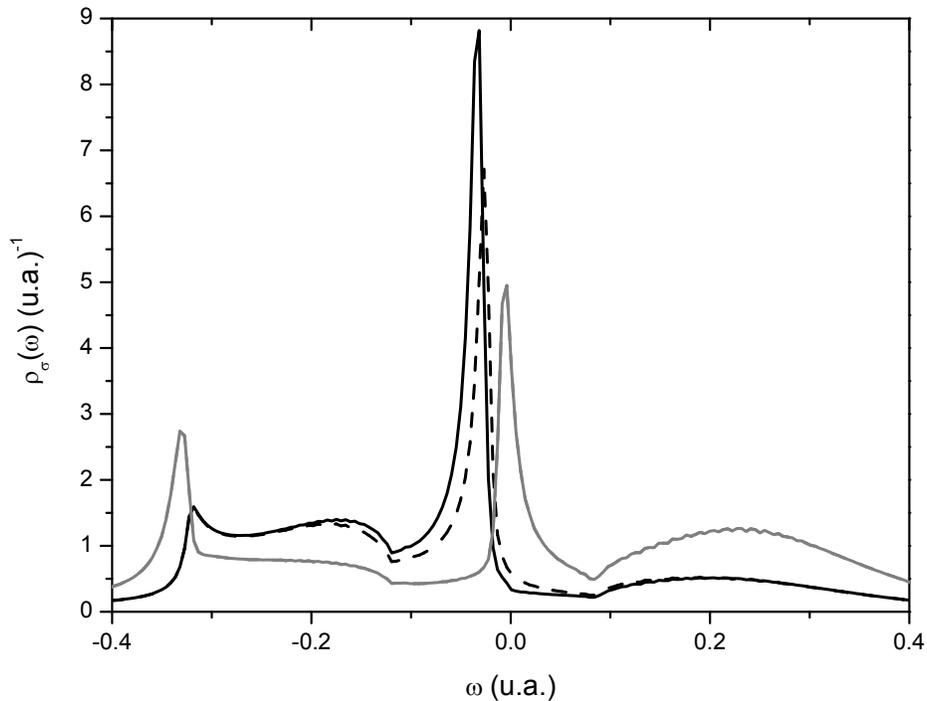


Figura 4.5: Densidad de estados proyectada en el H para una distancia ión-superficie de 2.33 u.a. considerando y no la fluctuación de espín. Las líneas negra y gris corresponden los cálculos con $N = 2$ y $N = 1$ respectivamente ($T = 0^\circ K$ línea sólida y $T = 15000^\circ K$ línea de trazos).

En este punto nos gustaría señalar, como una conclusión importante de este cálculo, que el efecto de la estadística de espín podría explicar la dependencia suave de los resultados experimentales con la componente normal de la energía cinética del proyectil en comparación con el cálculo *Spin Less*. La buena descripción de los resultados experimentales por el modelo *Spin Less* para grandes velocidades normales puede estar asociada a las similitudes en las densidades de estado del átomo proyectil al nivel de Fermi calculadas considerando y no la fluctuación de espín (ver recuadro de la Figura (4.4(a))).

4.3. Fracción de Neutros en Colisiones de Li^+ con una Superficie de HOPG

4.3.1. Detalles Experimentales

Se procedió de la misma forma que en el caso del H como proyectil [47], midiéndose la fracción de iones total en función del ángulo de salida y de la energía incidente.

4.3.2. Consideraciones Teóricas

Consideramos en este caso un mecanismo resonante de neutralización al estado fundamental, asociado a la fluctuación de carga $\text{Li}^+ (1s^2) \leftrightarrow \text{Li}^0 (1s^2 2s)$ y a la fluctuación de espín total $S = 0 \leftrightarrow S = 1/2$. Los estados del Li involucrados en esta fluctuación de carga (espín) son:

$$\text{Li}^+ \rightarrow |0\rangle ; \text{Li}^0 \rightarrow |\sigma\rangle \text{ con } \sigma = 1/2, -1/2$$

La energía del átomo y los términos de acoplamiento se obtuvieron con el modelo de enlaces de a pares explicado en el Capítulo (2) (Ec. (2.50)). Los cálculos se realizaron utilizando la base atómica para el C y Li provista por Huzinaga *et. al.* [63, 77], incluyendo las funciones de polarización p en el caso del Li. Para una superficie de HOPG, $z_0 = 3.16$ u.a., y el valor $z_A = 8$ u.a. es escogido para empalmar el cálculo Hartree-Fock de $\tilde{\epsilon}_a(z)$ con el comportamiento correcto dado por el potencial imagen para grandes distancias. Con respecto a los efectos dinámicos, consideramos sólo la energía cinética extra del electrón debido al movimiento del ión.

La energía del nivel corresponde a la energía de ionización del Li, dada por $\epsilon_a = E_{tot} [\text{Li} (1s^2 2s)] - E_{tot} [\text{Li} (1s^2)]$, dónde el cálculo de las energías totales del sistema Li/HOPG se realiza en la aproximación de cargas congeladas.

Una vez obtenida la ocupación del estado fundamental del Li en función del tiempo a partir de la ecuación (4.9), la fracción de neutro se calcula como:

$$P_{\text{res}}^0(t) = N \langle \hat{n}_{a\sigma}(t) \rangle$$

La condición inicial es en este caso $\langle \hat{n}_{a\sigma}(-\infty) \rangle = 0$.

4.3.3. Resultados

En la Figura (4.6) mostramos la fracción de neutros experimental [47] para diferentes ángulos de salida y energías incidentes. Un aumento global con las energías y con los ángulos de salida se puede observar en estas curvas. Es importante señalar que las magnitudes de

las fracciones de neutros medidas son grandes con respecto a lo esperado en el caso de un ión cuyo nivel de energía corrido sólo por el potencial imagen se encuentra sobre el nivel de Fermi de la superficie.

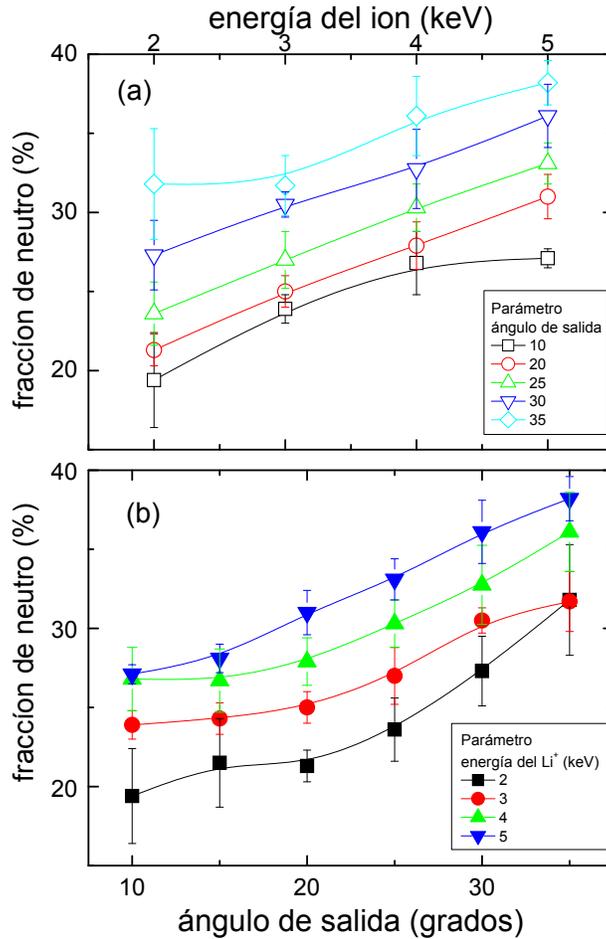


Figura 4.6: Fracción de neutros experimental [47] como: (a) función de la energía incidente (ángulo de salida como parámetro); (b) función del ángulo de salida (energía incidente del Li^+ como parámetro).

Esta no es la primera vez que se reporta una gran neutralización para el Li^+ . Recientemente, Esaulov *et. al.* midieron fracciones de neutros de hasta un 70 % para colisiones de Li sobre Cu y Ag y para bajas energías de entrada (de 300 eV a 2 keV), y para grandes ángulos de dispersión (114°). Sus resultados experimentales fueron obtenidos para un ángulo de salida de 90° . Encontraron una tendencia general de aumento de las fracciones de neutros para altas y bajas energías de entrada, y también marcadas diferencias entre las superficies de Cu(001) y Cu(111) que no puede ser descripto satisfactoriamente utilizando el modelo de *jellium* para la superficie [88, 87, 102].

Grandes fracciones de neutro también fueron reportadas por otros autores para colisiones

de baja energía en Li/Cu(001) [85, 103]. En este caso los experimentos fueron realizados utilizando iones de bajas energías (desde 5 a 1600 eV), y una geometría de dispersión donde los ángulos de entrada y salida son iguales a 45° . Se encontró que la fracción de neutro tiende a crecer monótonamente a medida que aumenta la velocidad perpendicular (valores de energías perpendicular entre 4 y 300 eV). Marston *et. al.* presentaron una propuesta teórica interesante para describir las correlaciones electrónicas dentro de una descripción Anderson-Newns. Los autores utilizaron una expansión $1/N$ sistemática para tener en cuenta la degeneración de espín, y fueron más allá incluyendo los niveles de estados excitados y afinidad en el cálculo.

Sin embargo, al comparar con los experimentos, las probabilidades de neutralización calculadas con este formalismo dieron peores resultados que las calculadas con el formalismo no interactuante (*Spin Less*). Los autores comentan que una de las razones de la diferencia entre ambos modelos es la falta de las correlaciones intra-atómica en su cálculo de neutralización al estado fundamental del Li. Los autores concluyen que es muy importante incluir correctamente el rol del espín junto con todos los posibles canales: neutro, excitados y negativo.

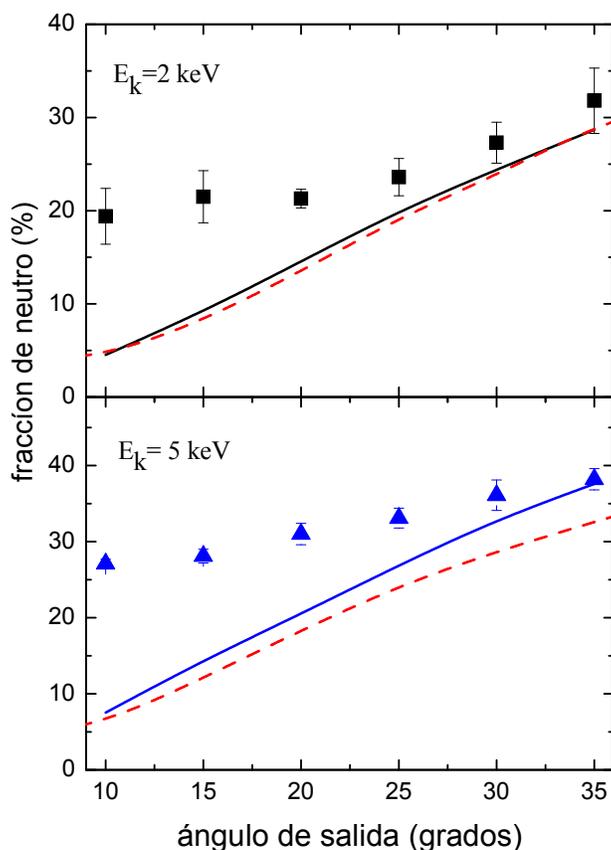


Figura 4.7: Probabilidad de neutralización del Li^+ como función del ángulo de salida. Datos experimentales: 2 keV (cuadrados llenos) y 5 keV (triángulos llenos). Fracción de neutro teórica: línea de trazos corresponde al cálculo *Spin Less* y la línea sólida al cálculo que incluye los efectos de correlación.

En la Figura (4.7) comparamos las fracciones de neutro experimental con las probabilidades de neutralización teórica en función del ángulo de salida para el Li^+ colisionando con una superficie de HOPG con energías de entrada de 2 y 5 keV. Se muestran tanto los cálculos que tienen en cuenta la fluctuación de espín como los resultados obtenidos con la aproximación *Spin Less* para comparar. Se observa que los efectos de correlación logran un mejor acuerdo con el experimento a velocidades normales grandes. Aunque un buen acuerdo se observa para los grandes ángulos de salida, es evidente la separación entre experimento y teoría para pequeños ángulos de salida. Este resultado nos lleva a pensar que, si bien el mecanismo resonante puede describir satisfactoriamente los datos experimentales para grandes ángulos de salida, otro mecanismo podría estar interviniendo más eficientemente para pequeños valores de la velocidad normal, es decir, pequeños ángulos de salida.

4.3.4. Discusión de resultados

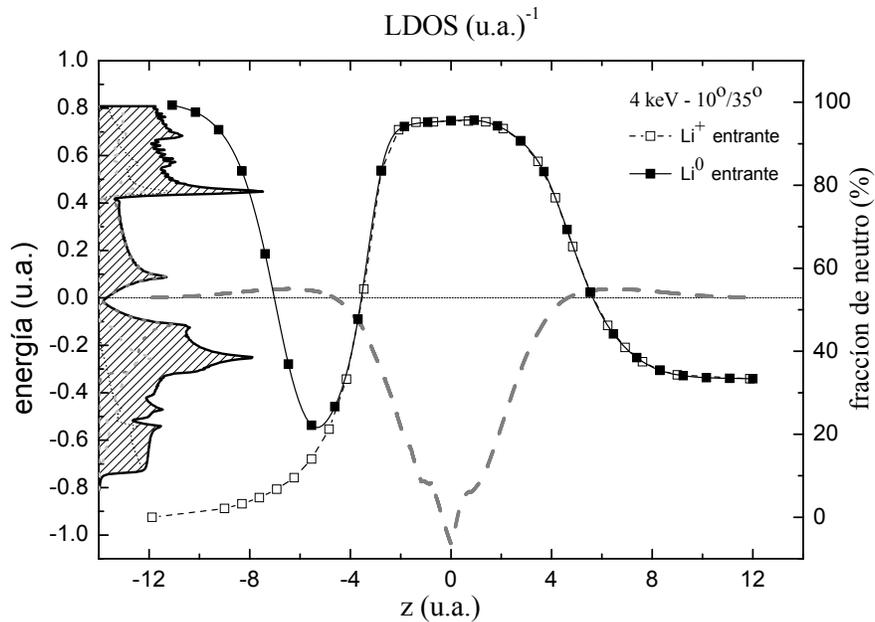


Figura 4.8: Dependencia de la fracción de neutro con la distancia normal a la superficie calculada a lo largo de la trayectoria para $\alpha/\beta = 10^\circ/35^\circ$. Ambas curvas corresponden a una energía de incidencia de 4 keV para el Li^+ (cuadrados vacíos) y Li^0 (cuadrados llenos). La región rayada corresponde a las densidades de estados local y total del HOPG. La línea de trazos indica la energía de ionización del proyectil como función de z y referida al nivel de Fermi $E_{Fermi} = 0$.

Nuestro modelo nos permite entender la razón física de la inesperada gran probabilidad de neutralización para un ión cuyo nivel de energía para distancias grandes está tan cerca del nivel de Fermi del sustrato.

En la Figura (4.8) mostramos la probabilidad de neutralización del Li como función de la distancia perpendicular ión-superficie (z) medida con respecto al correspondiente punto

de retorno, para un ángulo de salida de 35° y una energía de entrada de 4 keV. También se muestran en esta Figura la densidad de estados del HOPG y la evolución del nivel de ionización del Li a lo largo de la trayectoria. La trayectoria de entrada viene dada por las distancias negativas. La asimetría en la evolución del nivel proviene de las diferentes trayectorias de entrada y salida. En esta Figura podemos observar un resultado interesante: una creciente probabilidad de neutralización a lo largo de la trayectoria de entrada asociada a la notable disminución en energía del nivel de ionización a distancias próximas a la superficie. Los iones de Li están casi completamente neutralizados cerca de la superficie, es decir, a lo largo de la región donde el nivel de ionización alcanza su valor mínimo. En la trayectoria de salida un valor asintótico menor ($\sim 30\%$) es alcanzado como consecuencia de la variación del nivel del Li y de los parámetros de acoplamiento. Por lo tanto, podríamos decir que en nuestro modelo la ocupación final del estado fundamental del Li se define completamente a lo largo de la trayectoria de salida. Con el fin de probar esto, calculamos también la fracción de neutro para una condición inicial de Li^0 . La Figura (4.8) muestra una marcada coincidencia en las fracciones de neutro en la trayectoria de salida para proyectiles con estados de carga inicial Li^0 o Li^+ , lo cual apoya nuestra suposición de una completa pérdida de memoria del estado de carga inicial en la trayectoria de entrada.

El cálculo adiabático de la interacción átomo superficie nos permite entender los procesos de pérdida y captura observados en la evolución dinámica de la Figura (4.8). La densidad de estados proyectada en el átomo de Li interactuando adiabáticamente con la superficie de HOPG, calculada incluyendo los efectos de fluctuación de espín, se compara en la Figura (4.9(a)) con el cálculo en aproximación *Spin Less* para una distancia átomo-superficie de $z = 3.5$ u.a.. En ambos casos se observa una resonancia pronunciada en la energía del Li $2s$ corrida por la interacción. En la Figura (4.9(b)) mostramos la ocupación del estado $2s$ del Li en función de la distancia perpendicular a la superficie obtenida con ambos cálculos. Las diferencias a ángulos de salida grandes en las fracciones de neutro observadas en el cálculo dinámico considerando y no la fluctuación de espín (Fig. (4.8)) se pueden explicar en base a las diferencias observadas en el cálculo adiabático de las ocupaciones, si tenemos en cuenta que el proyectil guardará memoria de la región cercana a la superficie mientras más grande sea su velocidad de salida. A velocidades perpendiculares bajas la correspondencia con el cálculo dinámico de las fracciones de neutro teniendo y no en cuenta la fluctuación de espín ya no es tan clara. Pero sí podemos inferir que ambos cálculos tienden a dar el mismo resultado en el límite de bajas energías perpendiculares del proyectil.

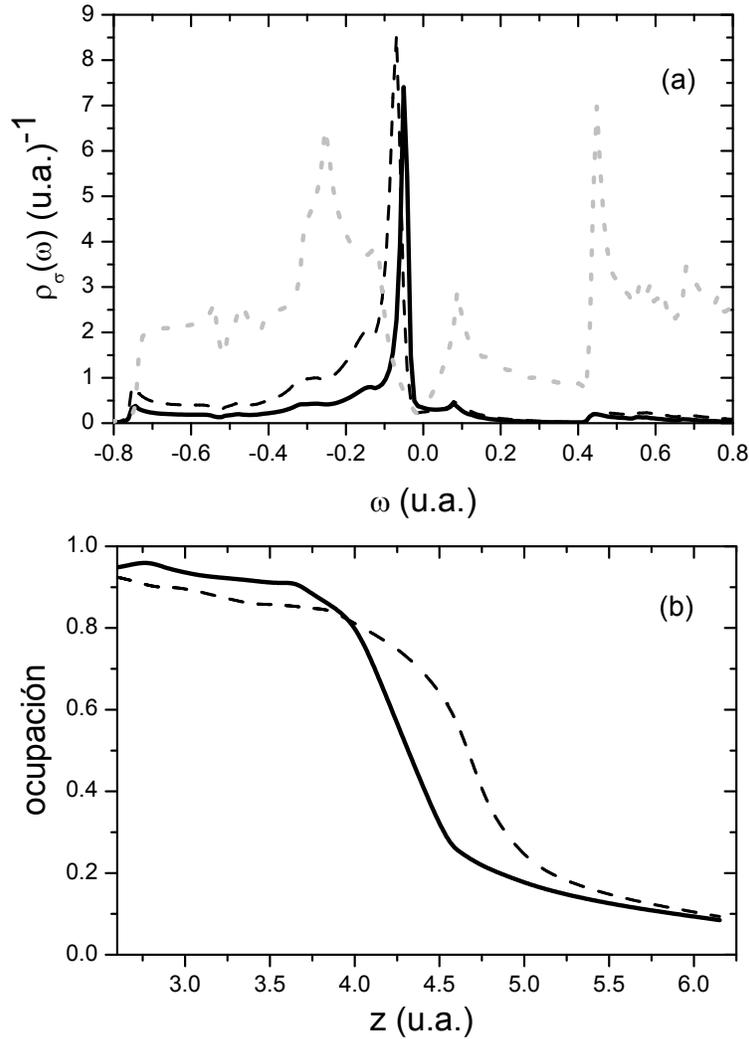


Figura 4.9: (a) Densidad de estados en el átomo de Li para una distancia átomo-superficie de $z = 3.5$ u.a. calculada con la aproximación *Spin Less* y con nuestro modelo que incluye la fluctuación de espín (línea de trazos y sólida respectivamente). La línea de puntos corresponde a la densidad local y total de HOPG. (b) Ocupación del nivel de ionización del Li como función de la distancia a la superficie para ambos cálculos.

El ancho del nivel de energía debido a la interacción (Ec. (4.13)) nos permite inferir que proceso (de pérdida o captura) determina el intercambio de carga a diferentes distancias de la superficie. En la Figura (4.10) se muestra el nivel corrido (Ec. (4.12)) y su ancho (como barras de error) como función de la distancia perpendicular a la superficie. Podemos observar que para distancias menores que 4 u.a. sólo son posibles los procesos de captura, mientras que para distancias más grandes los procesos de pérdida predominan. El ancho del nivel es prácticamente cero alrededor del nivel de Fermi debido al carácter semi-metálico de la superficie de HOPG. Para velocidades perpendiculares grandes la carga se define significativamente cerca de la superficie, donde los procesos de captura dominan (ver Figura (4.10)).

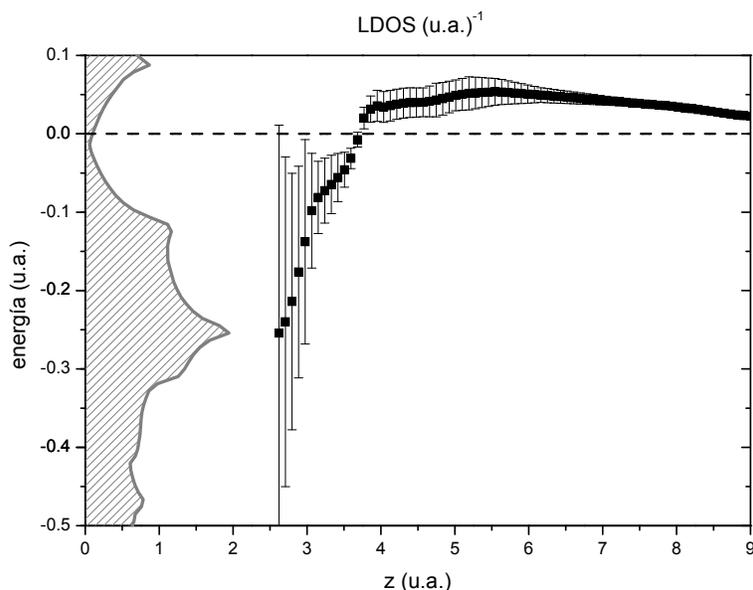


Figura 4.10: Nivel de energía corrido (Ec. (4.12)) (cuadrados negros) y su ancho (Ec. (4.13)) (barras de error) como función de la distancia perpendicular a la superficie. El área sombreada corresponde a la LDOS del HOPG.

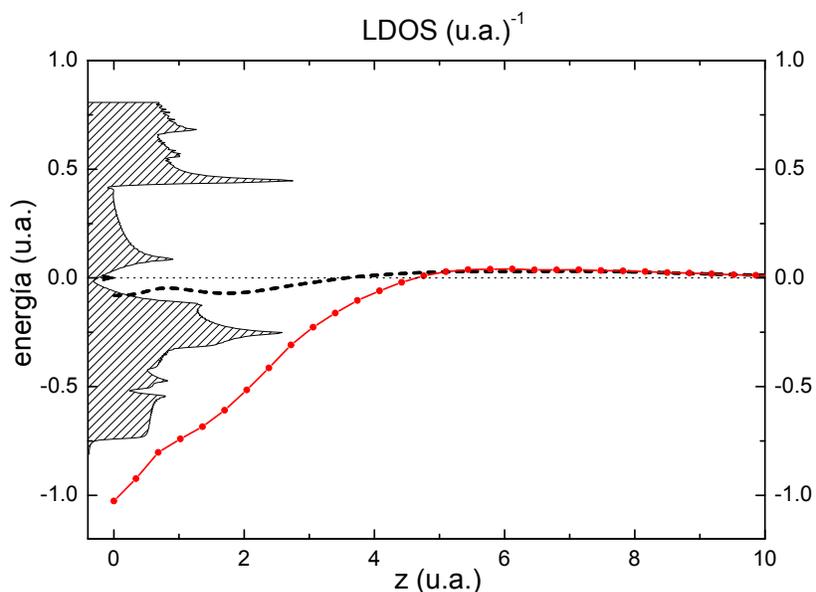


Figura 4.11: Evolución del nivel de ionización a lo largo de la trayectoria del ión para $\alpha/\beta = 35^\circ/10^\circ$ cuando la interacción con sólo un átomo de la superficie es considerado (línea de trazos); y cuando se considera la interacción con muchas átomos de la superficies (círculos llenos). El área rayada corresponde a la densidad de estados local y total del HOPG.

Debido a que la disminución en energía del nivel de ionización del Li es el responsable de las principales características de los procesos de intercambio de carga, su origen merece un

poco mas de atención. Dicha disminución cerca de la superficie es debido a la interacción del proyectil con varios átomos del sólido, originado en la extensión del estado atómico del Li, y la distribución espacial compacta de los átomos del grafito. La variación del nivel dado por la Ec. (2.49) del capítulo (2) está determinada por un detallado balance entre términos atractivos y repulsivos como $\left(-\sum_{\vec{R}_S} V_{2s,2s}^{Z_S,\vec{R}_S}\right)$ y $\left(\sum_{i,\vec{R}_S} \left(2\tilde{J}_{2s,i\vec{R}_S} - \tilde{J}_{2s,i\vec{R}_S}^X\right) \langle n_i \rangle - \sum_{i,\vec{R}_S} S_{2s,i\vec{R}_S} V_{2s,i\vec{R}_S}^{\text{dim}}\right)$, respectivamente.

En la Figura (4.11) mostramos la evolución del nivel de ionización del Li (línea de puntos) a lo largo de la trayectoria correspondiente a un ángulo de salida 10° respecto al plano de la superficie, y la evolución del mismo nivel cuando se considera sólo la interacción con el átomo dispersor de la superficie (línea de trazos) posicionado en $\vec{R}_S = (0,0,0)$. La comparación de ambas evoluciones muestra la importancia de la interacción con todos los átomos de la superficie que el proyectil es capaz de “ver” a lo largo de su trayectoria.

En lo que sigue analizaremos las discrepancias entre los resultados experimentales y teóricos. Como hemos visto, los mecanismos resonantes describen satisfactoriamente los resultados experimentales para grandes ángulos de salida, pero parece ser que otros mecanismos no contemplados en nuestro cálculo se tornan operativos para velocidades normales pequeñas (pequeños ángulos de salida). La variación del nivel de energía del Li mostrado en la Figura (4.11), nos permite concluir que para pequeñas distancias ión-superficie ($z < 3$ u.a.), no solamente es posible la neutralización resonante (NR) al estado fundamental del Li, sino que también el canal de neutralización Auger ² (NA) podría estar habilitado. Si este fuera el caso, podría esperarse efectos de interferencias entre los mecanismos resonantes y Auger [107] a lo largo de la evolución temporal. En este caso, una correcta estimación de las probabilidades de neutralización requiere un tratamiento cuántico simultáneo de NA y NR, lo cual escapa de los alcances de este trabajo. La contribución NA puede ser groseramente estimada utilizando un cálculo semi-clásico y considerando ambos mecanismos (NA y NR) como independientes. Así la fracción total de iones se calcula como:

$$P^+ = P_{\text{Auger}}^+ \times P_{\text{Res}}^+ = e^{-v_0(1/v_{\text{perp}}^{\text{in}}+1/v_{\text{perp}}^{\text{out}})} \times P_{\text{Res}}^+$$

donde $v_{\text{perp}}^{\text{in/out}}$ es la componente normal de la velocidad de entrada/salida a la superficie, y $v_0 = 0.0015$ u.a. provee el mejor fiteo. La probabilidad de neutralización $(1 - P^+)$ obtenida de esta manera muestra un mejor acuerdo con la tendencia experimental según se observa en la Figura (4.12) para iones de Li de 2 keV.

²El proceso de neutralización Auger [104, 105, 106] involucra dos electrones de la banda de valencia, uno que decae neutralizando al ión liberando una energía que es transferida al segundo electrón de la banda que es emitido. Para que dicho electrón pueda ser medido como electrón Auger es necesario como mínimo que el potencial de ionización del átomo sea igual a dos veces la función trabajo del sólido.

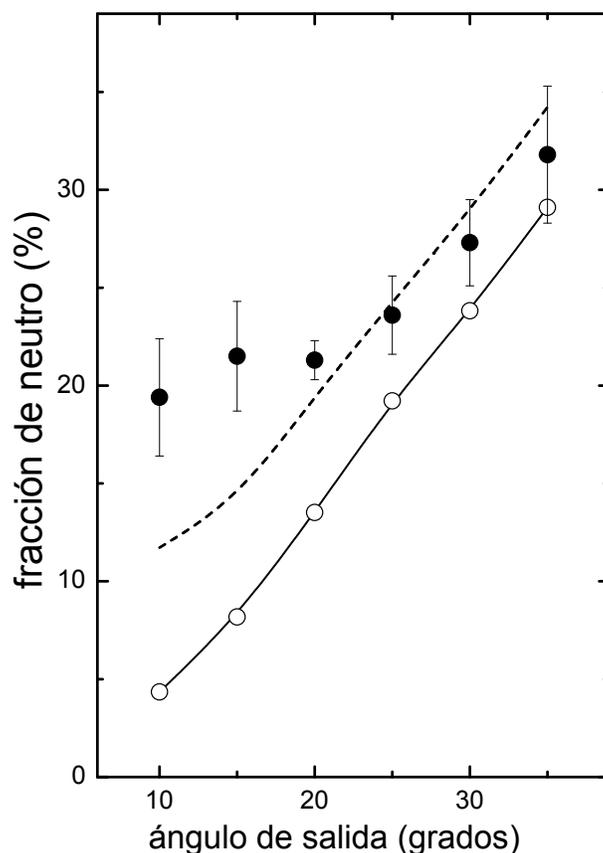


Figura 4.12: Fracción de neutro como función del ángulo de salida para Li^+ incidente de 2 keV. Círculos llenos corresponden a los resultados experimentales; círculos vacíos a los resultados teóricos incluyendo solamente la neutralización resonante (NR); y la línea de trazos corresponde a la fracción de neutro calculada cuando se añade a NR una estimación de la contribución de la neutralización Auger (ver texto).

Hay incluso otro posible canal de neutralización que podría explicar las diferencias restantes entre los resultados teóricos y experimentales observados para pequeños ángulos de salida. Átomos excitados neutros de Li han sido observados vía transición óptica $2p \rightarrow 2s$ en colisiones de $\text{Li}^+/\text{Cu}(001)$ [85], esto sugiere que la neutralización al estado excitado $1s^2 2p$ debería tenerse también en cuenta. Utilizando el modelo de enlaces de a pares explicado en el Cap. (2), se puede calcular la dependencia de la energía de este estado excitado con la distancia a la superficie. Este resultado se muestra en la Fig. (4.13), donde se puede observar que es posible la neutralización al estado excitado $1s^2 2p$ del Li, dada las regiones de distancia donde dicho nivel resuena con la banda de valencia del HOPG.

De acuerdo con el corrimiento del nivel de energía excitado, se puede esperar fuertes efectos de correlación electrónica que regulen las ocupaciones de los estados fundamental y excitado a lo largo de la evolución dinámica del sistema. El carácter más extendido del orbital $\text{Li} - 2p$ se pone en evidencia cuando se comparan los términos de acoplamiento mostrado en el recuadro

de la Fig. (4.13); por lo tanto, la ocupación del estado excitado va a tener lugar primero a lo largo de la trayectoria de entrada del ión y podrían ocurrir interferencias entre las poblaciones del estado excitado y fundamental. Por otro lado, de acuerdo al corrimiento en energía del nivel de afinidad, $\varepsilon_{af} = E_{tot} [\text{Li}(1s^2 2s^2)] - E_{tot} [\text{Li}(1s^2 2s)]$, que también está incluido en la Figura (4.13), la formación de Li^- a partir de Li^0 no debe despreciarse como un canal intermediario que contribuye a la fracción de neutro final ($\text{Li}^0 \rightarrow \text{Li}^- \rightarrow \text{Li}^0$).

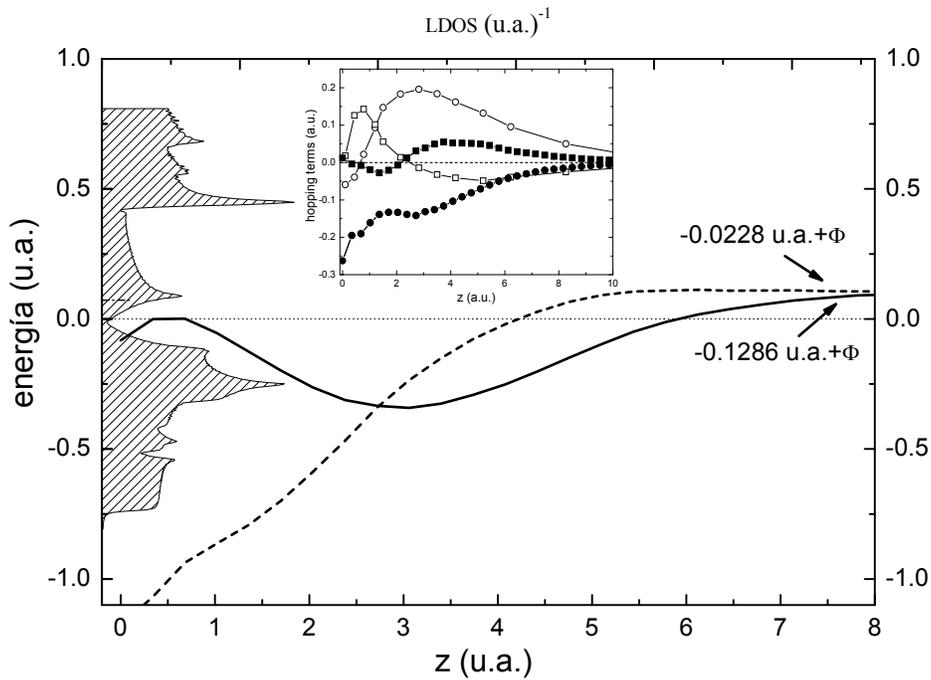


Figura 4.13: Evolución de los niveles de energías de afinidad (línea de trazos) y excitado $\text{Li}-1s^2 2p$ (línea sólida) a lo largo de la trayectoria del ión para $\alpha/\beta = 35^\circ/10^\circ$ (se indican los correspondientes valores asintóticos, $\Phi = 4.67$ eV es la función trabajo del HOPG). El área rayada corresponde a la densidad de estados local y total del HOPG. En el recuadro se muestran los términos de acoplamiento: $\text{Li}(2s) - \text{C}(2s)$ (círculos llenos); $\text{Li}(2s) - \text{C}(2p_z)$ (cuadrados llenos); $\text{Li}(2p_z) - \text{C}(2s)$ (círculos vacíos); $\text{Li}(2p_z) - \text{C}(2p_z)$ (cuadrados vacíos).

Otro punto importante a tener en cuenta son los efectos de la velocidad paralela asociados a una transformación Galileana de sistemas de referencia, y que solo fueron considerados parcialmente en este cálculo. Sin embargo, tendencias similares fueron encontradas en el comportamiento de la fracción de neutro en el caso de $\text{Li}/\text{Cu}(111)$ para el mismo rango de velocidades [102], donde no se esperan los efectos de velocidad paralela puesto que en ese caso sólo se consideraron trayectorias de salida normales a la superficie.

4.4. Neutralización de iones Li^+ dispersados por Superficies de $\text{Cu}(100)$ y $\text{Cu}(111)$

4.4.1. Detalles Experimentales

Las mediciones de la Ref. [87, 88] fueron realizadas utilizando un ángulo de dispersión δ de 114° y un ángulo de salida normal a la superficie ($\beta = 90^\circ$), lo significa un ángulo incidente de $\alpha = 24^\circ$ medido respecto del plano de la superficie. En este caso se midió la fracción de neutros en función de la energía de salida en un rango de valores comprendidos entre 200 eV y 1600 eV.

4.4.2. Consideraciones Teóricas

Al igual que en la sección anterior, aquí sólo consideraremos la neutralización al estado fundamental del Li.

Nuevamente usamos el modelo de enlaces de a pares [59] para describir la interacción átomo-superficie y de esta manera obtener los parámetros del Hamiltoniano como se explicó en el capítulo (2).

El nivel de energía de ionización del Li es calculado a partir de las ecuaciones (2.49) y (2.50) utilizando una descripción del sistema interactuante Li-Cu, que incluye todos los electrones tratados en aproximación de campo medio y usando las bases atómicas de Huzinaga [63, 77]. En ambos átomos (Li y Cu), fueron incluidas funciones de polarización- p . La posición z_0 del plano imagen fue elegida como la mitad del espaciamiento entre capas, 1.71 u.a. y 1.97 u.a. para las superficies de $\text{Cu}(100)$ y $\text{Cu}(111)$ respectivamente [108], y la unión entre los comportamiento de las interacciones de corto y largo alcance fue hecho a $z_A = 8$ u.a. [59, 64]. La densidad de estados local y parcial para ambas superficies de Cu fueron calculadas con el código FIREBALL [109, 110].

Los elementos de la matriz densidad definidos por la ecuación (2.52) pueden ser escritos discriminando las componentes paralela $\vec{k}_{//}$ y perpendicular k_z del vector de onda de la superficie $\vec{k} = (\vec{k}_{//}, k_z)$, como:

$$\rho_{i\vec{R}_S, j\vec{R}_{S'}}^\sigma(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}_{//}, k_z} \left(C_{i, \vec{R}_S}^{\vec{k}_{//}, \sigma}(k_z) \right)^* C_{j, \vec{R}_{S'}}^{\vec{k}_{//}, \sigma}(k_z) \exp \left[-i\vec{k}_{//} \left(\vec{R}_S - \vec{R}_{S'} \right) \right] \delta \left(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}_{//}, k_z, \sigma} \right)$$

Con esto, la contribución al ancho Γ (Ec. (4.13)) de los términos diagonales y no diagonales en sitio de la matriz densidad pueden ser separados, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma}{2\pi} = & \sum_{i,j,\vec{R}_S} V_{i,\vec{R}_S,a}^{\sigma*}(\vec{R}) V_{j,\vec{R}_S,a}^{\sigma}(\vec{R}) \rho_{i,j,\vec{R}_S}^{\sigma}(\tilde{\varepsilon}_a) [1 + f_{\leftarrow}(\tilde{\varepsilon}_a)] + \\ & + \sum_{i,j,\vec{R}_S \neq \vec{R}_{S'}} V_{i,\vec{R}_S,a}^{\sigma*}(\vec{R}) V_{j,\vec{R}_{S'},a}^{\sigma}(\vec{R}) \rho_{i,\vec{R}_S,j\vec{R}_{S'}}^{\sigma}(\tilde{\varepsilon}_a) [1 + f(\tilde{\varepsilon}_a)] \end{aligned} \quad (4.15)$$

La contribución más importante se supone que proviene del primer término, el cual solo involucra la densidad de estados local y parcial (LDOS) de la superficie:

$$\rho_{i,j,\vec{R}_S}^{\sigma}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}_{//},k_z} \left(C_{i,\vec{R}_S}^{\vec{k}_{//},\sigma}(k_z) \right)^* C_{j,\vec{R}_S}^{\vec{k}_{//},\sigma}(k_z) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}_{//},k_z,\sigma})$$

El segundo término en la ecuación (4.15), $\vec{R}_S \neq \vec{R}_{S'}$, tiene en cuenta las peculiaridades de la estructura de banda de la superficie, como por ejemplo la existencia de gaps a lo largo de ciertas direcciones.

En este caso, al igual que en la sección anterior, las autoenergías para el proceso dinámico, así como el corrimiento y ensanchamiento del nivel, se calculan considerando sólo los términos diagonales en sitio de la matriz densidad, o sea la densidad local y parcial de estados $\rho_{i,j,\vec{R}_S}^{\sigma}(\varepsilon)$. De esta manera, las características extendidas de la superficie incorporadas en nuestro cálculo son aquellas contempladas por la LDOS de ambas superficies de Cu. Se espera que esto sea una buena aproximación para grandes ángulos de colisión y no muy pequeñas energías incidentes, puesto que en tal caso, el tiempo que pasa el proyectil cerca de la superficie es muy corto como para capturar los detalles de la estructura electrónica a lo largo de una dirección paralela a la superficie.

4.4.3. Resultados y discusión

En las Figuras (4.14(a)) y (4.14(b)) mostramos el nivel de energía como función de la distancia perpendicular a la superficie z para el átomo de Li enfrente del $\text{Cu}(100)$ y $\text{Cu}(111)$ respectivamente (el cero de energía corresponde al nivel de Fermi en cada caso). En estas Figuras también se puede observar la densidad de estados local proyectada en uno de los átomos de la superficie, calculada como:

$$\rho_{\vec{R}_S}^{\sigma}(\varepsilon) = \sum_{i,j=3d,4s,4p} \sum_{\vec{k}_{//},k_z} \left(C_{i,\vec{R}_S}^{\vec{k}_{//},\sigma}(k_z) \right)^* C_{j,\vec{R}_S}^{\vec{k}_{//},\sigma}(k_z) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}_{//},k_z,\sigma})$$

En ambas superficies de Cu los orbitales-3d contribuyen fuertemente al pico presente en la LDOS, siendo esta estructura más cercana al nivel de Fermi en el caso de Cu (100). Los estados de valencia 4s y 4p contribuyen principalmente a la banda de conducción.

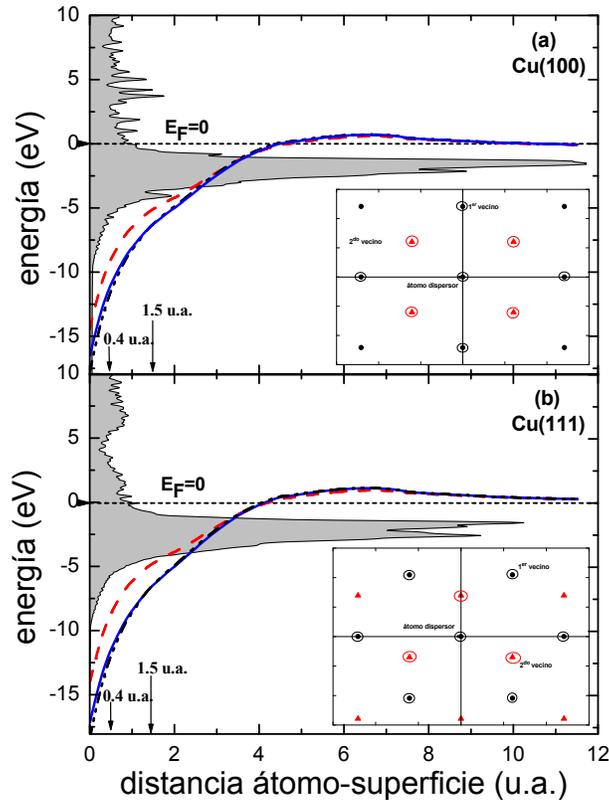


Figura 4.14: Dependencia en distancia del nivel de energía de ionización del Li. (a) Cu(100): cuando se considera sólo la interacción con el átomo dispersor (línea de trazos); incluyendo los primeros vecinos (línea sólida); incluyendo los primeros y segundos vecinos (línea de trazo y punto). (b) Cu(111): lo mismo que para la superficie de Cu(100). El área sombreada corresponde a las LDOS de las superficies de Cu. En el recuadro se muestra el átomo dispersor como así también los primeros y segundos vecinos, los círculos llenos corresponden a átomos en el primer plano de la superficie y los triángulos llenos a los del segundo.

La dependencia en distancia del nivel de ionización del Li fue calculada asumiendo la interacción con: (i) sólo el átomo dispersor de la superficie $\vec{R}_S = (0, 0, 0)$; (ii) el átomo dispersor y sus primeros vecinos; y (iii) el átomo dispersor y sus primeros y segundos vecinos. Podemos observar que no hay importantes cambios cuando se agregan los segundos vecinos, y que la disminución en energía cercana a la superficie se vuelve más pronunciada cuando se incluyen todos los átomos de la superficie que son capaces de interactuar con el átomo proyectil. Un efecto opuesto, pero menos marcado, se observa para grandes distancias. El potencial imagen es prácticamente el único responsable del corrimiento de nivel de ionización del Li (5.39 eV) a distancias mayores que 9 u.a.. Se puede observar en la Fig. (4.14) que en la región asintótica de distancias a la superficie, el nivel de ionización cruza debajo del nivel de Fermi a una distancia alrededor de 10 u.a. en el caso de la superficie de Cu(100) con menor función trabajo ($\phi = 4.6$ eV), mientras que en el caso de Cu(111) ($\phi = 4.95$ eV), está por encima del nivel de Fermi hasta distancias de alrededor 12 u.a.. La interacción es

operativa hasta distancias alrededor de 10 u.a. de acuerdo con la dependencia en distancia de las integrales de acoplamiento.

Es posible inferir sobre la probabilidad de neutralización resonante analizando la posición del nivel de energía en comparación con la densidad de estados ocupada y vacía de la superficie. En la trayectoria de entrada el ión Li^+ será eficientemente neutralizado debido a la pronunciada bajada de su nivel de energía cercana al punto de retorno, cuyo valor mínimo (0.4 u.a.) y máximo (1.5 u.a.) de acuerdo al rango de energías analizado se indican en la Figura (4.14). A lo largo de la trayectoria de salida el proceso de pérdida de electrones es más probable en el caso del $\text{Cu}(111)$ puesto que el nivel de energía cruza por encima del nivel de Fermi a más pequeñas distancias de la superficie y se separa más del mismo que en el caso del $\text{Cu}(100)$. Pero debido a que la posición del nivel de energía del átomo está por encima del nivel de Fermi para grandes distancias aún operativas, se espera un decaimiento de la probabilidad de supervivencia como neutro para bajas energías de incidencia en ambos casos.

Existen predicciones teóricas y experimentales de que el corrimiento del nivel de energía de un átomo en frente de superficies metálicas puede ser substancialmente modificado respecto de los corrimientos usuales producidos por sólo el potencial imagen [47, 51, 111, 112, 113]. Se encuentra que a distancias cercanas a la superficie las interacciones químicas de corto alcance con los átomos vecinos de la superficie se vuelven importantes y llevan a grandes corrimientos del nivel de energía, y que la neutralización en superficies metálicas con grandes funciones trabajo, ocurre a separaciones ión-superficie mucho más cortas, típicamente 2-3 u.a., que los inferidos en mediciones anteriores [112].

Incluir todos los átomos de la superficie de Cu que son capaces de interactuar con el átomo proyectil, de acuerdo con la geometría experimental de la dispersión, se vuelve una tarea difícil debido a la complejidad del sistema Li-Cu . Cálculos preliminares considerando sólo el átomo dispersor de la superficie conducen al mismo resultado en el caso de la geometría de dispersión experimental ($\alpha = 24^\circ$ y $\beta = 90^\circ$), y en el caso de una trayectoria normal $\alpha = \beta = 90^\circ$ pero con velocidades de entrada y salida fijadas en los valores de las componentes perpendiculares acordes a la geometría experimental. Estos resultados sugieren que el proceso de intercambio de carga está definido fundamentalmente a lo largo de la trayectoria de salida. Por otro lado, diferencias menores fueron encontradas en el cálculo de las probabilidades de neutralización considerando ya sea átomos neutros o iones colisionando con la superficie, confirmando de esta manera la pérdida de memoria a lo largo de la trayectoria de entrada.

Nuestros resultados fueron entonces obtenidos considerando una trayectoria perpendicular a la superficie con la correspondiente componente normal de la energía de incidencia $E_{in} = E_k \sin^2 24^\circ$ y una energía de salida $E_{out} = 0.7 E_k$, siendo E_k la energía cinética incidente del ión y 0.7 el factor de pérdida energético para el sistema Li-Cu a un ángulo de dispersión de 114° . La distancia de máximo acercamiento para diferentes energías incidentes se calcula consistentemente con el modelo de colisión binaria a partir de la energía de interacción del sistema dimérico Li-Cu .

Teniendo en cuenta la convergencia con los átomos vecinos encontrado en el caso del

cálculo del nivel de energía del Li (Fig. (4.14)), se consideran sólo el átomo dispersor de Cu y sus primeros vecinos en la descripción de los procesos de interacción dinámica. Los estados de bandas internas Cu-3s y Cu-3p también se incluyen en el cálculo.

En este caso no se espera efectos de velocidad paralela [75, 95, 114] debido a que el movimiento de salida del proyectil es perpendicular a la superficie.

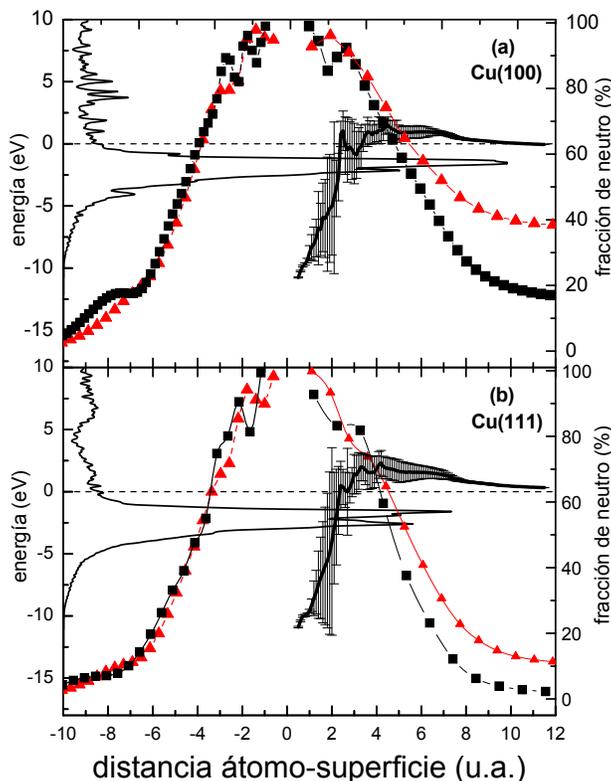


Figura 4.15: Evolución de la fracción de neutros a lo largo de la trayectoria para (a) Cu (100) y (b) Cu(111). Los símbolos cuadrados corresponden a una energía de salida igual a 300 eV y los triángulos a 1200 eV. La línea cortada indica la energía de Fermi y también es dibujada la LDOS de la superficie de Cu. El corrimiento del nivel de energía de acuerdo a la Ec. (4.12) como función de la distancia a lo largo de la trayectoria de salida se indica con una línea sólida y el ancho del nivel dado por la Ec. (4.13) como barras de error.

La probabilidad de neutralización como función de la distancia a la superficie del ión Li se muestra en la Fig. (4.15), para las dos superficies de Cu y para dos valores de energía de salida: 300 y 1200 eV. Estos resultados se pueden entender si los analizamos en conjunto con el corrimiento y ensanchamiento del nivel de energía debido a la interacción. En las Figuras (4.15(a)) y (4.15(b)) se muestran el nivel corrido y su ancho, dibujado como barra de error. A partir de un ión de Li altamente neutralizado al comienzo de la trayectoria de salida, el posicionamiento del nivel con su ancho por encima de la energía de Fermi da lugar únicamente a procesos de pérdida de electrones, y esto ocurre a distancias más cercanas a la superficie en el caso del Cu(111). Por lo tanto, de estas Figuras se puede concluir que el Li va a sobrevivir

más eficientemente como neutro en el caso de la superficie de $\text{Cu}(100)$ para tiempos finitos de interacción.

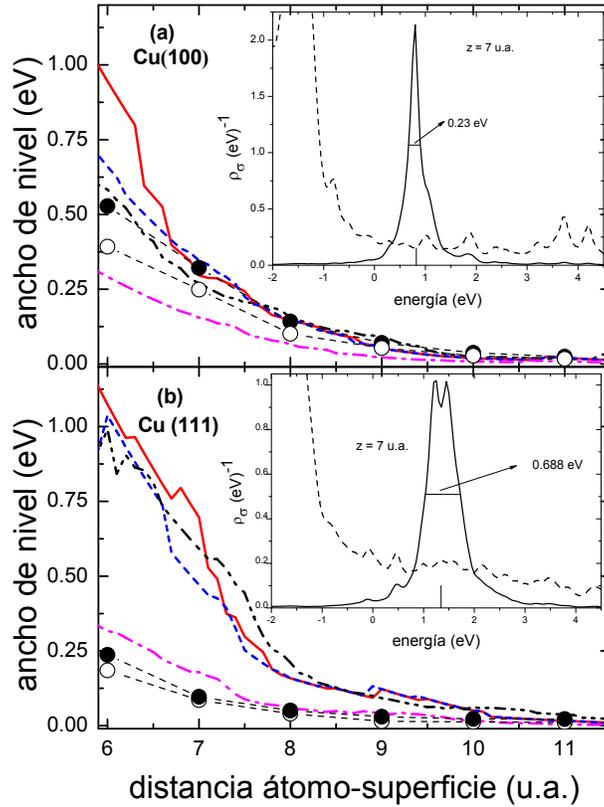


Figura 4.16: Comportamiento del ancho del nivel para distancias grandes respecto de la superficie: (a) $\text{Cu}(100)$ and (b) $\text{Cu}(111)$. (i)-Línea sólida: cálculo incluyendo hasta los primeros vecinos y utilizando los estados $2s$ y $2p$ en el átomo de Li ; (ii)-línea de trazos cortos: lo mismo que en (i) pero usando sólo el estado $2s$ en el Li ; (iii)-línea trazo-punto-punto: lo mismo que en (i) pero despreciando la interacción con las bandas internas del Cu ; (iv)-línea trazo-punto: cálculo considerando sólo el átomo dispersor en la superficie. Los símbolos llenos y vacíos corresponden a los resultados de la Ref. [115], incluyendo y no la hibridización de los estados $2s$ y $2p$ Li respectivamente. En los recuadros se muestran, la LDOS proyectada en el átomo de Li (línea sólida) y la LDOS de la superficie de Cu (línea cortada).

En la Figura (4.16) se compara el comportamiento del ancho del nivel calculado usando la ecuación (4.13) a grandes distancias $z > 6$ u.a., con el ancho del nivel obtenido a partir de cálculos de estructura electrónica de primeros principios basados en una teoría de funcional densidad periódica (DFT) con una aproximación de densidad local (LDA) [115]. En ese tipo de cálculo se tienen en cuenta los gaps superficiales que presentan las superficies (100) y (111) de Cu . Encontraron que la banda d del Cu puede mediar una interacción efectiva entre los orbitales del adsorbato dando como resultado una hibridización de los orbitales $2s$ y $2p$ del Li [116]. Como consecuencia de esto realizan una estimación aproximada del ancho adiabático del nivel sp hibridizado del Li [115, 116]. En la Figura (4.16) se muestran sus resultados

considerando o no la hibridización $s - p$.

En nuestro caso el cálculo del ancho del nivel está basado en el modelo de enlaces de a pares de la interacción átomo-superficie previamente desarrollado para estudiar problemas de quemiadsorción [59]. Como es claro en la ecuación (4.15), las propiedades localizadas del átomo interactuante son tenidas en cuenta en las integrales de acoplamiento átomo-átomo $\tilde{V}_{jR_s,a}(R)$, mientras que la densidad de estados de la superficie $\rho_{i,j,R_s}(\varepsilon)$ tiene en cuenta las características extendidas de los estados del sólido. En el modelo de enlaces de a pares [59] es posible aislar los diferentes componentes considerados para el cálculo del ancho del nivel y analizar sus efectos comparándolos con el cálculo completo. Este es el motivo por lo que en la Fig. (4.16) presentamos las siguientes opciones de cálculo: el cálculo del ancho del nivel considerando una base extendida $2s$ y $2p$ para el Li, pero (i) asumiendo la interacción solo con el átomo dispersor y (ii) despreciando la interacción con los estados de bandas internas del sólido. Finalmente, los efectos de considerar sólo el orbital $2s$ en el átomo de Li también pueden ser observados en esta Figura. En nuestro caso, la inclusión del estado $2p$ del Li introduce cambios debido solamente a la ortogonalización simétrica tenida en cuenta en el modelo de enlaces de a pares [59].

Podemos observar en la Fig. (4.16) que la contribución proveniente de la interacción del Li con todos los átomos de la superficie es la más importante en todo el rango de distancias analizadas. Las otras contribuciones aisladas se vuelven significantes a distancias cortas $z < 8$ u.a..

Para la superficie de Cu(100) se encuentra para distancias $z \geq 7$ u.a. un buen acuerdo entre nuestros resultados y los obtenidos en la Ref. [116] que incluyen la hibridización $2s - 2p$, mientras que para distancias menores nuestro cálculo da mayores valores del ancho del nivel. Para la superficie de Cu(111), nuestros valores son mayores que los obtenidos en la Ref. [115] prácticamente para todo el rango de distancias. Comprobamos en nuestro caso que el ancho del nivel resulta bien aproximado por el ancho estimado de la resonancia obtenida en la densidad de estados proyectada en el átomo de Li, calculada como $\rho_\sigma(\omega) = \text{Im} G_\sigma(\omega)/\pi$. En los recuadros de la Fig. (4.16) se muestra ρ_σ para una distancia de 7 u.a.

El menor ancho del nivel encontrado en Ref. [115] para el Cu(111) comparado con el Cu(100), lo justifican por la presencia de los gaps superficiales. Los niveles $2s$ y $2p$ del Li caen dentro de un gap en el caso de Cu(111), mientras que esto no ocurre para el caso de la superficie (100). Se asocian entonces los anchos más angostos del nivel del Li frente al Cu(111) a la falta de estados resonantes en ciertas direcciones de la componente paralela de \vec{k} , comparado con el caso (100). En nuestro cálculo la presencia de gaps superficiales en la estructura electrónica no se tiene en cuenta puesto que sólo consideramos los términos diagonales en sitio de la matriz densidad del sólido. Esta puede ser la razón del gran ancho del nivel en nuestro caso comparado con el calculado en la Ref. [115].

La evolución del nivel de energía corrido y su ancho mostrados en la Fig. (4.15) nos llevan a la conclusión de que la probabilidad de neutralización del Li^+ es mayor en Cu(100) que en Cu(111). También es posible calcular la ocupación adiabática del estado fundamental $2s$ del Li en el sistema interactuante Li-Cu. Para distancias menores que 2.5 u.a., el estado $2s$

del Li está totalmente ocupado, decreciendo su ocupación para distancias más grandes. Por ejemplo, a $z = 6$ u.a. la ocupación adiabática del estado $2s$ del Li es 0.16 en $\text{Cu}(100)$ y 0.12 en $\text{Cu}(111)$. Relacionado con procesos de adsorción de átomos alcalinos, nuestro cálculo estático da una energía del Li $2s$ corrida por la interacción igual a 2 eV a 4 u.a. de distancia de la superficie de $\text{Cu}(111)$ (ver Fig. (4.15(b))). Este valor de energía es muy similar a la energía de ligadura de la resonancia antibonding medida y calculada en Ref. [117] para la adsorción de Li en $\text{Cu}(111)$ a una distancia de equilibrio estimada en $R_{ads} = 4$ u.a. respecto de la superficie. En nuestro caso, el ancho del nivel es grande lo cual conlleva a que a esta distancia la ocupación adiabática sea de aproximadamente 0.3. Esto significa que la adsorción no es totalmente iónica para pequeños átomos alcalinos como es sugerido en la Ref. [118]. En el caso de Cs su bajo potencial de ionización (3.89 eV) y su gran distancia de interacción efectiva hacen más plausible un estado fundamental correspondiente a $\text{Cu}^- + \text{Cs}^+$ [115].

La velocidad del átomo proyectil regula el tiempo de interacción con la superficie. Partiendo de un Li prácticamente neutro al inicio de la trayectoria de salida (ver Fig. (4.15)), una gran componente normal de la velocidad significa un pequeño tiempo de interacción y por lo tanto un pequeño cambio en el estado de carga del proyectil. Esto se traduce en una gran probabilidad de supervivencia como neutro cuando el átomo sale de la superficie. A pequeñas velocidades normales, regiones más alejadas de la superficie se vuelven más importantes para definir el estado de carga final del átomo proyectil. En este caso, la posición asintótica del nivel de energía del proyectil con respecto al nivel de Fermi (por encima del mismo) nos permite predecir un decaimiento de la fracción de neutro a medida que disminuye la energía de salida.

Considerar otro valor de la posición del plano imagen ($z_0 = 2.22$ u.a.) dado en la literatura [119] para las dos superficies de Cu, no cambia cualitativamente nuestros resultados. También se encuentra que la magnitud y comportamiento de la probabilidad de neutralización no depende fuertemente de la distancia de máximo acercamiento, particularmente a energías cinéticas bajas donde regiones distantes de la superficie determinan el estado de carga del proyectil.

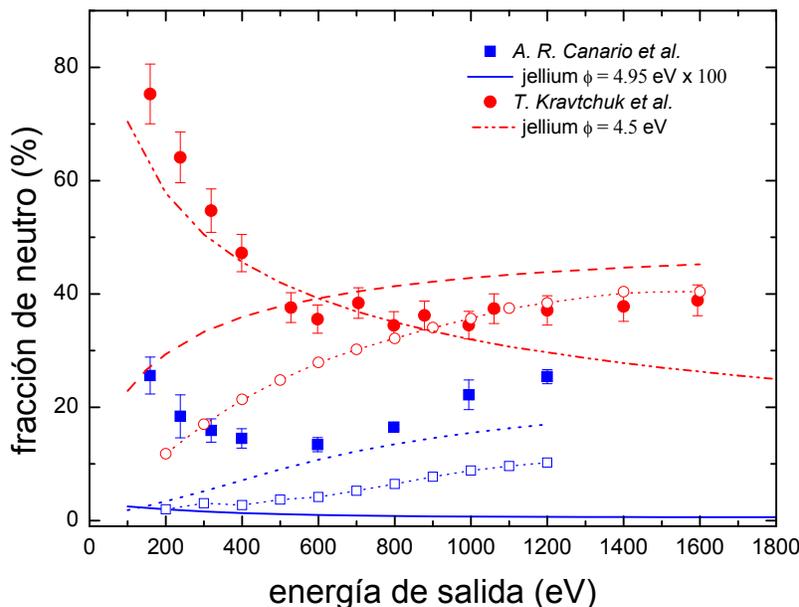


Figura 4.17: Valores teóricos y experimentales de la fracción de neutro como función de la energía de salida para Cu(100) (círculos abiertos y cerrados respectivamente) y para Cu(111) (cuadrados abiertos y cerrados respectivamente). El cálculo teórico de la fracción de neutro despreciando el espín es incluido: línea cortada en el caso de Cu(100) y línea de puntos en el caso de Cu(111). La fracción de neutro predicha por el modelo de *jellium* también se indica para Cu(100) Ref. [87] (línea trazo-punto-punto), y para Cu(111) Ref. [88] (línea sólida).

La fracción de neutro calculada como función de la energía de salida se muestra en la Fig. (4.17) para ambas superficies de Cu. Los resultados experimentales de las Ref. [88] y [87] también se muestran en esta Figura. Se observa un aumento de las fracciones de neutro medidas para altas y bajas energías de entrada, y también una marcada diferencia entre las superficies de Cu (100) y Cu (111) que no puede ser descripta satisfactoriamente por el modelo de *jellium*³ como se puede ver también en esta Figura. Para las grandes energías se observa un buen acuerdo entre nuestros cálculos y las tendencias experimentales ($E_{out} > 600 \text{ eV}$), mientras que un comportamiento contrario es evidente para energías menores. En ambas superficies la probabilidad de neutralización teórica disminuye con la disminución de la energía de salida (entrada). En la misma figura incluimos la fracción de neutro obtenida despreciando el espín (aproximación *Spin Less*), para cuantificar los efectos de la estadística de espín en el cálculo de la probabilidad de neutralización cuando dos estados de espín degenerados son posibles. Se puede observar que el cálculo correcto puede comparar, ya sea mejor o peor que la aproximación *Spin Less* con la tendencia experimental, dependiendo de la cara del Cu. Sin embargo, la conclusión importante es que los efectos de correlación electrónica asociada a la degeneración de espín deben tenerse en cuenta en este tipo de

³El modelo de *jellium* (un gas de electrones describe el metal) sólo considera el corrimiento del nivel por el potencial imagen, y supone que el intercambio de carga ocurre a la salida y a partir de una condición inicial como ión definida a distancias lejanas de la superficie ($z > 8 \text{ u.a.}$) [96, 120, 121].

procesos de intercambio de carga.

La pronunciada disminución de la energía de ionización del Li debido a las interacciones de corto alcance con los átomos de la superficie es la principal responsable de la eficiente neutralización resonante, la cual describe satisfactoriamente la tendencia experimental de la fracción de neutro para energías de salidas no muy bajas en ambas superficies de Cu.

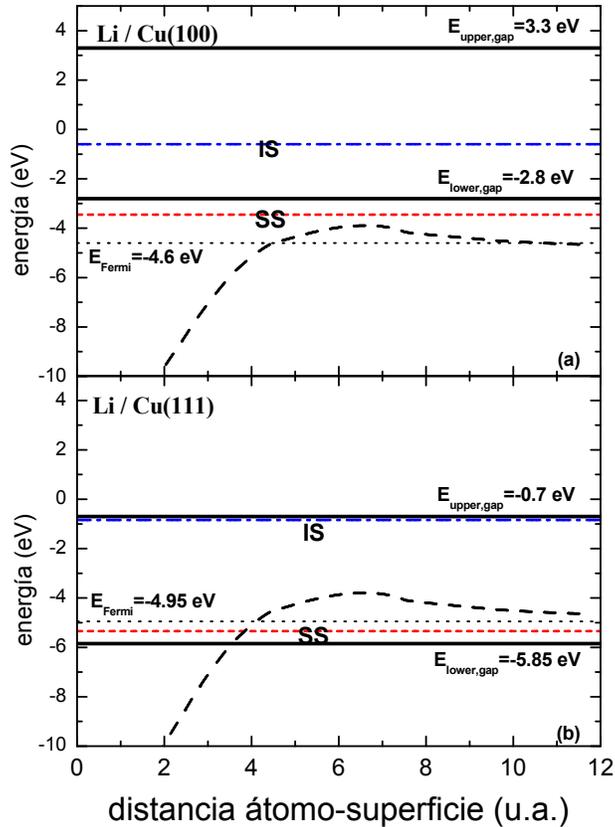


Figura 4.18: Nivel de ionización como función de la distancia a la superficie (línea de trazos). Las líneas horizontales indican las posiciones energéticas de: bordes del gap de energía (línea sólida); estado imagen $n = 1$ (línea trazo-punto); estado superficial (línea de trazo corto); nivel de Fermi (línea de puntos). Estos valores están dados relativos al nivel de vacío $E_V = 0$, y fueron obtenidos de la Ref. [119]. (a) $\text{Cu}(100)$; (b) $\text{Cu}(111)$

Debido a la presencia del gap superficial se espera un incremento de la probabilidad de neutralización puesto que bloquearía procesos de pérdida de electrones. Esto se espera en la superficie de $\text{Cu}(111)$ puesto que el nivel $2s$ del Li se posiciona dentro del gap a distancias más grandes que 4 u.a., como se muestra en la Fig. (4.18(b)). Despreciar los términos no diagonales en sitio de la matriz densidad puede ser la razón de la subestimación de los resultados experimentales por nuestra teoría en la superficie (111).

No obstante, el marcado aumento de la fracción de neutro para pequeñas energías observado en el caso de Cu (100) [87], que se observa también para superficies (100) y (111) de

Ag [88, 122], no puede ser atribuido a la misma razón, debido a que la posición del nivel de energía de ionización del Li está en este caso fuera del gap superficial (Fig. (4.18(a))). La característica común y llamativa de estas superficies es la presencia del primer ($n = 1$) estado imagen (IS), situado en el interior del gap, como puede verse en la Fig. (4.18(a)). Los estados imágenes son generados el de potencial formado por la contribución atractiva del potencial imagen y la barrera repulsiva de la superficie [119, 123], y están localizados generalmente en la región del vacío más allá de la posición del plano imagen. Esta es la diferencia con los típicos estados superficiales (SS), que están localizados muy cerca de la superficie. Una interacción de carácter ligante (bonding) con el estado imagen (IS) puede correr el nivel $2s$ del Li por debajo del nivel de Fermi a distancias menores que 10 u.a., llevando de esta manera a una creciente probabilidad de neutralización a bajas energías. Esta interacción bonding va a ser efectiva más allá de la posición del plano imagen donde el estado imagen está localizado, siendo necesarias bajas energías de salida para disponer del tiempo necesario para formar este estado bonding y tener en cuenta su efecto en los procesos de neutralización. Por lo tanto, podemos llegar a las siguientes conclusiones importantes. Nuestro modelo de cálculo tiene en cuenta las interacciones de corto alcance, lo cual nos permite una buena descripción del comportamiento a grandes energías de los procesos de neutralización en el caso de proyectiles con baja energía de ionización como el Li^+ en frente de superficies tales como Cu (100). Pero en el rango de colisiones de bajas energías se requiere un cálculo más detallado de los efectos de las interacciones de largo alcance para tener en cuenta los estados imágenes, los cuales pueden justificar el drástico aumento de la probabilidad de neutralización debido a la formación de un estado cuasi-molecular de naturaleza ligante. Tener en cuenta sólo el corrimiento del nivel por el potencial imagen a grandes distancias parece no ser suficiente para bajas energías de salida del átomo proyectil con energía de ionización cercana al nivel de Fermi de la superficie. Una futura mejora de nuestro modelo puede ser, en una forma coherente con la presencia de estados imágenes localizados, incluir el potencial modificado utilizado por Chulkov *et. al.* [119]. Este potencial reproduce el comportamiento asintótico correcto del potencial imagen más allá de la posición del plano imagen.

La importancia de otras posibles configuraciones de carga en la interacción del Li con una superficie ya fue discutida en la sección anterior [47, 85]. Se comentó también en ese caso la evidencia experimental de átomos neutros de Li excitados $1s^2 2p$ en $\text{Li}^+/\text{Cu}(001)$ observado a través de la transición óptica $2p \rightarrow 2s$ [85]. La energía correspondiente al nivel $2p$ del Li, calculada como la diferencia entre la energía total de los sistemas $\text{Li}(1s^2 2p)/\text{Cu}$ y $\text{Li}(1s^2)/\text{Cu}$, es mostrada en la Fig. (4.19) para ambas superficies de Cu como función de la distancia entre el Li y la superficie de Cu. A partir de la variación del nivel de energía $2p$ del Li, podemos esperar diferencias significativas entre las fracciones de neutro para grandes y pequeños valores de energía cinética. A grande valores de energía (significa pequeños valores del punto de retorno), los procesos de pérdida de electrones son más probables cerca de la superficie durante la trayectoria de entrada y salida, debido al aumento en energía del nivel $2p$. Mientras que para pequeños valores de la energía de proyectil, los procesos de captura de electrones dominan la transferencia de carga para distancias no tan próximas a la superficie. De esta manera se puede inferir que la población del estado excitado va a ser significativa

para energías cinéticas bajas. Pero en esta sencilla imagen estamos haciendo caso omiso de la interferencia entre los dos canales de neutralización correlacionados (el estado fundamental y el excitado del Li), lo cual puede cambiar significativamente la probabilidad de neutralización al estado fundamental calculada cuando el estado excitado no se considera [124].

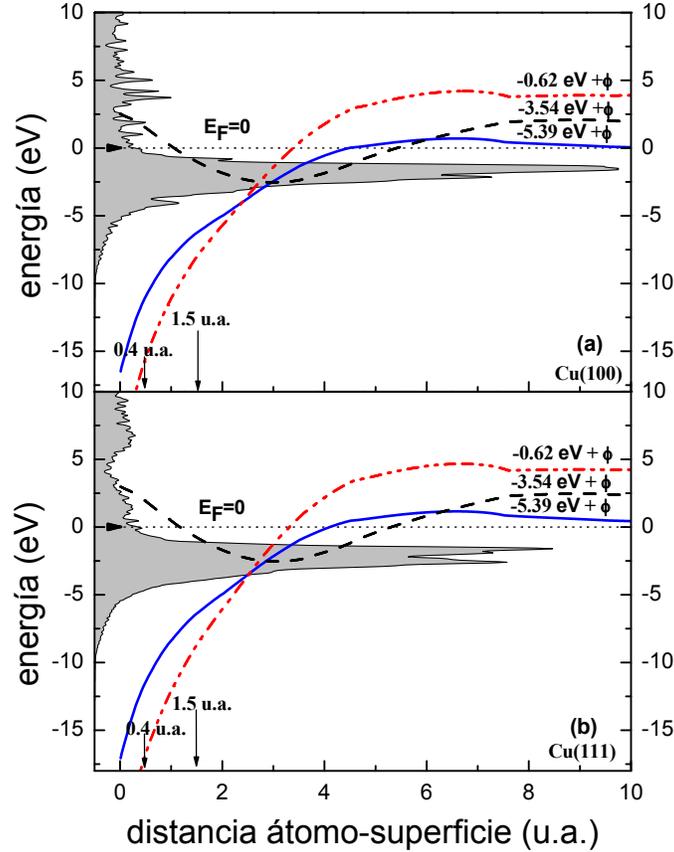


Figura 4.19: Evolución del nivel de ionización del Li (línea sólida), nivel de afinidad (línea trazo-punto-punto) y el nivel del estado excitado Li-2p (línea de trazo) a lo largo de la trayectoria del ión. Los correspondientes valores asintóticos son indicados, siendo ϕ la función trabajo del Cu. El área sombreada corresponde a la LDOS del Cu. (a) $\text{Cu}(100)$; (b) $\text{Cu}(111)$

El nivel de afinidad calculado como la diferencia entre la energía total de $\text{Li}(1s^22s^2)/\text{Cu}$ y la energía total de $\text{Li}(1s^22s^1)/\text{Cu}$ también se muestra en la Fig. (4.19). La bajada de este nivel sugiere que también debería tenerse en cuenta la formación del ión negativo del Li como un proceso intermedio que contribuye a la fracción de neutro final ($\text{Li}^0 \rightarrow \text{Li}^- \rightarrow \text{Li}^0$).

Por último, la neutralización al estado fundamental por un mecanismo Auger no es posible para bajas energías debido a que no se cumple el requerimiento $I \geq 2\phi$ (donde I es el potencial de ionización y ϕ la función trabajo del metal) para energías cinéticas menores que 600 eV (distancia de máximo acercamiento mayor que 0.75 u.a.).

4.5. Conclusiones

La evolución dinámica obtenida incorporando los efectos de fluctuación de espín, y sólo considerando neutralización resonante al estado fundamental del ión, nos proporciona una buena descripción de las mediciones para grandes ángulos de salida, o grandes velocidades perpendiculares de salida. Las discrepancias encontradas entre teoría y experimentos a bajos ángulos de salida (pequeñas velocidades normales a la superficie) del proyectil pueden deberse a varias razones:

1. Nuestra aproximación está basada en que las configuraciones doblemente cargada y excitadas son de probabilidad despreciable. El cálculo de las energías de las distintas configuraciones atómicas (ver Figuras (4.13) y (4.19)) indica que éstas pueden jugar un papel importante en el proceso de intercambio de carga. Su inclusión usando la técnica de operadores de proyección es factible puesto que las configuraciones atómicas a plantear están claramente identificadas. Las mismas son:

$$|\uparrow 0\rangle; |0 \downarrow\rangle : \text{estado fundamental Li } 1s^2 2s$$

$$|\uparrow \downarrow\rangle : \text{configuración negativa Li } 1s^2 2s^2$$

$$|p_x p_y p_z\rangle \rightarrow |\sigma 0 0\rangle; |0 \sigma 0\rangle; |0 0 \sigma\rangle : \text{estado excitado Li } 1s^2 2p$$

2. Sólo consideramos los términos diagonales en sitio de la matriz densidad de la superficie, con lo cual perdemos la posibilidad de describir características de la estructura electrónica como los gaps superficiales en el caso de superficies de Cu.
3. No consideramos la existencia de estados imagen en la superficie.

La descripción adiabática del proceso de interacción átomo-superficie nos permite interpretar los resultados obtenidos en la dinámica, y también calcular magnitudes medibles en procesos de adsorción.

En el caso de H frente a una superficie de HOPG, de acuerdo al análisis realizado en el caso estático, los efectos de la repulsión electrónica deberían tenerse en cuenta en la dinámica.

Capítulo 5

Conductancia a Través de Contactos Atómicos

Técnicas como ruptura mecánicamente controlada de junturas y la microscopia de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) han hecho posible la fabricación de contactos atómicos, cuyas propiedades han sido estudiadas para diferentes tipos de metales magnéticos y no magnéticos [125]. En el régimen balístico la conductancia de estas junturas se describe por la formula de Landauer [126],

$$G = G_0 \sum_i T_i$$

donde la suma se extiende a todos los canales disponibles del contacto; T_i es la transmisión del canal i -ésimo y viene dada por un número entre 0 y 1, y $G_0 = 2e^2/h$ es el cuanto de conductancia asumiendo degeneración de espín, siendo e la carga elemental y h la constante de Planck. En el caso de no existir dicha degeneración, los canales han de redefinirse para cada espín y cada uno de ellos aporta con $G_0/2$. También, cuando la conductancia está dominada por un único canal orbital y una fuerte interacción Coulombiana bloquea el transporte a través de uno de los subcanales de espín, se espera que haya un valor cercano a la mitad del valor de conductancia G_0 .

En varios trabajos se ha observado la mitad del cuanto de conductancia, ya sea para metales magnéticos o no [127, 128, 129, 130], pero también hay otros tantos que contradicen estas observaciones [131, 132, 133]. El número de canales disponibles en contacto atómicos está determinado por la valencia del metal, y la transmisión de cada canal está influenciada por parámetros como el número de vecinos, la distancia de enlace, y la simetría de los orbitales de valencia [134, 135, 136]. Para metales tipo s como el Au el transporte electrónico a través de un sólo átomo se debe a un sólo canal con una transmisión cercana a la unidad, pero este no es el caso de los metales de transición con ocupación parcial de los orbitales d , en donde las combinaciones de todos los canales con diferentes transmisiones contribuye a determinar una conductancia igual a un número fraccionario de G_0 .

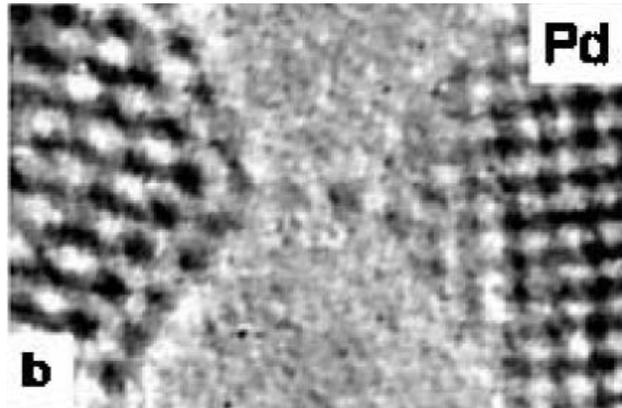


Figura 5.1: Imagen de resolución atómica (extraída de la Ref. [127]) que muestra la formación de cadenas de átomos justo antes de la ruptura del contacto de Pd.

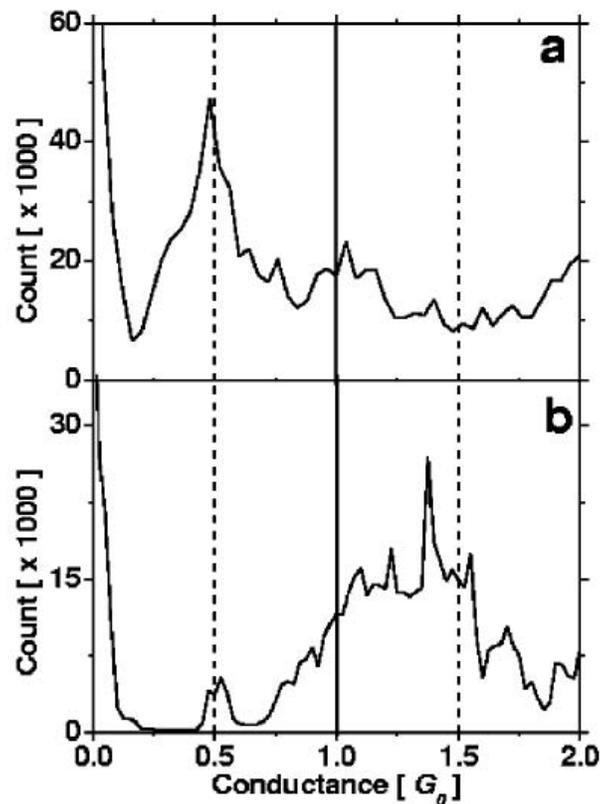


Figura 5.2: Histograma global de conductancia (extraído de la Ref. [127]) para (a) Pd y (b) Pt medidas a temperatura ambiente y sin campo magnético aplicado. El menor pico corresponde al valor de conductancia $0.5G_0$ para ambos metales.

Existen evidencias experimentales [127, 137] que muestran que las juntas de Pd se rompen al nivel de un sólo átomo según se observa en la Figura (5.1), pero aún existen

controversias en cuanto al valor de la conductancia de un átomo de Pd como único contacto. Rodríguez y colaboradores [127] reportaron valores de $G_0/2$ para la conductancia a temperatura ambiente (ver Figura (5.2)), lo que asocian a un canal de conducción completamente polarizado. Mientras que otros autores [131, 133] miden conductancias iguales y también menores a $G_0/2$ sólo cuando el contacto de Pd es expuesto a un gas (especialmente de H_2). Estos resultados experimentales se muestran en la Figura (5.3).

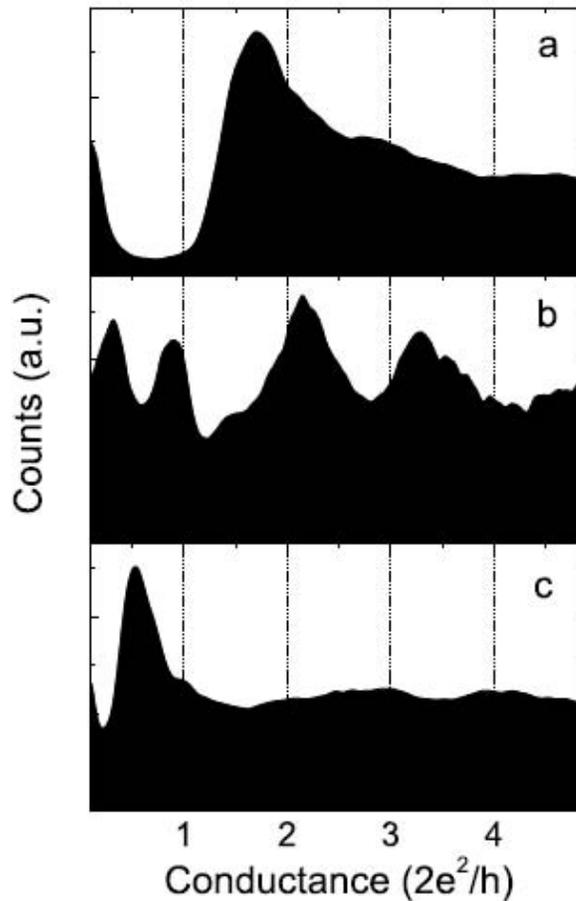


Figura 5.3: Histograma de conductancia para una juntura de Pd puro (a) y para Pd en una atmósfera de hidrógeno (b), (c) medidos a $V = 150$ mV y $T = 5^\circ K$ (extraído de la Ref. [131])

Por otro lado, experimentos basados en espectroscopia túnel han detectado resonancias Kondo con temperaturas características T_K grandes en átomos de metales de transición adsorbidos en superficies metálicas [5, 138]; y lo mismo en la conducción a través de transistores moleculares construídos con complejos de metales de transición [139, 140, 141]. En el primer caso se encuentra una dependencia pronunciada de la densidad de estados del adsorbato alrededor del nivel de Fermi con la ocupación de su capa d , según se muestra en la Figura (5.4). Se observa que esto conduce a conductancias máximas para átomos ubicados en los extremos de la fila $3d$ de la Tabla Periódica (Ti y Ni), lo cual se corresponde con átomos con

la capa $3d$ casi vacía (Ti) o casi llena (Ni). Un enfoque teórico que supone el llenado de la capa d regido por la regla de Hund reproduce cualitativamente estos resultados [142].

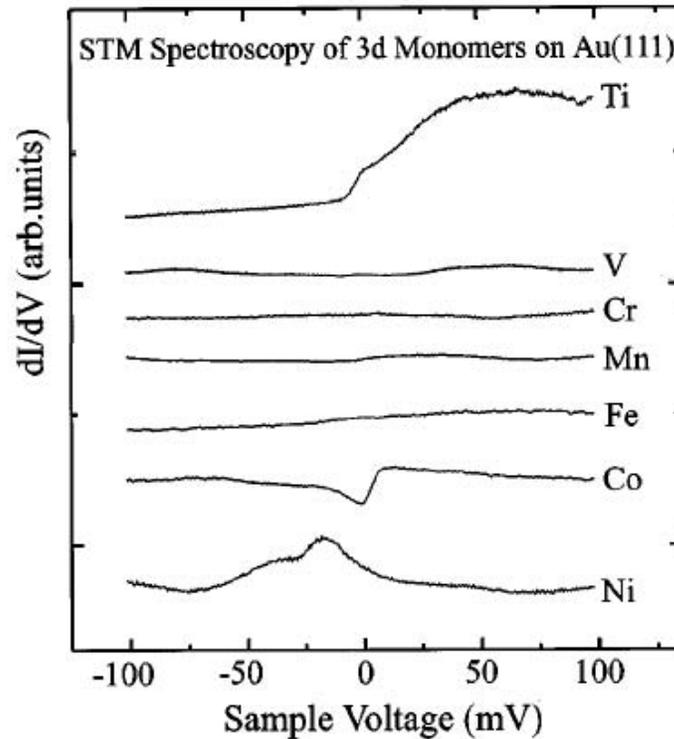


Figura 5.4: Espectros dI/dV (extraído de la Ref. [5]) medidos con STM sobre impurezas individuales de metal de transición en una superficie de Au(111) a $T = 6^\circ K$, las curvas se han desplazado verticalmente. El nivel de Fermi corresponde a $V = 0$.

La pregunta que cabe ahora es: el contacto a través de un único átomo de Pd puede presentar estructuras tipo Kondo en la densidad de estados proyectada en el átomo central para algún proceso de fabricación adecuado? Con la idea de contestar este tipo de pregunta proponemos en este capítulo estudiar una geometría del dispositivo resultante de una juntura rota en forma controlada, no lejos de la realidad (ver Figura (5.1)). Y consideramos que la transición de carga más probable en el átomo, a bajos potenciales aplicados, está dada por la transición $Pd^0 \leftrightarrow Pd^+$. En particular nos interesa calcular la corriente a través del átomo en función del potencial aplicado a los contactos y a partir de ella obtener la conductancia, la cual puede ser comparada con mediciones obtenidas aplicando la técnica de ruptura mecánicamente controlada de juntas. Para ello proponemos un Hamiltoniano tipo Anderson que incluya los canales de conducción sujetos a la condición de correlación infinita que limita la fluctuación de carga a un sólo electrón, y usamos las funciones de Green-Keldysh apropiadas para resolver el proceso de transporte. La densidad de estados en el átomo y las características del transporte cuando se aplica un voltaje, se calculan teniendo en cuenta una descripción realista tanto de la estructura electrónica de los contactos, como de la interacción

del átomo central con los átomos de los contactos.

5.1. Teoría

5.1.1. Conducción a través de un Átomo de Paladio

El sistema interactuante consta en este caso de un único átomo (Single Atom Contact, SAC) interactuando con dos contactos (L (izquierda) y R (derecha)). Suponiendo que los contactos L y R no interactúan entre sí, el Hamiltoniano que describe tal sistema se puede escribir de la siguiente manera de acuerdo al modelo de Anderson [15] visto en el Capítulo (2):

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \hat{H}_{SAC} + \hat{H}_{L-SAC} + \hat{H}_{R-SAC}$$

donde $\hat{H}_\alpha = \sum_{\alpha, \vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\alpha, \vec{k}, \sigma} \hat{n}_{\alpha, \vec{k}, \sigma}$, con $\alpha = L, R$, corresponde a los estados no perturbado de los contactos. Consideramos que las configuraciones de carga más probables del átomo central de Pd corresponden ya sea al átomo neutro Pd (d^{10}) o al ión positivo Pd⁺ (d^9). La configuración del ión Pd²⁺ es mucho menos probable para valores pequeños del potencial aplicado debido a lo profundo que está el nivel de energía dado por $E(d^9) - E(d^8)$ respecto al nivel de Fermi de los contactos. La situación que planteamos equivale entonces, en el esquema de huecos, a dos estados fuertemente correlacionados degenerados en espín y restringidos a una ocupación simple. Luego, consideramos solamente la transición $d^0 \leftrightarrow d^1$ (ver Figura (5.5)), y despreciando los efectos del campo cristalino podemos suponer los orbitales d 5 veces degenerados. Las configuraciones de carga se representan de la forma siguiente:

$$d^0 \Rightarrow |0\rangle = |00000\rangle \quad (\text{cero huecos})$$

$$d^1 \Rightarrow |\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} [|\sigma 0000\rangle + |0\sigma 000\rangle + |00\sigma 00\rangle + |000\sigma 0\rangle + |0000\sigma\rangle] \quad (\text{un hueco})$$

Siguiendo los mismos procedimientos señalados en el Capítulo (2) podemos escribir el Hamiltoniano que describen el átomo aislado como:

$$\hat{H}_{SAC} = E_0 |0\rangle \langle 0| + E_1 \sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle \sigma|$$

y los términos de interacción $\hat{H}_{\alpha-SAC}$, consistentemente con el modelo de Anderson [15], se construyen teniendo en cuenta que:

$$\sum_{\vec{k}, \sigma, d} V_{\alpha, \vec{k}, d}^{\sigma} \hat{c}_{\alpha, \vec{k}, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{d, \sigma} |\sigma\rangle = \sum_{\vec{k}, \sigma} \tilde{V}_{\alpha, \vec{k}}^{\sigma} \hat{c}_{\alpha, \vec{k}, \sigma}^{\dagger} |0\rangle$$

donde hemos introducido $\tilde{V}_{\alpha,\vec{k}}^\sigma = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{d=1,5} V_{\alpha,\vec{k},d}^\sigma$, siendo $V_{\alpha,\vec{k},d}^\sigma$ el término de acoplamiento entre los orbitales d del átomo central y los estados de banda k del contacto (α). De esta manera obtenemos:

$$\hat{H}_{\alpha-SAC} = \sum_{\alpha,\vec{k},\sigma} \left[\tilde{V}_{\alpha,\vec{k}}^\sigma \hat{c}_{\alpha,\vec{k},\sigma}^\dagger |0\rangle \langle\sigma| + \tilde{V}_{\alpha,\vec{k}}^{\sigma*} |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\alpha,\vec{k},\sigma} \right]$$

Y por lo tanto el Hamiltoniano del sistema será:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha,\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\alpha,\vec{k},\sigma} \hat{n}_{\alpha,\vec{k},\sigma} + E_0 |0\rangle \langle 0| + E_1 \sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle\sigma| + \sum_{\alpha,\vec{k},\sigma} \left[\tilde{V}_{\alpha,\vec{k}}^\sigma \hat{c}_{\alpha,\vec{k},\sigma}^\dagger |0\rangle \langle\sigma| + \tilde{V}_{\alpha,\vec{k}}^{\sigma*} |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\alpha,\vec{k},\sigma} \right]$$

Este Hamiltoniano tiene la misma forma que el visto en el Capítulo (2) (Ec. (2.2)), salvo el índice α que da cuenta del contacto (L o R) con el cual interactúa el átomo central. Por lo tanto, toda la teoría desarrollada en el Capítulo (2) se aplica considerando además del índice \vec{k} el índice α .

5.1.2. Expresión general de la corriente

La corriente de huecos que va del contacto de la izquierda a la región central se obtiene de la evolución temporal de la ocupación (de huecos o electrones) del contacto de la izquierda (aquí no usamos unidades atómicas):

$$J_L(t) = e \frac{d}{dt} \langle \hat{N}_L \rangle = e \frac{d}{dt} \left(\sum_{\vec{k},\sigma} \langle c_{L,\vec{k},\sigma}^\dagger c_{L,\vec{k},\sigma} \rangle \right) = \frac{ie}{\hbar} \left(\sum_{\vec{k},\sigma} \langle [\hat{H}, c_{L,\vec{k},\sigma}^\dagger c_{L,\vec{k},\sigma}] \rangle \right) \quad (5.1)$$

Donde el valor medio está siempre referido al estado Φ_0 del sistema interactuante en la representación de Heisenberg. Resolviendo el conmutador de la ecuación (5.1) se obtiene:

$$J_L(t) = -\frac{2e}{\hbar} \text{Im} \sum_{\vec{k},\sigma} \left[\tilde{V}_{L,\vec{k}}^{\sigma*}(t) \langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{L,\vec{k},\sigma} \rangle \right]$$

Y utilizando la ecuación (2.38) del Cap. (2) podemos escribir la siguiente expresión:

$$\frac{J_L(t)}{2e/\hbar} = \pi \sum_{\vec{k},\sigma} \text{Im} \tilde{V}_{L,\vec{k}}^{\sigma*}(t) \int_{-\infty}^t d\tau \tilde{V}_{L,\vec{k}}^\sigma(\tau) \left\{ F_\sigma(\tau, t) - \left[2 \langle \hat{n}_{L,\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] G_\sigma(\tau, t) \right\} e^{-i \int_{\tau}^t \varepsilon_{L,\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'}$$

La cual es equivalente a la encontrada por Jauho *et. al.* [143], pero expresada en términos de las funciones de Green $G_\sigma(\tau, t)$ y $F_\sigma(\tau, t)$.

Para procesos independientes del tiempo podemos introducir las transformadas de Fourier de las funciones de Green $G_\sigma(\tau, t)$ y $F_\sigma(\tau, t)$, con lo cual obtenemos la expresión:

$$\frac{J_L}{2e/\hbar} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\sigma} \text{Im} \left| \tilde{V}_{L,\vec{k}}^\sigma \right|^2 i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{F_\sigma(\omega) - \left[2 \langle \hat{n}_{L,\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] G_\sigma(\omega)}{\omega - \varepsilon_{L,\vec{k},\sigma} + i\eta} \quad (5.2)$$

Donde $F_\sigma(\omega)$ y $G_\sigma(\omega)$ están dadas por las ecuaciones. (2.44) y (2.45) del Capítulo (2) respectivamente.

Teniendo en cuenta que en régimen estacionario la corriente es uniforme, por lo tanto $J_R = -J_L$, esta última puede simetrizarse como $I = \frac{J_L - J_R}{2}$. Por lo tanto, de la ecuación (5.2) se obtiene que:

$$\begin{aligned} \frac{I}{2e/h} &= \sum_{\sigma} \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega [\Gamma^{L,\sigma}(\omega) - \Gamma^{R,\sigma}(\omega)] \text{Im} [F_\sigma(\omega) + 2G_\sigma(\omega)] - \\ &\quad - \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega [\Gamma^{L,\sigma}(\omega) f_{\leftarrow}(\omega - \mu_L) - \Gamma^{R,\sigma}(\omega) f_{\leftarrow}(\omega - \mu_R)] \text{Im} G_\sigma(\omega) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Donde $\mu_{L(R)}$ son los potenciales químicos de los contactos, siendo $\mu_L - \mu_R = eV$ donde V es el potencial aplicado y e la carga elemental. A cero potencial aplicado ($\mu_L = \mu_R$), es decir en equilibrio, la siguiente relación es válida:

$$\text{Im} F_\sigma(\omega) = 2 [2f_{\leftarrow}(\omega) - 1] \text{Im} G_\sigma(\omega) \quad (5.4)$$

y la corriente se anula idénticamente.

En la Ecuación (5.3) hemos introducido el ancho del nivel

$$\Gamma^{\alpha,\sigma}(\omega) = \pi \sum_{\vec{k}} \left| \tilde{V}_{\alpha,\vec{k}}^\sigma \right|^2 \delta(\omega - \varepsilon_{\alpha,\vec{k},\sigma})$$

Considerando una expansión de los estados del sólido en un conjunto de bases atómicas, $\phi_{\alpha,\vec{k},\sigma}(r) = \sum_{j,\vec{R}_S} C_{j,\vec{R}_S}^{\alpha,\vec{k},\sigma} \psi_j(r - \vec{R}_S)$, con j el tipo de estado (s, p, d, \dots) y \vec{R}_S la posición de los átomos del sólido, se puede escribir:

$$\tilde{V}_{\alpha,\vec{k}}^\sigma = \sum_{j,\vec{R}_S} C_{j,\vec{R}_S}^{\alpha,\vec{k},\sigma} \tilde{V}_{\alpha,j,\vec{R}_S}^\sigma$$

Y por lo tanto

$$\Gamma^{\alpha,\sigma}(\omega) = \sum_{i,\vec{R}_S j,\vec{R}_{S'}} \Gamma_{i,\vec{R}_S j,\vec{R}_{S'}}^{\alpha,\sigma}(\omega) = \pi \sum_{i,\vec{R}_S j,\vec{R}_{S'}} \tilde{V}_{\alpha,i,\vec{R}_S}^{\sigma*} \tilde{V}_{\alpha,j,\vec{R}_{S'}}^\sigma \rho_{i,\vec{R}_S j,\vec{R}_{S'}}^{\alpha,\sigma}(\omega) \quad (5.5)$$

Donde $\tilde{V}_{\alpha,j,\vec{R}_S}^\sigma = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{d=1,5} V_{\alpha,j,\vec{R}_S,d}^\sigma$, siendo $V_{\alpha,j,\vec{R}_S,d}^\sigma$ el acoplamiento entre los estados d del átomo central y los estados j del átomo posicionado a una distancia \vec{R}_S en el contacto α , y

$$\rho_{i,\vec{R}_S j,\vec{R}_{S'}}^{\alpha,\sigma}(\omega) = \sum_{\vec{k}} C_{i,\vec{R}_S}^{\alpha,\vec{k},\sigma} C_{j,\vec{R}_{S'}}^{\alpha,\vec{k},\sigma} \delta(\omega - \varepsilon_{\alpha,\vec{k},\sigma}) \quad (5.6)$$

son los elementos de la matriz densidad del contacto α .

De aquí en más consideramos en la ecuación de los elementos de matrices (5.6) sólo los términos diagonales en sitio ($\vec{R}_S = \vec{R}_{S'}$).

La misma descripción LCAO utilizada para obtener (5.6) se utiliza para calcular $G_\sigma(\omega)$ y $F_\sigma(\omega)$. De esta manera, nuestro modelo de cálculo requiere el conocimiento de la estructura electrónica de los contactos dada por los elementos diagonales en sitio de la matriz densidad ($\rho_{i,j,\vec{R}_S}^{\alpha,\sigma}(\omega)$), el acoplamiento $V_{\alpha,j,\vec{R}_S,d}^\sigma$ entre los orbitales d del átomo central y los orbitales s , p y d de los átomos de los contactos, y también la energía del estado con un hueco en el átomo central. Esta última está dada por $\varepsilon_a = (E_1 - E_0) = [E(d^9) - E(d^{10})]$, siendo $E(d^9)$ y $E(d^{10})$ las energías totales de las configuraciones atómicas con 9 (1) y 10 (0) electrones (huecos) respectivamente.

5.2. Resultados y discusión

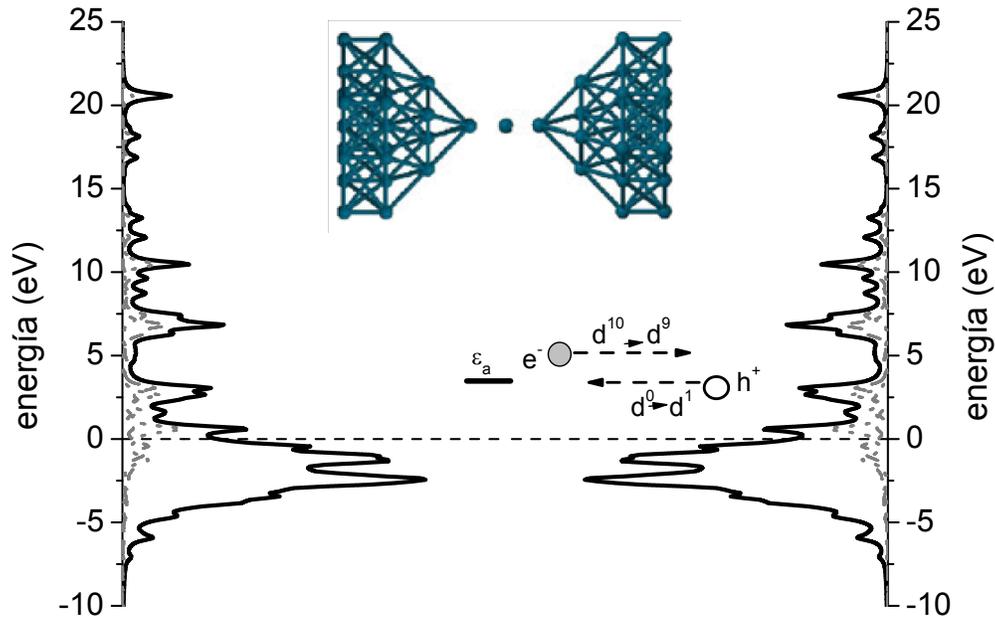


Figura 5.5: Densidad de estados local y parcial en el último átomo de la punta. Se muestran, la suma de las diagonales (línea sólida negra), la suma de las bandas p (línea de puntos gris) y la s (línea de trazos gris). También se indica un esquema del dispositivo y la transición de huecos (electrones) utilizado en nuestra propuesta.

Un esquema del sistema interactuante se muestra en la Figura (5.5), los contactos son estructuras piramidales crecidas en la dirección $[100]$. También puede observarse en esta Figura la densidad local de estados (LDOS) del átomo más externo de cada contacto, la cual

fue calculada con el programa Fireball [80, 81]. Se indica también en esta Figura el nivel de energía de huecos y la configuración del átomo central de Pd en ambos esquemas (de electrones y huecos).

En el cálculo que sigue sólo consideramos la interacción del átomo de Pd central con el último átomo de cada uno de los contactos piramidales (ver esquema superior de la Fig. (5.5)). La distancia entre el átomo central y los átomos extremos de cada contacto es de 3.47 u.a.. Este valor corresponde a la distancia de equilibrio de un trímero de Pd, el cual fue calculado utilizando el programa Fireball [80, 81]. Las integrales de acoplamiento correspondientes a los elementos no diagonales de la matriz Hamiltoniana en la base atómica, fueron obtenidas con el mismo programa y están mostradas en cuadro (5.1) (en eV).

$V_{L,j,R_0,d}^\sigma (V_{R,j,R_0,d}^\sigma)$	d_{xy}	d_{yz}	d_{z^2}	d_{xz}	$d_{x^2-y^2}$
d_{xy}	-0.01 (-0.01)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
d_{yz}	0.00 (0.00)	0.075 (0.075)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
d_{z^2}	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	-0.24 (-0.24)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
d_{xz}	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.075 (0.075)	0.00 (0.00)
$d_{x^2-y^2}$	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	-0.01 (-0.01)
s	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	-0.2 (-0.2)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
p_x	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.39 (-0.39)	0.00 (0.00)
p_y	0.00 (0.00)	0.39 (-0.39)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
p_z	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	-1.02 (1.02)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)

Cuadro 5.1: Términos de acoplamiento, en eV, entre los estados d del átomo central (columnas) y los estados del último átomo de la punta del contacto de la izquierda (derecha).

Consideramos el valor de la energía del átomo central de Pd cercano al nivel de Fermi de los contactos. Con el propósito de analizar la sensibilidad a la posición del nivel de energía, realizamos el cálculo para valores de ε_a que van desde 0 a 0.7 eV, encontrándose, en este reducido rango de energías, un cambio del régimen de valencia mixta al régimen Kondo.

5.2.1. Sistema en equilibrio: densidad de estados local en el átomo central.

En la Figura (5.6) se puede observar la densidad de estados proyectada en el átomo central de Pd, $\rho_\sigma(\omega) = \frac{\text{Im}G_\sigma(\omega)}{\pi}$, para $\varepsilon_a = 0, 0.55$ y 0.7 eV y para una temperatura $T = 5$ °K. Una resonancia Kondo aparece en los casos de $\varepsilon_a = 0.7$ eV y $\varepsilon_a = 0.55$ eV, observándose un comportamiento de valencia mixta en el caso $\varepsilon_a = 0$ eV. La presencia de la depresión en la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi en el del régimen de valencia mixta está relacionada con la aproximación hasta segundo orden en $\tilde{V}_{\alpha,\vec{k}}^\sigma$ utilizada para cerrar las ecuaciones de movimiento de las funciones de Green [144]. Las otras resonancias que aparecen alrededor de 1 eV por encima y por debajo del nivel de Fermi son introducidas por la

estructura electrónica de los contactos.

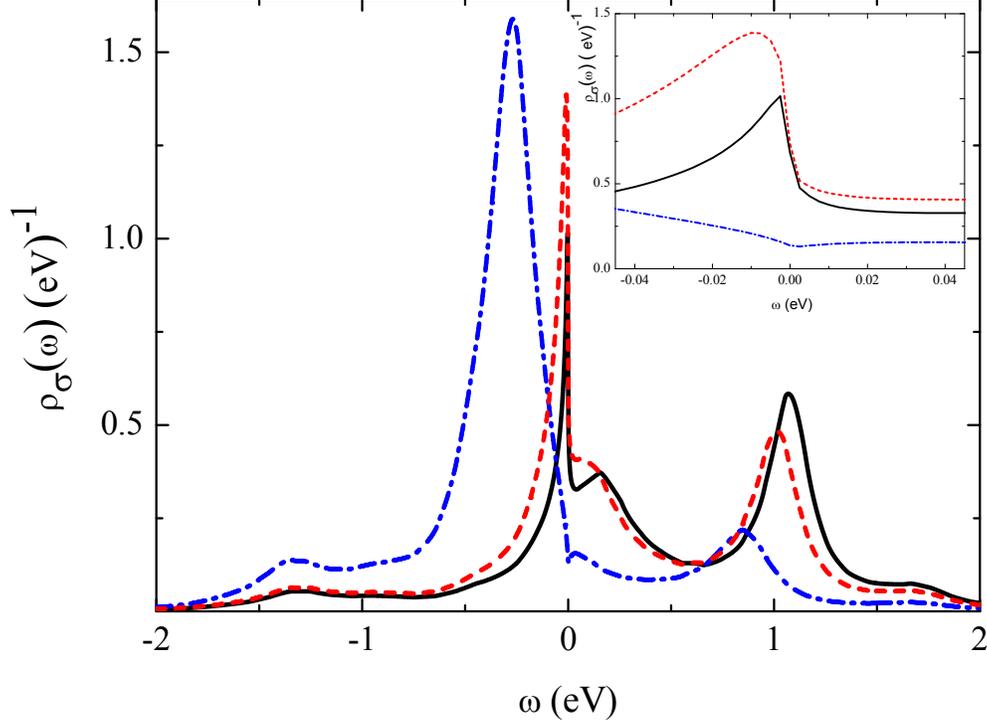


Figura 5.6: Densidad de estados proyectada en el átomo central a $T = 5^\circ K$, y para diferentes energías: $\varepsilon_a = 0$ eV (línea de trazos y puntos), $\varepsilon_a = 0.55$ eV (línea de trazos), y $\varepsilon_a = 0.7$ eV (línea llena). En el recuadro se muestran las mismas densidades de estados ampliadas alrededor del nivel de Fermi.

En la Figura (5.7) vemos la dependencia con ε_a de la temperatura definida por la resonancia ω_K cercana a 0 ($\omega_K = \frac{T_K}{k_B}$) obtenida de la ecuación:

$$\omega - \varepsilon_a - \text{Re} \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - \text{Re} \Xi_{\zeta\bar{\sigma}}^A(\omega) = 0 \quad (5.7)$$

Para valores de ε_a mayores que 0.35 eV nuestro cálculo resulta bien aproximado por la expresión $T_K = 38836^\circ K \exp(-11.13\varepsilon_a)$. Esta dependencia exponencial con ε_a es la que se encuentra en el caso de realizar una aproximación de banda plana para los contactos, $T_K = \left(\frac{\hat{D}}{k_B}\right) \exp(-\pi|\varepsilon_a|/\hat{\Gamma})$, donde \hat{D} es el semi-ancho de la banda de los contactos; y el ancho del nivel dado por $\hat{\Gamma} = 5\Gamma_a$ está definido suponiendo que todos los $V_{\alpha,\vec{k},d}^\sigma$ son iguales (o sea $\tilde{V}_{\alpha,\vec{k}}^\sigma = \sqrt{5}V_{\alpha,\vec{k},d}^\sigma$). Utilizando la aproximación de banda plana y de acuerdo a los parámetros de ajuste, podemos caracterizar nuestro sistema en el rango de energías $\varepsilon_a > 0.35$ eV con el siguiente valor $\hat{\Gamma} = 280$ meV. En ancho efectivo del nivel $d\Gamma_a = 56$ meV resulta alrededor de dos veces más grande que el típico valor del ancho medido a partir del pico de conductancia (dI/dV) en el régimen Kondo observado en el transporte a través de dispositivos moleculares

y en junturas rotas en forma mecánicamente controladas de junturas [4, 140, 141]. El valor de \hat{D} es cercano al valor que resulta del cálculo de la estructura electrónica de los contactos : $D = 5$ eV(ver Fig (5.5)), y el ancho efectivo $\hat{\Gamma}$ es muy similar al ancho del nivel calculado utilizando la ecuación (5.5) como $\Gamma = [\Gamma^L(\tilde{\varepsilon}_a) + \Gamma^R(\tilde{\varepsilon}_a)] \simeq 240$ meV, donde $\tilde{\varepsilon}_a$ es la energía del nivel atómico corrida por la interacción (Ec. (4.13)).

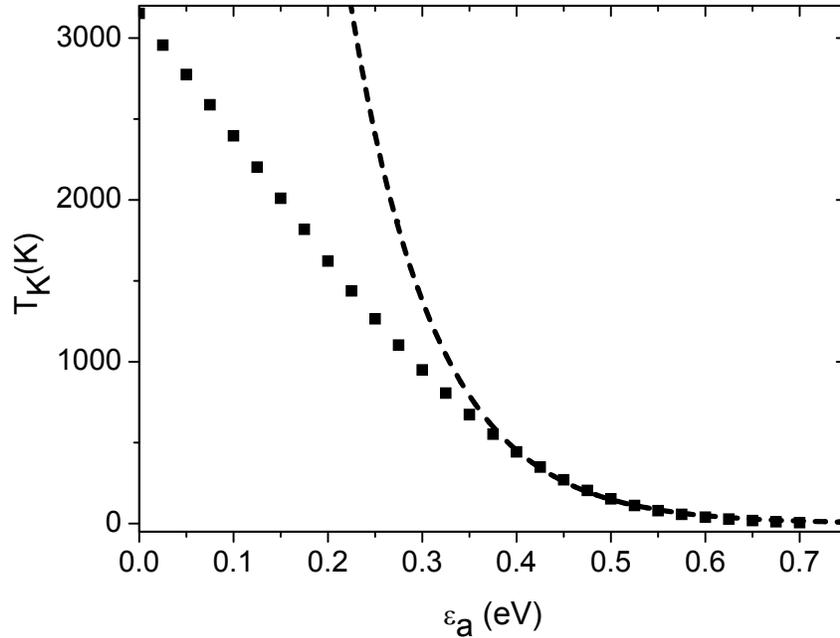


Figura 5.7: Temperatura Kondo en función de la energía del estado de huecos. Cuadrados llenos: calculados con la ecuación (5.7). Línea de trazos: Ajuste con la dependencia exponencial obtenida en la aproximación banda plana de la expresión (5.7), como se explica en el texto.

5.3. Sistema fuera del equilibrio: corriente y conductancia

Calculamos la corriente considerando un potencial V aplicado al contacto de la izquierda ($\mu_L \pm eV$). En la Figura (5.8) mostramos el caso $\mu_L - eV$, y la dirección de la corriente de huecos teniendo en cuenta los estados ocupados de huecos, los cuales corresponden al área rayada de la densidad de estados. El resultado de $\frac{\text{Im} G_\sigma(\omega)}{\pi}$ también se puede observar en esta Figura para el caso de $\varepsilon_a = 0.7$ eV y dos valores del potencial aplicado, $V = 0$ V y $V = 0.1$ V. Se puede observar en el caso de un potencial aplicado no nulo que el pico Kondo se desdobra en dos picos de menor intensidad. Es evidente que los picos ocurren al nivel de Fermi de los dos contactos, por lo que la separación de de los picos es igual a eV y crece a medida que aumenta el potencial. Este comportamiento concuerda con otras descripciones teóricas [4, 44, 145, 146, 147].

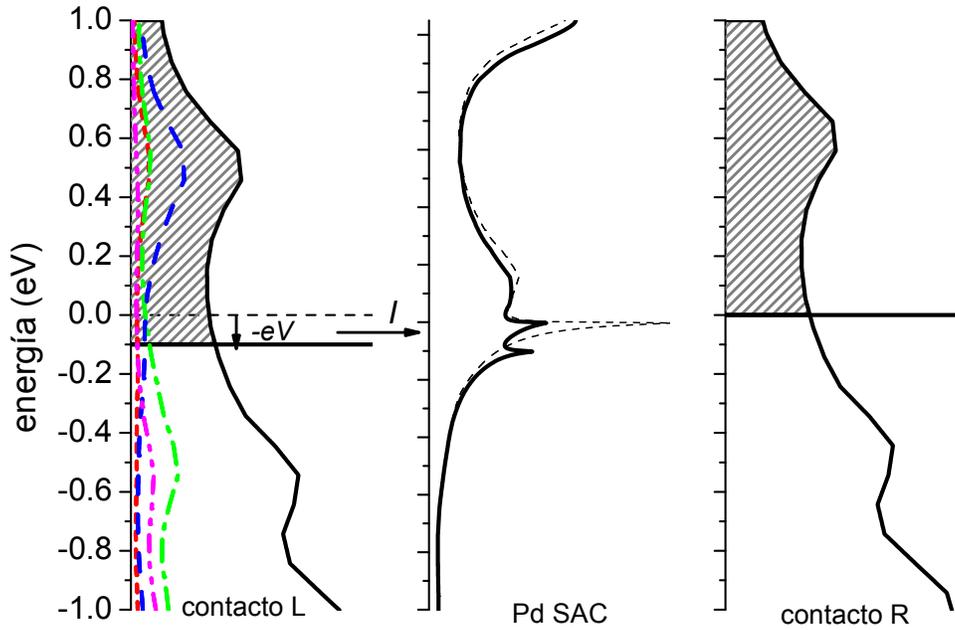


Figura 5.8: LDOS en el último átomo de los contactos de la derecha e izquierda se indican con una línea sólida. Línea de puntos: contribución de la banda p_z ; línea de trazo y punto: contribución de las bandas $(p_x + p_y)$; línea de trazo y doble punto: contribución de la banda d_{z^2} . La región rayada corresponde a los estados ocupados de huecos, y el nivel de Fermi de ambos contactos está indicado con una línea sólida horizontal. También se muestra $\frac{\text{Im} G_\sigma(\omega)}{\pi}$ calculado para $\varepsilon_a = 0.7$ eV, $T = 5^\circ K$ y para $V = 0.1$ V (línea continua) y $V = 0$ V (línea de trazos).

5.3.1. Canales de conducción. Contribución de los estados de banda de los contacto.

La corriente I y la conductancia $G = dI/dV$ como función del voltaje V aplicado se puede observar en las Figuras (5.9(a)) y (5.9(b)) respectivamente para el caso $\varepsilon_a = 0.7$ eV y para $T = 5^\circ K$. No se observa un comportamiento óhmico en la corriente, lo que dá lugar a una variación de la conductancia en función de V . Comparando esta dependencia de la conductancia con el voltaje aplicado, con la dependencia en energía de la densidad de estados proyectada en el átomo central mostrada en la Fig. (5.6), se observa que la conductancia es un “registro” de la forma de la LDOS. En la Fig. (5.9) también se incluye la corriente y la conductancia discriminada de acuerdo a la contribución de los estados de banda de los contactos, lo cual equivale a considerar de acuerdo a las ecuaciones (5.3) y (5.5):

$$\frac{I}{2e/h} = \sum_{i,j} \frac{I_{i,j}}{2e/h} \quad (5.8)$$

donde los diferentes términos relacionados a los estados de banda de los contactos $i, j = s, p, d$ son:

$$\begin{aligned} \frac{I_{i,j}}{2e/h} = & \sum_{\sigma, \vec{R}_S} \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left[\Gamma_{i,j,\vec{R}_S}^{L,\sigma}(\omega) - \Gamma_{i,j,\vec{R}_S}^{R,\sigma}(\omega) \right] \text{Im} [F_\sigma(\omega) + 2G_\sigma(\omega)] - \\ & - \sum_{\sigma, \vec{R}_S} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left[\Gamma_{i,j,\vec{R}_S}^{L,\sigma}(\omega) f^{FD}(\omega - \mu_L) - \Gamma_{i,j,\vec{R}_S}^{R,\sigma}(\omega) f^{FD}(\omega - \mu_R) \right] \text{Im} G_\sigma(\omega) \quad (5.9) \end{aligned}$$

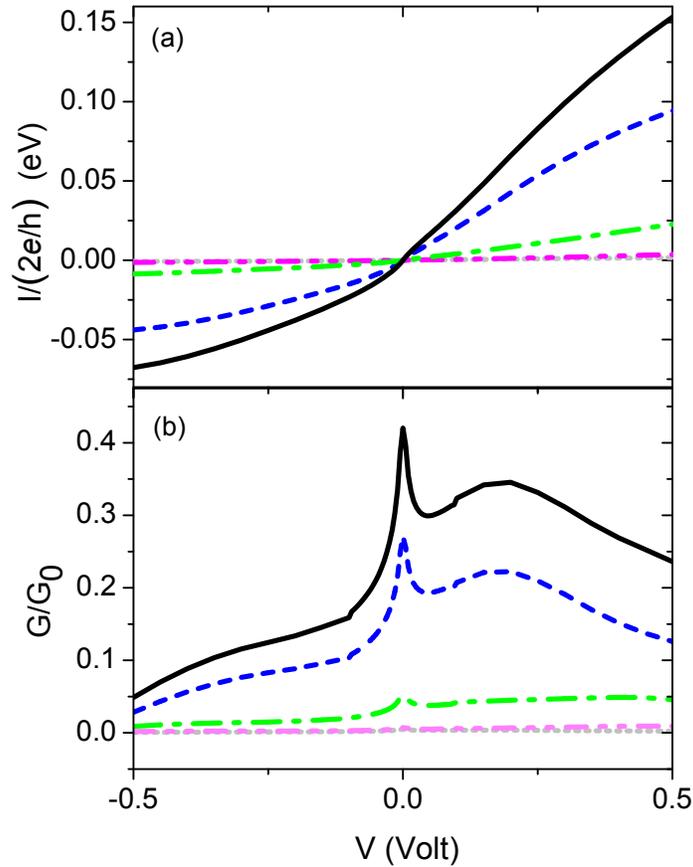


Figura 5.9: (a) Corriente en función del voltaje aplicado discriminando la contribución por banda de los contactos para $\varepsilon_a = 0.7$ eV y $T = 5^\circ K$; s (línea de puntos gris claro), p_z (línea de trazos), d_{z^2} (línea de trazos y doble punto), $p_x + p_y$ (línea de trazos y punto), y la corriente total (línea sólida negra). (b) Lo mismo que en (a) pero para la conductancia dI/dV .

En la Fig. (5.9) se puede observar que la principal contribución la provee el término diagonal $i = j = p_z$, el cual corresponde al mayor ancho $\Gamma_{p_z,p_z,\vec{R}_0}^{\alpha,\sigma}(\omega) = \pi \left| \tilde{V}_{\alpha,p_z,\vec{R}_0}^\sigma \right|^2 \rho_{p_z,p_z,\vec{R}_0}^{\alpha,\sigma}(\omega)$ de acuerdo a los valores de los términos del acoplamiento $V_{\alpha,p_z,\vec{R}_0,d}^\sigma$ (ver cuadro (5.1)) y de

la LDOS $\rho_{p_z, p_z, \vec{R}_0}^{\alpha, \sigma}(\omega)$ mostrada en la Fig. (5.8). Teniendo en cuenta la densidad de estados local de los contactos y los valores de los acoplamientos $V_{\alpha, j, \vec{R}_0, d}^{\sigma}$, podemos concluir que los canales de conducción más relevantes involucran los estados de banda p de los contactos y los orbitales d_{z^2} , d_{xz} y d_{yz} del átomo central. Lo mismo se puede concluir para los otros valores de ε_a .

5.4. Corriente y conductancia en los regímenes Kondo y Valencia Mixta.

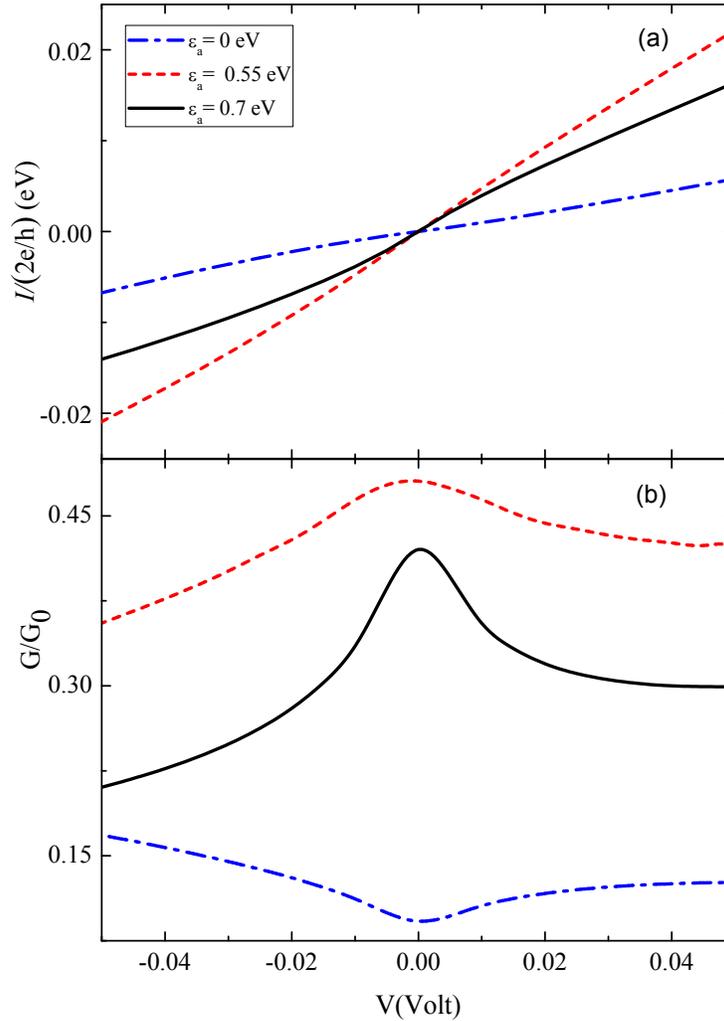


Figura 5.10: (a) Corriente y (b) conductancia diferencial como función de voltaje aplicado para $T = 5^\circ K$ y diferentes valores de ε_a : 0.7 eV (línea sólida); 0.55 eV (línea de trazos) y 0 eV (línea de trazo y punto).

En la Figura (5.10) mostramos la corriente y la conductancia en un reducido rango del voltaje aplicado (entre -0.05 y 0.05 V) para los tres valores de ε_a . El mayor valor de la conductancia $G \sim 0.48G_0$ para valores del voltaje aplicado cercanos a cero corresponde al caso donde $\varepsilon_a = 0.55$ eV. En el caso $\varepsilon_a = 0.7$ eV el valor es de $0.42G_0$; mientras que en el régimen de valencia mixta se observa un valor considerablemente más pequeño ($G \sim 0.15G_0$).

Analicemos ahora los dos términos de la expresión (5.3) que contribuyen a la corriente total. En la Figura (5.11) comparamos estos dos términos para los diferentes regímenes de acuerdo a los valores de ε_a . Realizando una expansión alrededor del voltaje $V = 0$, conservando sólo los términos lineales y utilizando la identidad (5.4), los términos primero y segundo de la ecuación (5.3) se pueden escribir:

$$[\text{primer término}] \simeq -eV \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\frac{\partial \Gamma^L(\omega)}{\partial \omega} f^{FD}(\omega) \text{Im} G_{\sigma}(\omega) \right)_{V=0} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} [\text{segundo término}] \simeq & eV \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\frac{\partial \Gamma^L(\omega)}{\partial \omega} f^{FD}(\omega) \text{Im} G_{\sigma}(\omega) \right)_{V=0} + \\ & + eV \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\Gamma^L(\omega) \frac{\partial f^{FD}(\omega)}{\partial \omega} \text{Im} G_{\sigma}(\omega) \right)_{V=0} \end{aligned} \quad (5.11)$$

El primero tiene en cuenta la dependencia energética de las densidades de estados locales y parciales de ambos contactos. El segundo término, Ec. (5.11), posee una contribución proporcional a la LDOS alrededor del nivel de Fermi en el caso de bajas temperaturas, y otra que es igual a la única contribución al primer término (Ec. (5.10)) pero con signo contrario. Este hecho explica los valores negativos de la conductancia encontrados en el segundo término (Fig. (5.11(d))), y nos permite escribir la siguiente expresión para la conductancia a potencial cero:

$$\frac{G(T, V=0)}{G_0} = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\Gamma^L(\omega) \frac{\partial f^{FD}(\omega)}{\partial \omega} \text{Im} G_{\sigma}(\omega) \right)_{V=0}$$

La cual da $G/G_0 = 2\pi\Gamma^L(0)\rho_{\sigma}(0)$ para $T = 0^{\circ}K$ [126].

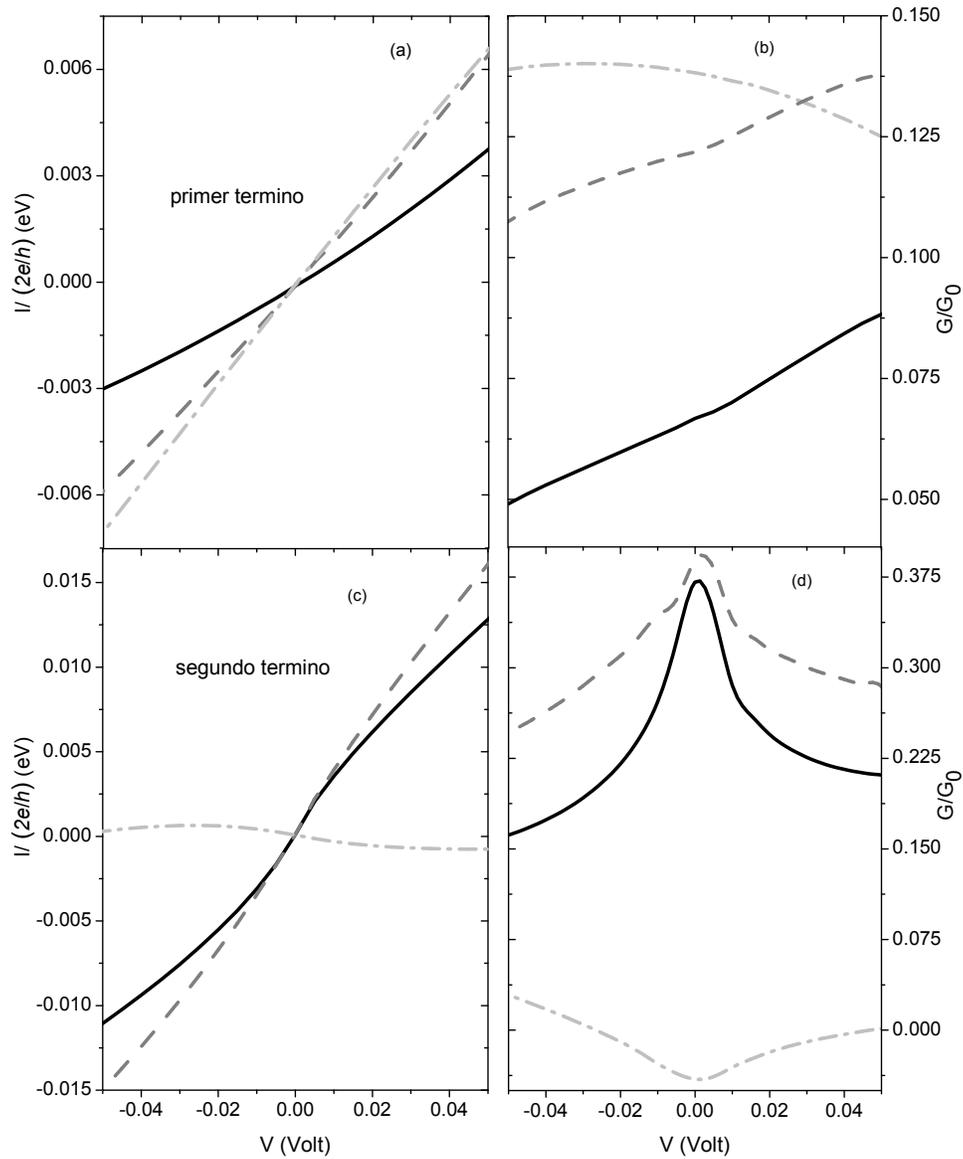


Figura 5.11: Contribución del primer término dado por la ecuación (5.10) a la corriente (a) y a la conductancia diferencial (b) como función del potencial aplicado para $T = 5^\circ K$ y para los diferentes valores de ε_a . La contribución del segundo término dado por la ecuación (5.11) a la corriente y a la conductancia diferencial se muestran en (c) y (d) respectivamente. Línea sólida: $\varepsilon_a = 0.7$ eV; línea de trazos: $\varepsilon_a = 0.55$ eV; línea de trazo y punto: $\varepsilon_a = 0$ eV.

5.5. Comportamiento de la conductancia con la temperatura

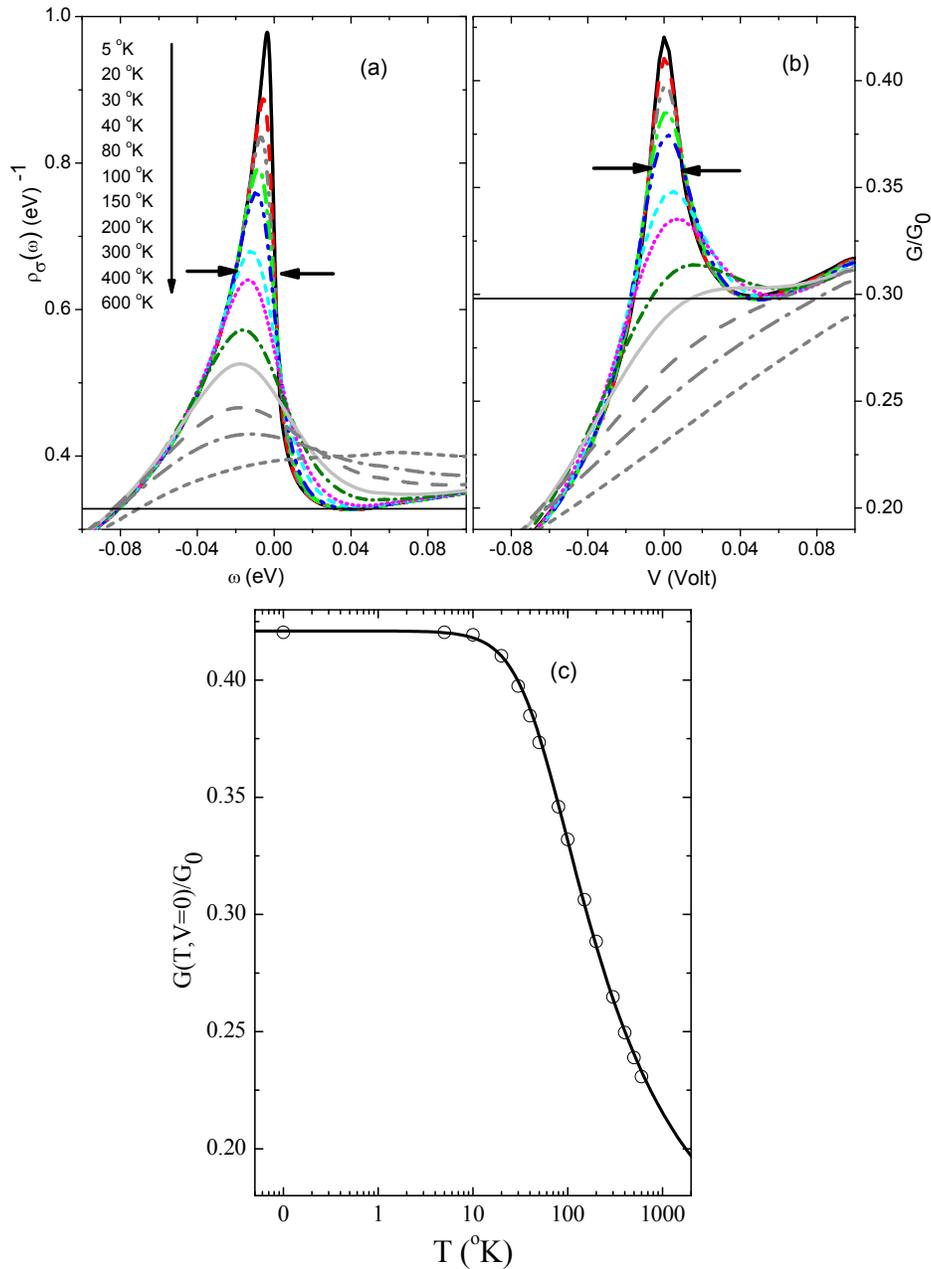


Figura 5.12: Para el régimen Kondo ($\varepsilon_a = 0.7$ eV): (a) Densidad de estados en el átomo central alrededor del nivel de Fermi y para varias temperaturas; (b) Conductancia diferencial en función del potencial aplicado para las mismas temperaturas que en (a); (c) dependencia con la temperatura de la conductancia a potencial cero (círculos llenos); la línea llena indica el ajuste con la ecuación (5.12).

En la Figura (5.12) mostramos el comportamiento con la temperatura de la densidad de estados $\rho_\sigma(\omega)$ y de la conductancia en el régimen Kondo para $\varepsilon_a = 0.7$ eV, en un rango de temperaturas que va desde 5 hasta $600^\circ K$. La dependencia de la conductancia con la temperatura a potencial cero (Figura (5.12(c))) se aproxima satisfactoriamente por la expresión:

$$\frac{G(T, V = 0)}{G_0} = \tilde{G}_0 \left[1 + \frac{T^2}{\tilde{T}_K^2} \left(2^{1/s} - 1 \right) \right]^{-s} + G_e \quad (5.12)$$

utilizando \tilde{G}_0 , \tilde{T}_K y G_e como parámetros de ajuste y $s = 0.22$. La expresión (5.12) con $s = 0.22$ reproduce la disminución de la conductancia con la temperatura calculada usando la teoría del grupo de renormalización numérica para sistemas Kondos de espín $1/2$ [53]. Podemos concluir que nuestros valores de la conductancia en función de la temperatura muestran el mismo comportamiento que el cálculo exacto. En la Ec. (5.12), el término independiente de la temperatura [3], G_e , tiene en cuenta los canales de conducción presentes a temperaturas mayores que \tilde{T}_K [148].

En nuestro caso, el valor de \tilde{T}_K encontrado a partir del ajuste con la expresión (5.12) corresponde a $\tilde{T}_K = 212^\circ K$, valor que se encuentra en buen acuerdo con la correspondiente temperatura ($\sim 200^\circ K$) calculada considerando el ancho a la mitad del máximo (FWHM) de la resonancia Kondo en la LDOS, $k_B T_K \sim \text{FWHM}$ (Fig. (5.12(a))); o del pico de la conductancia, $\frac{k_B T_K}{e} \sim \text{FWHM}$ (Fig. (5.12(b))) a $T \sim 0^\circ K$ [139, 140]. Un contacto atómico de Pd construido con estas características corresponde a un régimen Kondo con una resonancia muy ancha, lo cual lleva a que la temperatura asociada al ancho difiera mucho de aquella asociada a la posición en energía de la resonancia respecto del nivel de Fermi (ver Fig. (5.7)). Por otro lado, el valor de \tilde{T}_K obtenido de la dependencia con la temperatura de la conductancia a potencial cero, es entre cinco y diez veces más grande que los correspondientes valores obtenidos a partir del pico de dI/dV en el régimen Kondo medido para varios nanodispositivos [4, 139, 140, 141].

La Fig. (5.13) muestra la dependencia con la temperatura de la conductancia $G(T, V = 0)$ para los casos de $\varepsilon_a = 0.55$ eV y 0 eV. En el caso $\varepsilon_a = 0.55$ eV, podemos observar un incremento de la conductancia con la temperatura hasta $T \simeq 30^\circ K$, siendo el valor máximo alcanzado $G = 0.5G_0$. Para $T > 30^\circ K$ la conductancia disminuye, alcanzando el valor $0.4G_0$ a temperatura ambiente. La dependencia de la conductancia con la temperatura no sigue el comportamiento de la Ec. (5.12) para estos valores de ε_a . En el régimen de valencia mixta la conductancia crece a medida que crece la temperatura, siendo $G = 0.15G_0$ su valor a temperatura ambiente. En este caso se puede observar una depresión en la conductancia (o en la LDOS) al nivel de Fermi, desapareciendo ésta para temperaturas mayores a $200^\circ K$, a partir de la cual se observa una dependencia suave [144].

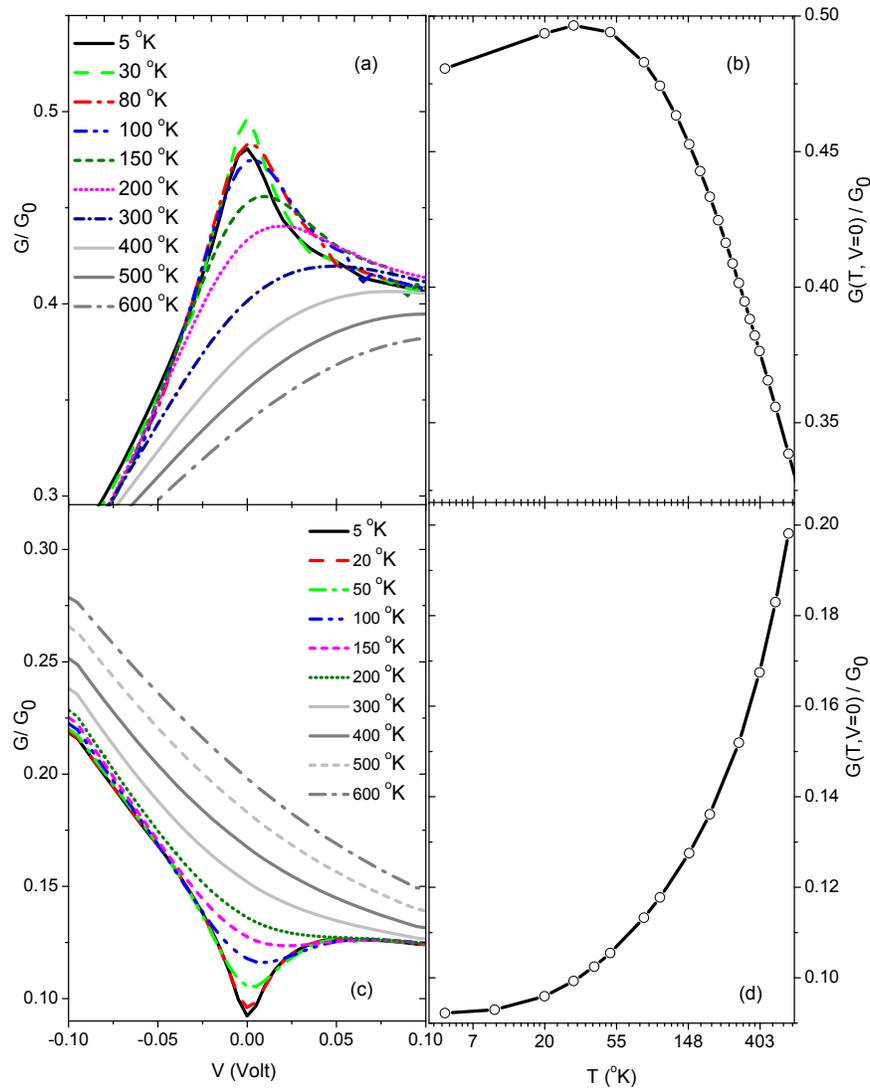


Figura 5.13: (a) Conductancia en función del potencial aplicado para varias temperaturas y (b) Conductancia a potencial cero en función de la temperatura, para $\epsilon_a = 0.55$ eV. (c) y (d): lo mismo que en (a) y (b) para $\epsilon_a = 0$ eV.

5.6. Conclusiones

Estudiamos un dispositivo conformado por un único átomo de Pd entre dos contactos, también de Pd, con estructuras piramidales crecidas en la dirección [100]. De acuerdo a los parámetros que lo definen encontramos que una pequeña variación del nivel de energía del átomo de Pd cambia los regímenes correlacionados desde un régimen Kondo a un régimen de Valencia mixta. El régimen Kondo en este sistema se caracteriza por un ancho de la resonancia y una temperatura Kondo que resultan entre 5 y 10 veces más grandes que los co-

respondientes valores estimados en regímenes Kondo observados en experimentos realizados en nanodispositivos diversos [4, 139, 140, 141].

Nuestros valores calculados para la conductancia están en buen acuerdo con valores medidos, en particular con el valor reportado por Rodrigues *et. al.* [127] en rupturas de junturas de Pd. La conductancia a potencial cero calculada en el régimen Kondo disminuye a medida que aumenta la temperatura, con la misma dependencia que muestran los cálculos exactos basados en la teoría del grupo de renormalización para sistemas Kondos de espín $\frac{1}{2}$ [53].

Capítulo 6

Fluctuaciones de Carga y Espín en Interacciones de Átomos con Superficies

En los capítulos anteriores hemos analizado los efectos de correlación electrónica en el estado localizado en un átomo que interactúa con una superficie, sólo asociados a la fluctuación de espín, lo cual corresponde a una repulsión coulombiana intra-atómica U infinita. En el Capítulo (2) se presentó y desarrolló la teoría correspondiente, y en los capítulos siguientes ((3), (4) y (5)) se aplicó este formalismo a distintos procesos en equilibrio y fuera del mismo.

En este Capítulo, usando la técnica de proyectores y el método de las ecuaciones de movimiento, extendemos el formalismo del Capítulo (2) al caso de U finito. El átomo que interactúa con la superficie puede ser un adsorbato, una impureza o un proyectil colisionando con la superficie. Para el caso de un orbital de valencia tipo s , el valor finito de U da lugar a cuatro posibles configuraciones atómicas: con cero, uno (con las dos proyecciones de espín) y dos electrones en el orbital de valencia del átomo.

Con la suposición de que la repulsión coulombiana U es mucho mayor que el acoplamiento con la banda $V_{k,a}^{\sigma}/U < 1$ mantenemos el mismo criterio de corte de las ecuaciones de movimiento, esto es en un segundo orden estricto en $V_{k,a}^{\sigma}$. Tanto el uso de proyectores como la forma de cerrar las ecuaciones de movimiento introducen diferencias y ventajas respecto de propuestas teóricas ya existentes [14, 21, 22, 23, 24, 36, 39, 40, 41, 44, 45, 46], de manera análoga al caso de U infinito. Las ventajas más notables residen en la posibilidad de seleccionar claramente las configuraciones atómicas más probables de acuerdo al sistema y el cálculo de las probabilidades de ocurrencia de éstas a partir de las funciones de Green apropiadas.

6.1. Teoría

Nuevamente el punto de partida es el Modelo de Anderson [15] descrito en el Capítulo (2), el cual corresponde al Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(t) \hat{n}_{\vec{k},\sigma} + \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_a(t) + \frac{1}{2}U(t) \hat{n}_{a,\bar{\sigma}} \right) \hat{n}_{a,\sigma} + \sum_{\vec{k},\sigma} \left(V_{\vec{k},a}^{\sigma}(t) \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma} + h.c. \right) \quad (6.1)$$

Al suponer en el átomo un sólo orbital (tipo s), estamos limitando las configuraciones electrónicas a cero, uno y dos electrones en el mismo estado orbital. En dicho caso estamos considerando que las demás configuraciones posibles (estados excitados) son de probabilidades despreciables. Los operadores de proyección proveen una manera apropiada de escribir y manipular las posibles configuraciones atómicas [1]. En este caso particular las configuraciones atómicas se representan como sigue:

$$\begin{aligned} |0,0\rangle &: \text{cero electrones} \\ |\uparrow,0\rangle &: \text{un electrón con "espín up"} \\ |0,\downarrow\rangle &: \text{un electrón con "espín down"} \\ |\uparrow,\downarrow\rangle &: \text{dos electrones} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta esta notación, el Hamiltoniano que describe el átomo impureza se puede escribir como:

$$\hat{H}_{at} = E_0 |0,0\rangle \langle 0,0| + E_1 (|\uparrow,0\rangle \langle \uparrow,0| + |0,\downarrow\rangle \langle 0,\downarrow|) + E_2 |\uparrow,\downarrow\rangle \langle \uparrow,\downarrow| \quad (6.2)$$

En la Ec. (6.2) consideramos degeneración en espín, y las energías totales (E_i ; $i = 0, 1, 2$) están relacionadas con los parámetros ε_a y U de la Ec. (6.1) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} E_1 - E_0 &= \varepsilon_a \\ E_2 - E_0 &= 2\varepsilon_a + U = \varepsilon_A \end{aligned} \quad (6.3)$$

La correcta normalización de este sub-espacio es:

$$|0,0\rangle \langle 0,0| + |\uparrow,0\rangle \langle \uparrow,0| + |0,\downarrow\rangle \langle 0,\downarrow| + |\uparrow,\downarrow\rangle \langle \uparrow,\downarrow| = \hat{1} \quad (6.4)$$

Para describir el Hamiltoniano que describe la interacción átomo-superficie utilizando la misma notación de proyectores hay que tener en cuenta que en el Modelo de Anderson el término de interacción átomo-superficie sólo involucra un electrón. De esta manera, la transición de uno a cero electrón en el átomo corresponde a:

$$\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\uparrow} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{a,\uparrow} |\uparrow,0\rangle = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\uparrow} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} |0,0\rangle$$

Por lo que es válida la siguiente relación:

$$\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\uparrow} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{a,\uparrow} \equiv \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\uparrow} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} |0,0\rangle \langle \uparrow, 0|$$

Lo mismo se verifica para el caso de la configuración de un electrón con “espín down”. En el caso de la transición de dos a un electrón se tiene:

$$\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\uparrow} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{a,\uparrow} |\uparrow, \downarrow\rangle = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\uparrow} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} |0, \downarrow\rangle$$

$$\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\downarrow} \hat{c}_{\vec{k},\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{a,\downarrow} |\uparrow, \downarrow\rangle = - \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\downarrow} \hat{c}_{\vec{k},\downarrow}^{\dagger} |\uparrow, 0\rangle$$

Siendo válido entonces:

$$\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\uparrow} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{a,\uparrow} \equiv \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\uparrow} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} |0, \downarrow\rangle \langle \uparrow, \downarrow|$$

$$\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\downarrow} \hat{c}_{\vec{k},\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{a,\downarrow} \equiv - \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\downarrow} \hat{c}_{\vec{k},\downarrow}^{\dagger} |\uparrow, 0\rangle \langle \uparrow, \downarrow|$$

Por lo tanto, en este esquema de proyectores, el Hamiltoniano de Anderson (6.1) adopta la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k},\sigma} + E_0 |0\rangle \langle 0| + E_1 \sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle \sigma| + E_2 |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \\ &+ \sum_{\vec{k},\sigma} \left[V_{\vec{k},a}^{\sigma} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} |0\rangle \langle \sigma| + V_{\vec{k},\sigma}^{*} |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right] \\ &+ \sum_{\vec{k},\sigma} p(\sigma) \left[V_{\vec{k},a}^{\sigma} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} |\sigma\rangle \langle \uparrow, \downarrow| + V_{\vec{k},a}^{\sigma*} |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right] \end{aligned} \quad (6.5)$$

donde se introduce la notación:

$$|\uparrow, 0\rangle ; |0, \downarrow\rangle \equiv |\sigma\rangle ; |0, 0\rangle \equiv |0\rangle ; p(\sigma) = \begin{cases} 1 & \text{si } \sigma = \uparrow \\ -1 & \text{si } \sigma = \downarrow \end{cases}$$

Utilizando los operadores de proyección en vez de los operadores fermiónicos usuales, podemos calcular en forma directa las probabilidades de las configuraciones atómicas seleccionadas a partir de funciones de Green-Keldysh apropiadas, las cuales se presentan y calculan a continuación.

6.2. Funciones de Green-Keldysh y Método de Ecuaciones de Movimiento

En el caso de procesos estacionarios, las funciones de Green que nos proporcionan la información que deseamos son:

$$G_{\sigma}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ |\sigma\rangle \langle 0|_{t'}, |0\rangle \langle \sigma|_t \} \rangle \quad (6.6)$$

$$G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma|_{t'}, |\sigma\rangle \langle \uparrow, \downarrow|_t \} \rangle \quad (6.7)$$

Mientras que para el caso de procesos dependientes del tiempo o fuera del equilibrio deberemos calcular además las siguientes funciones de Green [25, 26]:

$$F_{\sigma}(t, t') = i \langle [|\sigma\rangle \langle 0|_{t'}, |0\rangle \langle \sigma|_t] \rangle \quad (6.8)$$

$$F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(t, t') = i \langle [|\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma|_{t'}, |\sigma\rangle \langle \uparrow, \downarrow|_t] \rangle \quad (6.9)$$

Los símbolos $[]$ y $\{\}$ se refieren al conmutador y anticonmutador respectivamente; y $\langle \rangle$ es el valor medio calculado sobre el estado de Heisenberg Φ_0 que describe el sistema interactuante. El comportamiento de estas funciones de Green a iguales tiempo provee información de las probabilidades de ocurrencia de las distintas configuraciones electrónicas consideradas para el átomo:

$\langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle$: probabilidad de tener un solo electrón en el átomo

$\langle |\uparrow\downarrow\rangle \langle \uparrow\downarrow| \rangle$: probabilidad de tener dos electrones en el átomo

$\langle |0\rangle \langle 0| \rangle$: probabilidad de tener cero electrón en el átomo

De aquí en adelante mantenemos la posibilidad de discriminar entre las distintas proyecciones de espín para contemplar el caso de superficies magnéticas.

Utilizamos el método de ecuaciones de movimiento [37, 38] descrito en el Capítulo (2). Al aplicar este método a la función de Green (6.6) obtenemos:

$$\begin{aligned} i \frac{dG_{\sigma}(t, t')}{dt} = & \delta(t' - t) \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| + |0\rangle \langle 0| \rangle + \varepsilon_a(t) G_{\sigma}(t, t') + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, a}^{\sigma*}(t) G_{\sigma}(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger}) + \\ & + \sum_{\vec{k}, \sigma'} V_{\vec{k}, a}^{\sigma'*}(t) G_{\sigma}(|\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k}, \sigma'}^{\dagger}) - p(\bar{\sigma}) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, a}^{\bar{\sigma}}(t) G_{\sigma}(|0\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \hat{c}_{\vec{k}, \bar{\sigma}}^{\dagger}) \end{aligned} \quad (6.10)$$

Donde hemos hecho uso de la siguiente notación:

$$G_A \left(|B\rangle \langle C| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ A(t'), |B\rangle \langle C| \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t) \right\} \right\rangle$$

Las ecuaciones de movimiento de las nuevas funciones de Green que aparecieron en la ecuación (6.10) generan funciones de Green de mayor número de partículas. Con el fin de cerrar la cadena infinita de ecuaciones de movimiento en un segundo orden estricto en el acoplamiento con la banda $V_{\vec{k},a}^\sigma$, aplicamos las siguientes aproximaciones del tipo de campo medio:

$$\begin{aligned} i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\sigma\rangle \langle 0|_{t'}; |0\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma'}(t) \right\} \right\rangle &= G_\sigma(t, t') \left\langle \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right\rangle^0 \\ i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\sigma\rangle \langle 0|_{t'}; |\sigma'\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}^\dagger(t) \right\} \right\rangle &= G_\sigma(|\sigma'\rangle \langle \uparrow, \downarrow|) \left\langle \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}^\dagger \right\rangle^0 \delta_{\bar{\sigma},\sigma'} \quad (6.11) \\ i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\sigma\rangle \langle 0|_{t'}; |\sigma'\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t) \right\} \right\rangle &= 0 \end{aligned}$$

dónde el índice supra cero indica el valor medio en el sistema no interactuante. Por lo tanto,

$$\left\langle \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}',\sigma} \right\rangle^0 = \left\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle \delta_{\vec{k},\vec{k}'}$$

Como ya vimos en el Capítulo (2), $\left\langle \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}',\sigma} \right\rangle^0 = \left\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle \delta_{\vec{k},\vec{k}'}$ es la distribución de Fermi a una temperatura T para el caso de superficies metálicas, $\left\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle = f_{\rightarrow}(\varepsilon_{\vec{k},\sigma}) = \frac{1}{1+e^{(\varepsilon_{\vec{k},\sigma}-\mu)/k_B T}}$, siendo μ es el potencial químico.

Aplicando el método de ecuaciones de movimiento a las nuevas funciones de Green que aparecieron en (6.10) y considerando las aproximaciones dadas por (6.11) se obtiene:

$$\begin{aligned} i \frac{dG_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right)}{dt} &= \delta(t' - t) \left\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle_{t'} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma} G_\sigma \left(|0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) + \\ &+ V_{\vec{k},a}^\sigma \left\langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle G_\sigma(t, t') \quad (6.12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i \frac{dG_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right)}{dt} &= -\delta(t' - t) \left\langle |\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right\rangle_{t'} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma'} G_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right) + \\ &+ V_{\vec{k},a}^{\sigma'*} \left\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma'} \right\rangle G_\sigma(t, t') + \\ &+ p(\bar{\sigma}) \delta_{\sigma',\bar{\sigma}} V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}} \left\langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \right\rangle G_\sigma(|\bar{\sigma}\rangle \langle \uparrow, \downarrow|) \quad (6.13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i \frac{dG_\sigma \left(|0\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}^\dagger \right)}{dt} &= \delta(t' - t) \left\langle |\sigma\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}^\dagger \right\rangle_{t'} - \left(\varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}} - \varepsilon_A \right) G_\sigma \left(|0\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}^\dagger \right) - \\ &- V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}*} \left\langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \right\rangle G_\sigma(|\bar{\sigma}\rangle \langle \uparrow, \downarrow|) - p(\bar{\sigma}) V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}*} \left\langle \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \right\rangle G_\sigma(t, t') \quad (6.14) \end{aligned}$$

Notemos aquí que aparece una nueva función de Green, definida como:

$$G_\sigma(|\bar{\sigma}\rangle\langle\uparrow, \downarrow|) = i\theta(t' - t) \langle\{\sigma\} \langle 0|_{t'} |\bar{\sigma}\rangle\langle\uparrow, \downarrow|_t \rangle = G_\sigma^c(t, t') \quad (6.15)$$

la cual también se calcula a través del método de ecuaciones de movimiento, truncando la cadena de ecuaciones en un segundo orden en el acoplamiento con la banda $V_{\vec{k},a}^\sigma$ utilizando las aproximaciones de campo medio dadas por (6.11).

De aquí en más discutiremos por separado las ecuaciones para los procesos dinámicos y estáticos.

6.2.1. Parámetros del Hamiltoniano independientes del tiempo. Procesos Estáticos

Como ya mencionamos antes, para procesos en equilibrio es suficiente conocer las transformadas de Fourier de las funciones de Green $G_\sigma(t, t')$ y $G_{\uparrow\downarrow}^\sigma(t, t')$ (Ecs. (6.6) y (6.7)). Por lo tanto para hallar la transformada de Fourier de $G_\sigma(t, t')$, transformamos Fourier las ecuaciones (6.12), (6.13) y (6.14), y luego reemplazamos las mismas en la transformada de Fourier de (6.10). Teniendo en cuenta que en este caso los parámetros del Hamiltoniano no dependen del tiempo, después de unos pocos pasos algebraicos obtenemos ($\tilde{\omega} = \omega - i\eta$):

$$G_\sigma(\omega) = \frac{\langle|\sigma\rangle\langle\sigma| + |0\rangle\langle 0| - \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}*} \langle|\bar{\sigma}\rangle\langle 0|\hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}\rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}} - p(\bar{\sigma}) \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}} \langle|\sigma\rangle\langle\uparrow, \downarrow|\hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}^\dagger\rangle}{\tilde{\omega} + \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}} - \varepsilon_A}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - \Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)} +$$

$$+ p(\bar{\sigma}) \frac{[\Xi_{1\bar{\sigma}}^A(\omega) - \Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)]}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - \Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)} G_\sigma^c(\omega) \quad (6.16)$$

De manera completamente análoga se obtiene a transformada de Fourier de $G_{\uparrow\downarrow}^\sigma(t, t')$:

$$G_{\uparrow\downarrow}^\sigma(\omega) = \frac{\langle|\uparrow, \downarrow\rangle\langle\uparrow, \downarrow| + |\sigma\rangle\langle\sigma| - \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^\sigma \langle\hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger|0\rangle\langle\sigma|}{\tilde{\omega} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - \varepsilon_A} + p(\sigma) \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \langle|\uparrow, \downarrow\rangle\langle\bar{\sigma}|\hat{c}_{\vec{k},\sigma}\rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}}}{\tilde{\omega} + \varepsilon_a - \varepsilon_A - \Xi_{0\bar{\sigma}}^A(\omega) - [\Xi_{1\sigma}^A(\omega) - \Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)]} +$$

$$+ p(\sigma) \frac{\Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)}{\tilde{\omega} + \varepsilon_a - \varepsilon_A - \Xi_{0\bar{\sigma}}^A(\omega) - [\Xi_{1\sigma}^A(\omega) - \Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)]} G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(\omega) \quad (6.17)$$

estando la función de Green cruzada $G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t, t')$ definida como:

$$G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle\{\uparrow, \downarrow\} \langle\sigma|_{t'} |0\rangle \langle\bar{\sigma}|_t \rangle \quad (6.18)$$

Las transformadas de Fourier de las funciones de Green cruzadas (Ecs. (6.15) y (6.18)) están dadas por las expresiones siguientes:

$$G_{\sigma}^c(\omega) = \frac{-\sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma} \langle |\sigma\rangle \langle \uparrow, \downarrow | \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} \rangle}{\tilde{\omega} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - \varepsilon_A} - p(\bar{\sigma}) \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}}}{\tilde{\omega} + \varepsilon_a - \varepsilon_A - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - [\Xi_{1\bar{\sigma}}^A(\omega) - \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^A(\omega)]} + \frac{\Xi_{\prec\bar{\sigma}}^A(\omega)}{\tilde{\omega} + \varepsilon_a - \varepsilon_A - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - [\Xi_{1\bar{\sigma}}^A(\omega) - \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^A(\omega)]} G_{\sigma}(\omega) \quad (6.19)$$

$$G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(\omega) = \frac{\sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \bar{\sigma} | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} + p(\sigma) \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma} \langle |0\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} \rangle}{\tilde{\omega} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - \varepsilon_A}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\bar{\sigma}}^A(\omega) - \Xi_{\succ\sigma}^A(\omega)} + \frac{[\Xi_{1\sigma}^A(\omega) - \Xi_{\succ\sigma}^A(\omega)]}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\bar{\sigma}}^A(\omega) - \Xi_{\succ\sigma}^A(\omega)} G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\omega) \quad (6.20)$$

Y las expresiones de las autoenergías introducidas en las ecuaciones (6.16), (6.17), (6.19) y (6.20) son:

$$\begin{aligned} \Xi_{0\sigma}^A(\omega) &= \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^{\sigma}|^2}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} \\ \Xi_{\prec\sigma}^A(\omega) &= \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k},a}^{\sigma}|^2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle \left[\frac{1}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} + \frac{1}{\tilde{\omega} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - \varepsilon_A} \right] \\ \Xi_{1\sigma}^A(\omega) &= \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k},a}^{\sigma}|^2 \left[\frac{1}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} + \frac{1}{\tilde{\omega} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - \varepsilon_A} \right] \end{aligned} \quad (6.21)$$

Las funciones de correlación, $\langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle$ y $\langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle$ se determinan en este caso a partir de las transformadas de Fourier de las funciones de Green

$$G_{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k},\sigma}) = i\theta(t' - t) \langle \{ |\sigma\rangle \langle 0 |_{t'}, \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t) \} \rangle$$

y

$$G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}) = i\theta(t' - t) \langle \{ |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma |_{t'}, \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}(t) \} \rangle$$

respectivamente. Aplicando el método de ecuaciones de movimiento y transformando Fourier se obtiene:

$$\langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle = \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{\prec}(\omega) \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} [G_{\sigma}(\omega) + p(\sigma) G_{\sigma}^c(\omega)] \quad (6.22)$$

$$\langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle = \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{\prec}(\omega) \frac{V_{\vec{k}, a}^{\bar{\sigma}}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k}, \bar{\sigma}}} [G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(\omega) + p(\bar{\sigma}) G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\omega)] \quad (6.23)$$

Las probabilidades de ocupación simple por espín y doble se calculan a partir de las densidades espectrales $\rho_{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\sigma}(\omega)$ y $\rho_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\omega)$, como:

$$\begin{aligned} n_{1\sigma} &= \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{\prec}(\omega) \rho_{\sigma}(\omega) \\ n_2 &= \langle |\uparrow\downarrow\rangle \langle \uparrow\downarrow| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{\prec}(\omega) \rho_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\omega) \end{aligned} \quad (6.24)$$

Siendo válidas las siguientes propiedades de normalización:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_{\sigma}(\omega) &= \langle |0\rangle \langle 0| \rangle + \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle \\ \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\omega) &= \langle |\uparrow\downarrow\rangle \langle \uparrow\downarrow| \rangle + \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle \end{aligned} \quad (6.25)$$

6.2.2. Parámetros del Hamiltoniano dependientes del tiempo. Procesos Dinámicos.

En este caso necesitamos conocer las ecuaciones integro-diferenciales de las cuatro funciones de Green dadas por las ecuaciones (6.6), (6.7), (6.8) y (6.9). Aquí daremos tan solo los detalles de las ecuaciones de movimiento de una de las funciones G y de una de las F , determinándose las demás de manera análoga.

Para obtener la ecuación integro-diferencial de la función de Green $G_{\sigma}(t, t')$ integramos las ecuaciones (6.12), (6.13) y (6.14) entre los límites $[t', t]$ de la misma manera que se procedió en el Capítulo (2). Una vez hecho esto, reemplazamos el resultado en la ecuación diferencial de $G_{\sigma}(t, t')$ (Ec. (6.10)), con lo cual se obtiene:

$$\begin{aligned} i \frac{dG_{\sigma}(t, t')}{dt} &= \delta(t' - t) \langle 1 - \hat{n}_{a, \bar{\sigma}} \rangle_{t'} + \varepsilon_a(t) G_{\sigma}(t, t') - i\theta(t' - t) \sum_{\vec{k}} D_{1\vec{k}}^{\bar{\sigma}}(t, t') + \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{0\sigma}^A(t, \tau) + \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^A(t, \tau)] G_{\sigma}(\tau, t') + \\ &+ p(\bar{\sigma}) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{1\bar{\sigma}}^A(t, \tau) - \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^A(t, \tau)] G_{\sigma}^c(\tau, t') \end{aligned} \quad (6.26)$$

donde:

$$\hat{n}_{a,\sigma} = |\sigma\rangle \langle\sigma| + |\uparrow, \downarrow\rangle \langle\uparrow, \downarrow|$$

$$\begin{aligned} D_{1\vec{k}}^\sigma(t, t') = & V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) \langle|\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma}\rangle_{t'} e^{i\int_t^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} + \\ & + p(\bar{\sigma}) V_{\vec{k},a}^\sigma(t) \langle|\uparrow, \downarrow\rangle \langle\bar{\sigma}| \hat{c}_{\vec{k},\sigma}\rangle_{t'}^* e^{-i\int_t^{t'} [\varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') - \varepsilon_A(\tau')] d\tau'} \end{aligned} \quad (6.27)$$

$$\Xi_{0\sigma}^A(t, \tau) = i\theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k},\sigma}(t, \tau)$$

$$\Xi_{1\sigma}^A(t, \tau) = i\theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} \left[\xi_{\vec{k},\sigma}(t, \tau) + \xi_{\vec{k},\sigma}^*(t, \tau) e^{-i\int_\tau^t \varepsilon_A(\tau') d\tau'} \right]$$

$$\Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau) = i\theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} \langle\hat{n}_{\vec{k},\sigma}\rangle \left[\xi_{\vec{k},\sigma}(t, \tau) + \xi_{\vec{k},\sigma}^*(t, \tau) e^{-i\int_\tau^t \varepsilon_A(\tau') d\tau'} \right]$$

siendo

$$\xi_{\vec{k},\sigma}(t, \tau) = V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) V_{\vec{k},a}^\sigma(\tau) e^{-i\int_\tau^t \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'}$$

Para llegar a la ecuacion (6.26) hemos cambiado los límites de integración de la misma forma que en la ecuación (2.26) del Capítulo (2).

Análogamente, la ecuación integro-diferencial de la función de Green $G_{\uparrow\downarrow}^\sigma(t, t')$, como así también las de las funciones de Green cruzadas dadas por (6.15) y (6.18) resultan:

$$\begin{aligned} i\frac{dG_{\uparrow\downarrow}^\sigma(t, t')}{dt} = & \delta(t' - t) \langle\hat{n}_{a,\sigma}\rangle_{t'} + [\varepsilon_A(t) - \varepsilon_a(t)] G_{\uparrow\downarrow}^\sigma(t, t') + i\theta(t' - t) \sum_{\vec{k}} D_{2\vec{k}}^\sigma(t, t') + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{0\bar{\sigma}}^A(t, \tau) + \Xi_{1\sigma}^A(t, \tau) - \Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau)] G_{\uparrow\downarrow}^\sigma(\tau, t') + \\ & + p(\sigma) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau) G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(\tau, t') \end{aligned} \quad (6.28)$$

$$\begin{aligned}
i \frac{dG_\sigma^c(t, t')}{dt} &= [\varepsilon_A(t) - \varepsilon_a(t)] G_\sigma^c(t, t') - i\theta(t' - t) p(\bar{\sigma}) \sum_{\vec{k}} D_{1\vec{k}}^{\bar{\sigma}}(t, t') + \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{0\bar{\sigma}}^A(t, \tau) + \Xi_{1\bar{\sigma}}^A(t, \tau) - \Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau)] G_\sigma^c(\tau, t') + \\
&+ p(\bar{\sigma}) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau) G_\sigma^c(\tau, t')
\end{aligned} \tag{6.29}$$

$$\begin{aligned}
i \frac{dG_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t, t')}{dt} &= \varepsilon_a(t) G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t, t') + i\theta(t' - t) p(\sigma) \sum_{\vec{k}} D_{2\vec{k}}^\sigma(t, t') + \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{0\bar{\sigma}}^A(t, \tau) + \Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau)] G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(\tau, t') + \\
&+ p(\sigma) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{1\sigma}^A(t, \tau) - \Xi_{\bar{\sigma}}^A(t, \tau)] G_{\uparrow\downarrow}^\sigma(\tau, t')
\end{aligned} \tag{6.30}$$

Siendo

$$\begin{aligned}
D_{2\vec{k}}^\sigma(t, t') &= -V_{\vec{k},a}^\sigma(t) \langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_{t'}^* e^{-i \int_t^{t'} [\varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') - \varepsilon_A(\tau')] d\tau'} + \\
&+ p(\sigma) V_{\vec{k},a}^{\sigma*}(t) \langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \bar{\sigma} | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_{t'} e^{i \int_t^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'}
\end{aligned} \tag{6.31}$$

Procedamos ahora con las ecuaciones de la función de Green $F_\sigma(t, t')$ (Ec. (6.8)). Al derivar esta con respecto a t se obtiene:

$$\begin{aligned}
i \frac{dF_\sigma(t, t')}{dt} &= \varepsilon_a(t) F_\sigma(t, t') + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\sigma*} F_\sigma \left(|0\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) + \sum_{\vec{k},\sigma'} V_{\vec{k},a}^{\sigma'*} F_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right) \\
&- p(\bar{\sigma}) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}} F_\sigma \left(|0\rangle \langle \uparrow, \downarrow | \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}^\dagger \right)
\end{aligned} \tag{6.32}$$

Consideramos las mismas aproximaciones de campo medio que en el caso de las funciones de Green G para cerrar las ecuaciones de movimiento en un segundo orden estricto en el acoplamiento con la banda. En esta forma llegamos a las ecuaciones finales de las nuevas funciones F de la forma

$$F_A \left(|B\rangle \langle C | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) = i \left\langle \left[A(t'), |B\rangle \langle C | \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t) \right] \right\rangle$$

que aparecen en la ecuación (6.32):

$$i \frac{dF_\sigma \left(|0\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right)}{dt} = \varepsilon_{\vec{k},\sigma} F_\sigma \left(|0\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right) + V_{\vec{k},a}^\sigma \left\langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle F_\sigma(t, t')$$

$$i \frac{dF_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right)}{dt} = \varepsilon_{\vec{k},\sigma'} F_\sigma \left(|\sigma'\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{\vec{k},\sigma'} \right) + V_{\vec{k},a}^{\sigma'} \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma'} \rangle F_\sigma (t, t') \\ + p(\bar{\sigma}) \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}} \langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle F_\sigma (|\bar{\sigma}\rangle \langle \uparrow, \downarrow |)$$

$$i \frac{dF_\sigma \left(|0\rangle \langle \uparrow, \downarrow | \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}^\dagger \right)}{dt} = - \left(\varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}} - \varepsilon_A \right) F_\sigma \left(|0\rangle \langle \uparrow, \downarrow | \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}^\dagger \right) - V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}*} \langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle F_\sigma (|\bar{\sigma}\rangle \langle \uparrow, \downarrow |) - \\ - p(\bar{\sigma}) V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}*} \langle \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle F_\sigma (t, t')$$

Estas ecuaciones deben ser integradas en este caso desde el tiempo $t_0 = -\infty$, para el cual no hay interacción, y luego ser reemplazadas en la ecuación (6.32). Teniendo en cuenta la condición inicial para $t = t_0$,

$$F_A \left(|B\rangle \langle C | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} (t_0) \right) = \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] G_A \left(|B\rangle \langle C | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} (t_0) \right)$$

Finalmente tenemos:

$$i \frac{dF_\sigma (t, t')}{dt} = \varepsilon_a(t) F_\sigma (t, t') - i\theta(t' - t_0) \sum_{\vec{k}} \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle - 1 \right] D_{1\vec{k}}^{\bar{\sigma}} (t, t') \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Xi_{0\bar{\sigma}}^R + \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^R \right] F_\sigma + p(\bar{\sigma}) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Xi_{1\bar{\sigma}}^R - \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^R \right] F_\sigma^c \quad (6.33) \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Omega_{0\sigma} + \Omega_{\prec\sigma} \right] G_\sigma + p(\bar{\sigma}) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Omega_{1\bar{\sigma}} - \Omega_{\prec\bar{\sigma}} \right] G_\sigma^c$$

Las otras funciones de Green F se obtienen de una manera completamente similar:

$$i \frac{dF_{\uparrow\downarrow}^\sigma (t, t')}{dt} = [\varepsilon_A(t) - \varepsilon_a(t)] F_{\uparrow\downarrow}^\sigma (t, t') + i\theta(t' - t_0) \sum_{\vec{k}} \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle - 1 \right] D_{2\vec{k}}^\sigma (t, t') \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Xi_{0\bar{\sigma}}^R + \Xi_{1\sigma}^R - \Xi_{\prec\sigma}^R \right] F_{\uparrow\downarrow}^\sigma + p(\sigma) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Xi_{\prec\sigma}^R F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c} \quad (6.34) \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Omega_{0\bar{\sigma}} + \Omega_{1\sigma} - \Omega_{\prec\sigma} \right] G_{\uparrow\downarrow}^\sigma + p(\sigma) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Omega_{\prec\sigma} G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}$$

$$i \frac{dF_\sigma^c (t, t')}{dt} = - [\varepsilon_a(t) - \varepsilon_A(t)] F_\sigma^c (t, t') - i\theta(t' - t_0) p(\bar{\sigma}) \sum_{\vec{k}} \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle - 1 \right] D_{1\vec{k}}^{\bar{\sigma}} (t, t') \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Xi_{0\bar{\sigma}}^R + \Xi_{1\bar{\sigma}}^R - \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^R \right] F_\sigma^c + p(\bar{\sigma}) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Xi_{\prec\bar{\sigma}}^R F_\sigma \quad (6.35) \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Omega_{0\sigma} + \Omega_{1\bar{\sigma}} - \Omega_{\prec\bar{\sigma}} \right] G_\sigma^c + p(\bar{\sigma}) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Omega_{\prec\bar{\sigma}} G_\sigma$$

$$\begin{aligned}
i \frac{dF_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t, t')}{dt} = & \varepsilon_I F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t, t') + i\theta(t' - t_0) p(\sigma) \sum_{\vec{k}} \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle - 1 \right] D_{2\vec{k}}^{\sigma}(t, t') \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{0\bar{\sigma}}^R + \Xi_{\prec\sigma}^R] F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c} + p(\sigma) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Xi_{1\sigma}^R - \Xi_{\prec\sigma}^R] F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma} \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Omega_{0\bar{\sigma}} + \Omega_{\prec\sigma}] G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c} + p(\sigma) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [\Omega_{1\sigma} - \Omega_{\prec\sigma}] G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}
\end{aligned} \tag{6.36}$$

donde las funciones de Green F cruzadas están definidas como:

$$\begin{aligned}
F_{\sigma}^c(t, t') &= i \langle [|\sigma\rangle \langle 0|_{t'} | \bar{\sigma}\rangle \langle \uparrow, \downarrow|_t] \rangle \\
F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t, t') &= i \langle [|\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma|_{t'} | 0\rangle \langle \bar{\sigma}|_t] \rangle
\end{aligned}$$

En todos los casos se verifica que $\Xi^R(t, \tau) = [\Xi^A(\tau, t)]^*$, y las expresiones de las autoenergías Ω que aparecieron en las ecuaciones diferenciales de las funciones de Green F son:

$$\begin{aligned}
\Omega_{0\sigma}(t, \tau) &= i \sum_{\vec{k}} \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle - 1 \right] \xi_{\vec{k}, \sigma}(t, \tau) \\
\Omega_{1\sigma}(t, \tau) &= i \sum_{\vec{k}} \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle - 1 \right] \left[\xi_{\vec{k}, \sigma}(t, \tau) + \xi_{\vec{k}, \sigma}^*(t, \tau) e^{-i \int_{\tau}^t \varepsilon_A(\tau') d\tau'} \right] \\
\Omega_{\prec\sigma}(t, \tau) &= i \sum_{\vec{k}} \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle - 1 \right] \langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle \left[\xi_{\vec{k}, \sigma}(t, \tau) + \xi_{\vec{k}, \sigma}^*(t, \tau) e^{-i \int_{\tau}^t \varepsilon_A(\tau') d\tau'} \right]
\end{aligned}$$

Las funciones de correlación $\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k}, \sigma} \rangle_t$ y $\langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle_t$ que aparecen en las ecuaciones (6.27) y (6.31) se obtienen a partir de las funciones de Green F a iguales tiempos,

$$F_{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k}, \sigma}(t')) = i \langle [|\sigma\rangle \langle 0|_{t'}; \hat{c}_{\vec{k}, \sigma}(t')] \rangle = 2i \langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k}, \sigma} \rangle_{t'} \tag{6.37}$$

$$F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k}, \bar{\sigma}}(t')) = i \langle [|\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma|_{t'}; \hat{c}_{\vec{k}, \bar{\sigma}}(t')] \rangle = 2i \langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle_{t'} \tag{6.38}$$

Integrando las ecuaciones de movimiento de las funciones $F_{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k}, \sigma})$ y $F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k}, \bar{\sigma}})$ se obtiene:

$$F_{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k}, \sigma}(t')) = -i \int_{t_0}^{t'} d\tau V_{\vec{k}, a}^{\sigma}(\tau) \left\{ F_{\sigma} + p(\sigma) F_{\sigma}^c - \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} \rangle - 1 \right] [G_{\sigma} + p(\sigma) G_{\sigma}^c] \right\} e^{-i \int_{\tau}^{t'} \varepsilon_{\vec{k}, \sigma}(\tau') d\tau'}$$

$$F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}}(t')) = -i \int_{t_0}^{t'} d\tau V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}}(\tau) \left\{ F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c} + p(\bar{\sigma}) F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma} - \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle - 1 \right] \left[G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c} + p(\bar{\sigma}) G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma} \right] \right\} e^{-i \int_{\tau}^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}(\tau') d\tau'}$$

Y finalmente, la ocupación $\langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle$ se calcula a partir de las funciones,

$$F_{\sigma}(t, t) = i \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| - |0\rangle \langle 0| \rangle$$

$$F_{\uparrow\downarrow}^{\bar{\sigma}}(t, t) = i \langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \uparrow, \downarrow| - |\bar{\sigma}\rangle \langle \bar{\sigma}| \rangle$$

de la siguiente forma:

$$\langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle = \frac{-i [F_{\sigma}(t, t) + F_{\uparrow\downarrow}^{\bar{\sigma}}(t, t)] + 1}{2}$$

Todas las funciones G (Ecs. 6.26, (6.28), (6.29) y (6.30)) deben ser integradas desde $t = t'$ a $t = t_0$ y las funciones F (Ecs. (6.33), (6.34), (6.35) y (6.36)) desde $t = t_0$ a $t = t'$ para los distintos valores de t' que recorren el intervalo completo $[-\infty, \infty]$. Las siguientes condiciones iniciales se requieren para las funciones F :

$$F_{\sigma}(t_0, t') = \begin{cases} +G_{\sigma}(t_0, t') & \text{si } \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle_{t_0} = 1/2 \\ -G_{\sigma}(t_0, t') & \text{si } \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle_{t_0} = 0 \end{cases}$$

$$F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(t_0, t') = \begin{cases} +G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(t_0, t') & \text{si } \langle |\uparrow\downarrow\rangle \langle \uparrow\downarrow| \rangle_{t_0} = 1 \\ -G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(t_0, t') & \text{si } \langle |\uparrow\downarrow\rangle \langle \uparrow\downarrow| \rangle_{t_0} = 0 \end{cases}$$

$$F_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t_0, t') = \begin{cases} +G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t_0, t') & \text{si } \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle_{t_0} = 1/2 \\ -G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma c}(t_0, t') & \text{si } \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle_{t_0} = 0 \end{cases}$$

$$F_{\sigma}^c(t_0, t') = \begin{cases} +G_{\sigma}^c(t_0, t') & \text{si } \langle |\uparrow\downarrow\rangle \langle \uparrow\downarrow| \rangle_{t_0} = 1 \\ -G_{\sigma}^c(t_0, t') & \text{si } \langle |\uparrow\downarrow\rangle \langle \uparrow\downarrow| \rangle_{t_0} = 0 \end{cases}$$

Las funciones F requieren conocer las funciones G desde t' a t_0 , y ambas requieren el conocimiento de las funciones de correlación, como ser los valores medios de las ocupaciones ($\langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle_t$, $\langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \rangle_t$) y los valores medios de los términos cruzados $\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_t$ y $\langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle_t$, al tiempo final $t = t'$. Por lo tanto necesitamos un valor *adivinado* de los valores medios para comenzar el cálculo de las funciones de Green. Este valor *adivinado* se obtiene a partir de la siguiente aproximación de campo medio a las ecuaciones de movimiento de estos términos:

$$i \frac{dC_{\vec{k},\sigma}^1}{dt} = V_{\vec{k},a}^\sigma \left[\langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle - \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle \langle 1 - |\bar{\sigma}\rangle \langle \bar{\sigma}| - |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \rangle \right] e^{i \int_{t_0}^t [\varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau) - \varepsilon_a(\tau)] d\tau} \quad (6.39)$$

$$i \frac{dC_{\vec{k},\bar{\sigma}}^2}{dt} = p(\bar{\sigma}) V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}} \left[\langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle \langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \rangle - \langle \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle \right] e^{i \int_{t_0}^t [\varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}(\tau) + \varepsilon_a(\tau) - \varepsilon_A(\tau)] d\tau} \quad (6.40)$$

donde se han introducido las cantidades:

$$C_{\vec{k},\sigma}^1 = \langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle e^{-i \int_{t_0}^t [\varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau) - \varepsilon_a(\tau)] d\tau}$$

$$C_{\vec{k},\bar{\sigma}}^2 = \langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle e^{-i \int_{t_0}^t [\varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}(\tau) + \varepsilon_a(\tau) - \varepsilon_A(\tau)] d\tau}$$

De esta forma, los términos cruzados en cada tiempo t son calculados utilizando las expresiones de las derivadas temporales (6.39) y (6.40) a partir de sus valores a $t - dt$ y recalculados a partir de las expresiones (6.22) y (6.23).

6.3. Límite de correlación electrónica infinita.

En el límite $U \rightarrow \infty$, pero manteniendo ε_a finito reproducimos el caso de electrones infinitamente correlacionados. En este límite las funciones de Green (6.17), (6.19) y (6.20) se anulan y sólo queda la siguiente no nula:

$$G_\sigma(\omega) = \frac{1 - \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle \bar{\sigma}| \rangle - \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}*} \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^\sigma|^2}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}}|^2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}}}$$

Siendo en este caso:

$$\langle |\bar{\sigma}\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \rangle = \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{\prec}(\omega) \frac{V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}} G_{\bar{\sigma}}(\omega)$$

Mientras que en el límite $\varepsilon_a \rightarrow -\infty$ pero manteniendo $\varepsilon_a + U$ finito tenemos el caso de huecos infinitamente correlacionados. En este caso son las funciones (6.16), (6.19) y (6.20)

las que se anulan, quedando la siguiente para resolver el problema:

$$G_{\uparrow\downarrow}^{\sigma}(\omega) = \frac{1 - \langle |\bar{\sigma}\rangle \langle \bar{\sigma}| \rangle + \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \langle |\uparrow,\downarrow\rangle \langle \bar{\sigma} | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}}}{\tilde{\omega} - (\varepsilon_a + U) - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}}|^2}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\bar{\sigma}}} - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^{\sigma}|^2 [1 - \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle]}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}}}$$

Donde:

$$\langle |\uparrow,\downarrow\rangle \langle \bar{\sigma} | \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle = \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{\leftarrow}(\omega) \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} G_{\uparrow\downarrow}^{\bar{\sigma}}(\omega)$$

Estas funciones de Green son totalmente equivalentes a las calculadas en el Capítulo (2) para el caso de considerar sólo la fluctuación de espín.

6.4. Conclusiones

El caso de una repulsión coulombiana finita en el átomo, cuando en éste se considera un sólo orbital tipo s , habilita la configuración electrónica con dos electrones en el átomo. En el lenguaje de proyectores el número de funciones de Green necesarias para el cálculo de las probabilidades de ocurrencia de las distintas configuraciones atómicas aumenta, siendo necesario resolver sistemas de ecuaciones de 4×4 (algebraicas o integro-diferenciales según se trate de procesos estacionarios o dinámicos) para calcular las funciones de Green-Keldysh G y F que se requieren en este caso.

Las expresiones encontradas para U finito contemplan correctamente el límite de $U \rightarrow \infty$.

Capítulo 7

Procesos de adsorción y dispersión de átomos por superficies: Fluctuación de carga y espín en el átomo

La potencialidad de la propuesta teórica del capítulo anterior para introducir los efectos de una repulsión electrónica finita en el átomo se analiza en este capítulo a través de la comparación con cálculos exactos y también con resultados experimentales. En primer lugar comparamos con los resultados exactos de las probabilidades de los distintos estados de carga de un átomo colisionando con una superficie, obtenidos para el caso de un sistema átomo-superficie descrito por el sistema de 4 niveles ya usado en el capítulo (3).

En general, la comparación de nuestro formalismo con otros similares existentes en la literatura en el caso estático [14, 21, 23, 24, 36, 44, 45], requiere una equivalencia entre las funciones de Green halladas en el capítulo (6) y la función de Green escrita en términos de operadores fermiónicos puros. En el caso de una superficie en aproximación de banda plana, comparamos nuestros resultados para la ocupación y densidad de estados proyectada en el átomo con los obtenidos aplicando dichos formalismos, en particular el grupo de renormalización numérica considerado como un cálculo exacto [53].

Ajustando con nuestros resultados los valores del corrimiento de fase medidos en la transmisión a través de un punto cuántico usando interferometría Aharonov-Bohm [149, 150, 151, 152], obtenemos parámetros de ajuste que son comparables con los valores encontrados usando el método de Bethe ansatz [149].

7.1. Teoría

Las teorías desarrolladas para resolver el modelo de Anderson generalmente usan operadores fermiónicos. Para poder comparar nuestro formalismo en el caso independiente del

7. PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE ÁTOMOS POR 124 SUPERFICIES: FLUCTUACIÓN DE CARGA Y ESPÍN EN EL ÁTOMO

tiempo con estos otros existentes en la literatura [14, 21, 22, 23, 24, 36, 53] introducimos la identidad $\hat{c}_{a,\sigma} = |0\rangle \langle \sigma| + p(\sigma) |\bar{\sigma}\rangle \langle \uparrow, \downarrow|$ [1] en la función de Green Fermiónica $G_{a\sigma}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ \hat{c}_{a,\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a,\sigma}(t) \} \rangle$, con lo cual, después de transformar Fourier se obtiene:

$$G_{a\sigma}(\omega) = G_\sigma(\omega) + p(\sigma) G_\sigma^c(\omega) + p(\sigma) G_{\uparrow\downarrow}^{\bar{\sigma}c}(\omega) + G_{\uparrow\downarrow}^{\bar{\sigma}}(\omega) \quad (7.1)$$

Así, introduciendo en (7.1) las ecuaciones (6.16), (6.17), (6.19) y (6.20) llegamos a la expresión final:

$$\begin{aligned} G_{a\sigma}(\omega) = & \frac{1 - n_{a\bar{\sigma}}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) + \frac{U\Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - U - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - \Xi_{1\bar{\sigma}}^A(\omega)}} + \\ & + \frac{n_{a\bar{\sigma}}}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - U - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) + \frac{U[\Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega) - \Xi_{1\bar{\sigma}}^A(\omega)]}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - \Xi_{1\bar{\sigma}}^A(\omega)}} + \\ & + \frac{UI_{\bar{\sigma}}(\omega)}{[\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A(\omega)][\tilde{\omega} - \varepsilon_a - U - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - \Xi_{1\bar{\sigma}}^A(\omega)] + U\Xi_{\bar{\sigma}}^A(\omega)} \end{aligned} \quad (7.2)$$

donde la cantidad $I_\sigma(\omega)$ está definida como:

$$I_\sigma(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \langle \hat{c}_{a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}} - \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^\sigma \langle \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{a,\sigma} \rangle}{\tilde{\omega} + \varepsilon_{\vec{k},\sigma} - \varepsilon_a} \quad (7.3)$$

El resultado de las ecuaciones de movimiento nos conduce a una función de Green (Ec. (7.2)) independiente de la temperatura en el punto simétrico del modelo de Anderson ($\varepsilon_a = -U/2$) [153, 154, 155, 156, 157]. Esto significa que la técnica de ecuaciones de movimiento no puede reproducir la singularidad Kondo cuando nos encontramos en la situación simétrica. Se puede demostrar que la falla de la técnica de ecuaciones de movimiento en este caso está localizada en la parte imaginaria de la autoenergía interactuante y solamente para el punto simétrico [36]. Por otra parte, se observa que la ecuación (7.2) reproduce el comportamiento límite correcto para los casos $V \rightarrow 0$ y $U \rightarrow 0$; y para $U \rightarrow \infty$ se encuentra la expresión obtenida en el capítulo (2) (Ec. (2.18)),

$$G_{a\sigma}(\omega) = \frac{1 - n_{a\bar{\sigma}} - I_{\bar{\sigma}}^{U \rightarrow \infty}(\omega)}{\tilde{\omega} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}^A(\omega) - \Xi_{\bar{\sigma}}^{A, U \rightarrow \infty}(\omega)} \quad (7.4)$$

Donde ahora las cantidades $I_\sigma^{U \rightarrow \infty}(\omega)$ y $\Xi_{\bar{\sigma}}^{A, U \rightarrow \infty}(\omega)$ corresponden a las expresiones:

$$I_\sigma^{U \rightarrow \infty}(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \langle \hat{c}_{a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k}}}; \quad \Xi_{\bar{\sigma}}^{A, U \rightarrow \infty}(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}^\sigma|^2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\tilde{\omega} - \varepsilon_{\vec{k}}}$$

Considerando $I_\sigma(\omega) = 0$ en la ecuación (7.2) se recupera la $G_{a\sigma}(\omega)$ calculada por Meir *et. al.* utilizando la técnica de ecuaciones de movimiento [23, 24]. Por otro lado, en el trabajo

pionero de Lacroix [21, 22] las ecuaciones de movimientos son truncadas de acuerdo a un esquema en el cual todas las funciones de correlación originadas por la aproximación tipo campo medio son determinadas autoconsistentemente. Lo que significa que en el siguiente caso,

$$i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\sigma\rangle \langle 0|_{t'}; |0\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t) \right\} \right\rangle = G_{a\sigma}(t, t') \left\langle \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle \delta_{\sigma,\sigma'} + \left\langle |0\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger \right\rangle G_{a\sigma} \left(\hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t) \right) \quad (7.5)$$

las funciones de correlación $\left\langle \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle$ y $\left\langle |0\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger \right\rangle$ son calculadas en forma autoconsistente con las funciones de Green. La diferencia con nuestro procedimiento reside en el criterio de mantener un segundo orden estricto en el parámetro de acoplamiento $V_{\vec{k},a}^\sigma$. Es por ello que en nuestro caso las funciones de correlación mostradas en la ecuación (7.5) se calculan a orden cero en $V_{\vec{k},a}^\sigma$, esto es: $\left\langle \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle^0 = \left\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle \delta_{\vec{k},\vec{k}'}$; $\left\langle |0\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger \right\rangle^0 = 0$.

Se encuentra en el caso límite de $U \rightarrow \infty$, que la ocupación $\langle \hat{n}_{a,\sigma} \rangle$ calculada usando el criterio del segundo orden estricto en $V_{\vec{k},a}^\sigma$ es una muy buena aproximación de los cálculos exactos. Así también, se ha demostrado que es necesario ser consistente con el orden de $V_{\vec{k},a}^\sigma$ usado al momento de cerrar las ecuaciones de movimiento para asegurar la conservación del número total de electrones [14].

7.2. Resultados y discusión

7.2.1. Procesos dependientes del tiempo

En este caso estamos principalmente interesados en calcular las probabilidades de las diferentes configuraciones de carga en el átomo,

$n_0(t) \equiv \langle |0\rangle \langle 0| \rangle_t$: Probabilidad de tener cero electrones

$n_{1\sigma}(t) \equiv \langle |\sigma\rangle \langle \sigma| \rangle_t$: Probabilidad de tener un electrón con proyección de espín σ

$n_2(t) \equiv \langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \uparrow, \downarrow| \rangle_t$: Probabilidad de tener dos electrones

Estas probabilidades de estados de carga se obtienen a partir de sus condiciones iniciales y sus derivadas dadas por las siguientes expresiones:

$$\frac{dn_{1\sigma}}{dt} = 2 \operatorname{Im} \sum_{\vec{k}} \left[V_{\vec{k},a}^{\sigma*} \left\langle |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right\rangle_t - p(\bar{\sigma}) V_{\vec{k},a}^{\bar{\sigma}*} \left\langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma| \hat{c}_{\vec{k},\bar{\sigma}} \right\rangle_t \right] \quad (7.6)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = 2 \operatorname{Im} \sum_{\vec{k}} \left[V_{\vec{k},a}^{\uparrow*} \left\langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle 0, \downarrow| \hat{c}_{\vec{k},\uparrow} \right\rangle_t - V_{\vec{k},a}^{\downarrow*} \left\langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \uparrow, 0| \hat{c}_{\vec{k},\downarrow} \right\rangle_t \right] \quad (7.7)$$

7. PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE ÁTOMOS POR 126 SUPERFICIES: FLUCTUACIÓN DE CARGA Y ESPÍN EN EL ÁTOMO

Los términos cruzados $\langle |\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{k,\sigma}^- \rangle_t$ y $\langle |\uparrow, \downarrow\rangle \langle \sigma | \hat{c}_{k,\bar{\sigma}}^- \rangle$ se calculan a través de las expresiones (6.37) y (6.38). Por lo tanto, para calcular las probabilidades (Ecs. (7.6) y (7.7)) necesitamos conocer las funciones de Green para procesos dinámicos calculadas en el capítulo anterior.

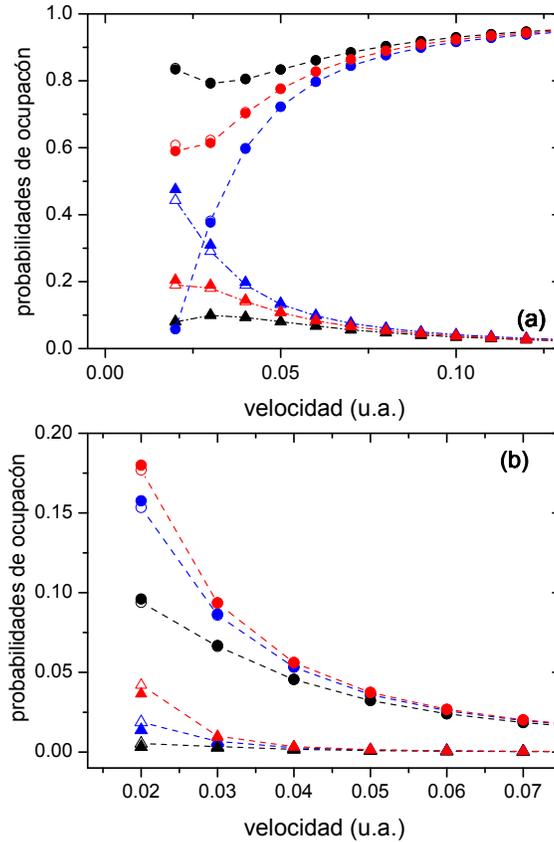


Figura 7.1: Probabilidades de ocupación simple por espín $n_{1\sigma}(\infty)$ (triángulos) y doble $n_2(\infty)$ (círculos) en función de la velocidad del átomo proyectil. Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo, y los vacíos al cálculo exacto. (a) Para un ión negativo incidente $n_2(t_0) = 1$, $V_0 = 0.4$ eV, $\varepsilon_a = -1$ eV y $U = 0.2$ eV (símbolos negros), $U = 0.5$ eV (símbolos rojos) y $U = 1.0$ eV (símbolos azules) (b) Para un ión positivo incidente [$n_2(t_0) = 0$, $n_{1\sigma}(t_0) = 0$], $V_0 = 0.2$ eV, $U = 0.2$ eV y $\varepsilon_a = 0.4$ eV (símbolos negros), $\varepsilon_a = 0.2$ eV (símbolos azules) y $\varepsilon_a = 0$ eV (símbolos rojos).

El sistema de cuatro niveles (sistema compuesto por cuatro átomos), el cual puede ser resuelto exactamente, nos da la posibilidad de probar que tan buena es la aproximación que proponemos. En este pequeño sistema, con cuatro electrones, el sólido lineal está compuesto por tres átomos, siendo el cuarto átomo el proyectil que se mueve con una velocidad v . Los parámetros tight-binding que definen los estados de banda de la cadena lineal son: la energía por sitio $\varepsilon_0 = 0$ eV y los acoplamientos a primeros vecinos $\beta = 2$ eV. El acoplamiento dependiente del tiempo entre el proyectil y el primer átomo de la cadena esta dado por $V(t) = V_0 \exp(-2|t|)$. Este sistema discreto, con sólo tres estados de banda representa el escenario menos favorable para la aproximación de ocupación no perturbada del sustrato

$\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle^0$ considerada en el cálculo de las funciones de Green (Ec. (6.11)). Por lo tanto, si el cálculo aproximado es capaz de reproducir satisfactoriamente los resultados exactos en este caso, podemos esperar un mejor acuerdo aún con los resultados exactos en el caso de superficies metálicas realistas con estados de bandas continuos que se comportan como un reservorio de electrones.

En la Figura (7.1(a)) mostramos las probabilidades de ocupación por espín $n_{1\sigma}(t)$ y doble $n_2(t)$ del estado atómico del proyectil al final de la trayectoria de salida, para una condición inicial a la entrada $n_2(t_0) = 1$. Los mismo se muestra en la Figura (7.1(b)) para el caso de un ión positivo incidente [$n_{1\sigma}(t_0) = n_2(t_0) = 0$].

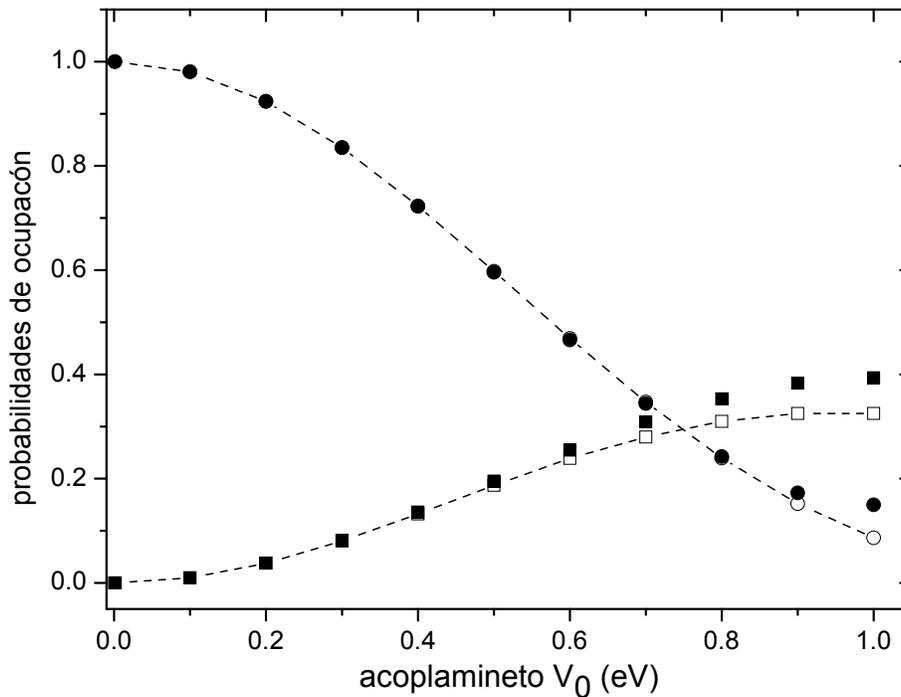


Figura 7.2: Probabilidad de ocupación simple por espín (cuadrados) y doble (círculos) como función del parámetro de acoplamiento V_0 . Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo, y los vacíos al cálculo exacto. Para un ión negativo incidente con una velocidad de $v = 0.05$ u.a.; $\varepsilon_a = -1$ eV y $U = 1$ eV.

Podemos observar que el cálculo aproximado nos da una muy buena descripción de las probabilidades del estado de carga atómico. La ocupación no perturbada de los estados de banda $\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle^0$, supuesta en la aproximación, se espera que sea peor a bajas velocidades puesto que en dicho caso el proyectil tiene suficiente tiempo como para “ver” las variaciones. De la comparación hecha en la Figura (7.2), podemos concluir que la aproximación en un segundo orden en $V_{\vec{k},a}^\sigma$ prácticamente reproduce los resultados exactos para $V \leq U$.

7. PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE ÁTOMOS POR 128 SUPERFICIES: FLUCTUACIÓN DE CARGA Y ESPÍN EN EL ÁTOMO

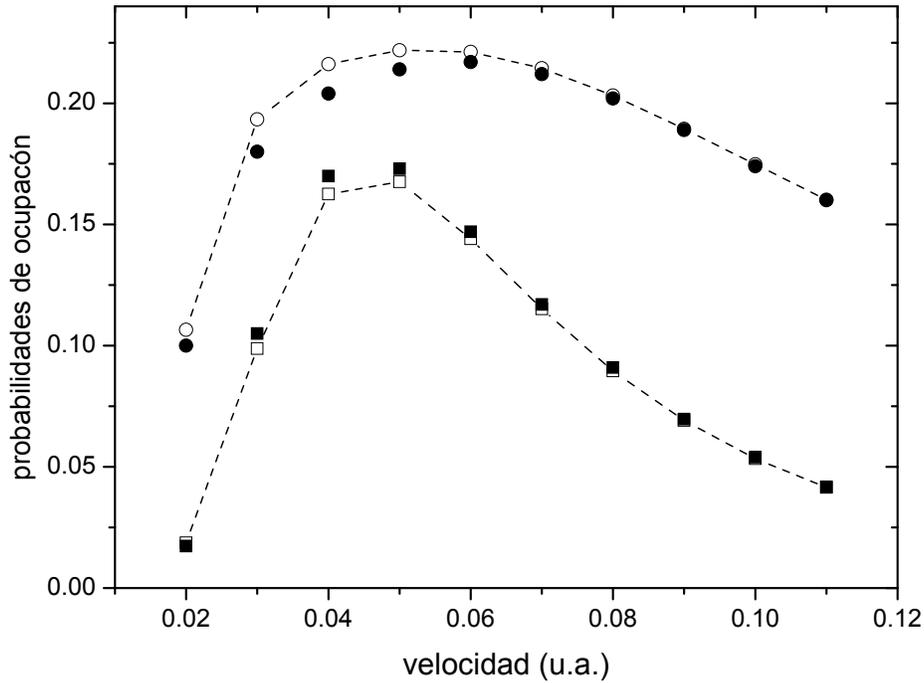


Figura 7.3: Probabilidad de ocupación simple por espín (círculos) y doble (cuadrados) como función de la velocidad del átomo proyectil. Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo, y los vacíos al cálculo exacto. Para un ión positivo incidente $[n_2(t_0) = 0, n_{1\sigma}(t_0) = 0]$, $V_0 = 1$ eV, $U = 0.2$ eV y $\varepsilon_a = -1$ eV.

Lo mismo se puede observar en la Figura (7.3), donde se muestra el caso $V_0 > U$. Para grandes velocidades el proyectil tiende a salir sin cambiar su estado inicial de carga, y para bajas velocidades el estado de carga se define lejos de la superficie en la trayectoria de salida. En ambos casos el término de acoplamiento efectivo involucrado es pequeño, lo cual conlleva a pequeñas variaciones de las ocupaciones del estado atómico y de los estados de banda. La aproximación propuesta reproduce los resultados exactos en este rango de velocidades. Para velocidades intermedias el estado de carga se determina en una región más cercana a la superficie, y en este caso el término de acoplamiento efectivo resulta más significativo. Es en este rango de velocidades donde nuestros resultados difieren más apreciablemente de los exactos.

Este análisis nos permite concluir que las funciones de Green (6.6), (6.7), (6.8) y (6.9) determinadas por el método de ecuaciones de movimiento y cerradas en un segundo orden estricto en el acoplamiento con la banda $V_{\vec{k},a}^\sigma$, constituyen una muy buena aproximación para tratar estados correlacionados en átomos en interacción dinámica con superficies, para todos los valores de la repulsión electrónica U yendo desde 0 a ∞ , y para acoplamientos con los estados de banda de la superficie $V_{\vec{k},a}^\sigma \leq U$.

7.2.2. Procesos en equilibrio

En lo que sigue suponemos para la superficie una banda plana de ancho mitad D , e introducimos el ancho constante del nivel, $\Gamma = \pi \sum_{\vec{k}} \left| V_{\vec{k},a}^\sigma \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k},\sigma}) = \pi \rho_0 V^2$.

Un excelente acuerdo de la ocupación $n_a = \sum_{\sigma} n_{a\sigma}$ calculada con nuestro formalismo y los resultados exactos para el caso límite de U tendiendo a infinito se observa en la Figura (7.4). En esta Figura mostramos nuestros resultados [14] en función de ε_a/Γ en el límite de $U \rightarrow \infty$, y los obtenidos mediante las aproximaciones propuestas por Lacroix y Kashcheyevs *et. al.* [21, 36].

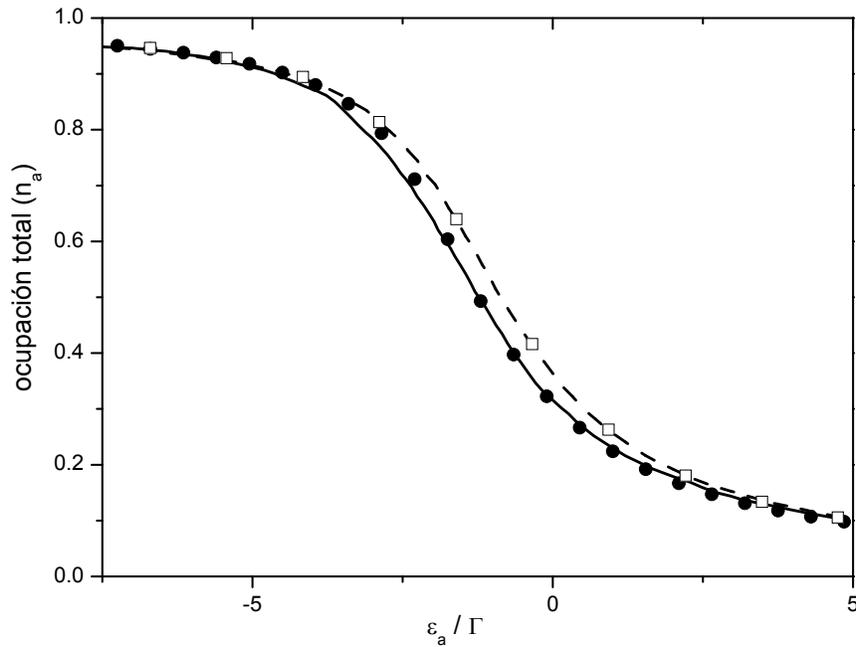


Figura 7.4: Ocupación $n_a = 2(n_{1\sigma} + n_2)$ en el límite de U infinito, como función de ε_a/Γ . Nuestro cálculo (a partir de la Ec. (7.4)) está representado por los círculos llenos; los cuadrados vacíos y la línea de trazos corresponden a los cálculos de las referencias [21] y [36] respectivamente. La línea sólida es el cálculo exacto de la referencia [53].

Para valores finitos de U ($U/\pi\Gamma = 4$), nuestro cálculo da el comportamiento correcto de la dependencia de la ocupación total $n_a = 2(n_2 + n_{1\sigma})$ con la temperatura, como se observa en la Figura (7.5) de la comparación con los resultados exactos obtenidos con el grupo de renormalización numérica [53] para distintos valores de la posición del nivel de energía (ε_a/Γ). El límite de temperatura infinita es bien reproducido por nuestro modelo ($n_2 = n_{1\sigma} = 0.25$). A bajas temperaturas nuestros resultados comparan mejor con los exactos en el régimen Kondo, $\varepsilon_a/\Gamma < -1$, mostrando una variación un poco más pronunciada con la temperatura en el régimen de valencia mixta ($\varepsilon_a/\Gamma \approx 0$).

7. PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE ÁTOMOS POR 130 SUPERFICIES: FLUCTUACIÓN DE CARGA Y ESPÍN EN EL ÁTOMO

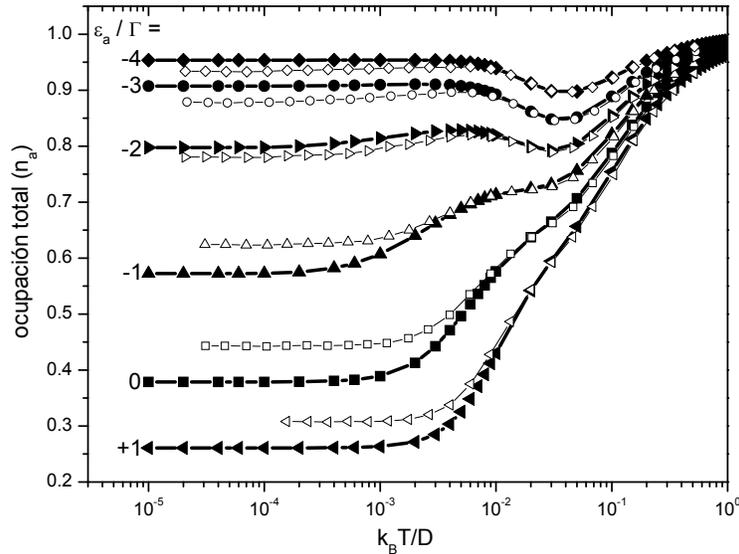


Figura 7.5: Ocupación total $2(n_{1\sigma} + n_2)$ como función de la temperatura para $\Gamma = 0.01D$, $U/\pi\Gamma = 4$ y diferentes valores de ε_a/Γ . Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo, y los vacíos al exacto de la referencia [53].

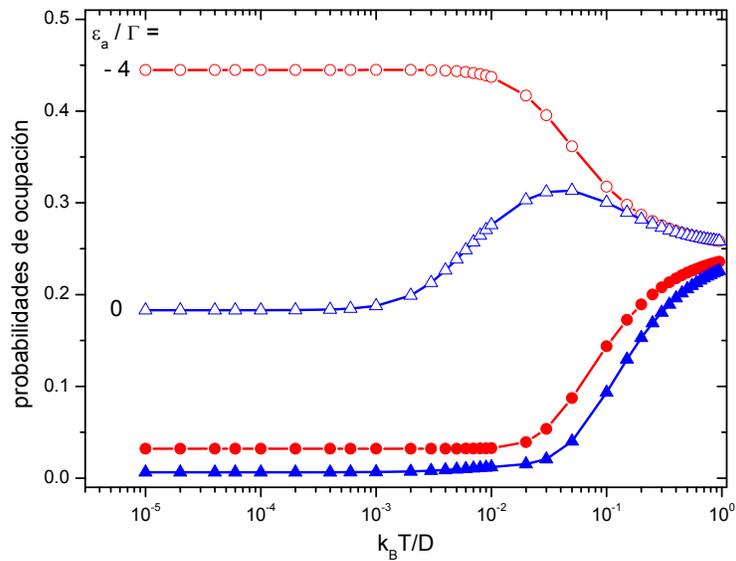


Figura 7.6: Probabilidades de ocupación simple $n_{1\sigma}$ (símbolos vacíos) y doble n_2 (símbolos llenos) en función de la temperatura para $\Gamma = 0.01D$, $U/\pi\Gamma = 4$. Se muestran dos valores de ε_a/Γ : -4 (círculos) y 0 (triángulos).

En la Figura (7.6) se presenta la dependencia con la temperatura de las probabilidades de ocupación simple por espín ($n_{1\sigma}$) y doble (n_2) para dos valores de ε_a/Γ . Para valores realistas de la temperatura ($k_B T/D \leq 0.01$), la simple ocupación es la más significativa para

este valor de la relación U/Γ ; la doble ocupación se vuelve más importante para valores menores de ε_a/Γ , es decir, en el régimen Kondo.

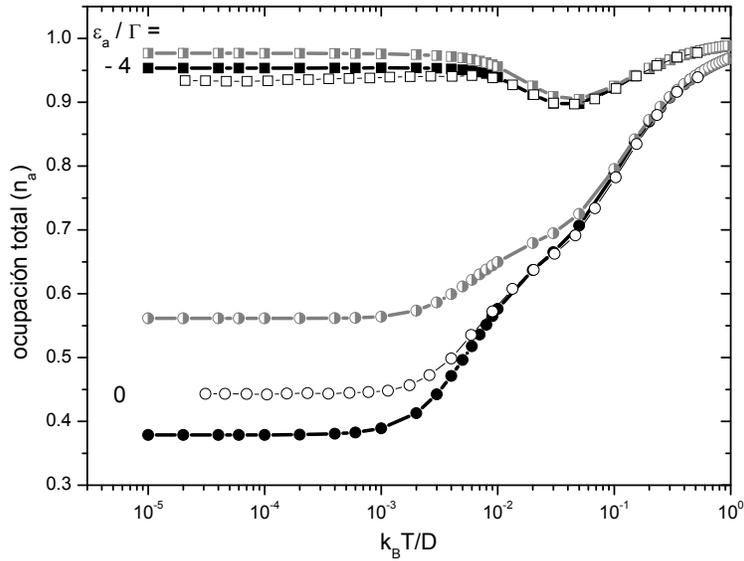


Figura 7.7: Ocupación total en función de la temperatura para $\Gamma = 0.01D$, $U/\pi\Gamma = 4$. Se muestran dos valores de ε_a/Γ : -4 y 0 . Los símbolos llenos y negros corresponden a nuestro cálculo; los símbolos a medio llenar se obtuvieron haciendo $I_\sigma(\omega) = 0$ en la ecuación (7.2). También se incluye los resultados exactos (símbolos vacíos).

En la Figura (7.7) comparamos la ocupación total calculada utilizando nuestra aproximación en un segundo orden estricto en $V_{k,a}^\sigma$ con el correspondiente resultado despreciando en la ecuación (7.2) el término $I_\sigma(\omega)$ dado por la ecuación (7.3); también se incluye en esta Figura los resultados exactos calculados con el grupo de renormalización numérica. Despreciar los términos cruzados como $\langle \hat{c}_{a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle$ es una aproximación bastante utilizada en trabajos anteriores [23, 24, 44, 45]. En la Figura (7.7) se puede observar que esto es una buena aproximación sólo para temperaturas muy grandes. El cerrar las ecuaciones en un segundo orden estricto en $V_{k,a}^\sigma$, es decir conservar los términos cruzados, nos conduce a una aproximación mucho mejor, siendo más pronunciada la diferencia entre estos dos cálculos en el régimen de valencia mixta.

En las Figuras (7.8(a)), (7.8(c)) y (7.8(e)) comparamos nuestras densidades de estados con las exactas para los casos $\varepsilon_a/\Gamma = -3$; -1 ; 1 y para varios valores de temperaturas. Nuestro cálculo basado en un criterio de acoplamiento débil conduce a posiciones energéticas de las dos resonancias más próximas a los valores del átomo aislado ε_a y $\varepsilon_a + U$, como así también a menores anchos comparados con los resultados utilizando el grupo de renormalización numérica [53]. Como puede observarse en las Figuras (7.8(b)), (7.8(d)) y (7.8(f)), la densidad de estados al nivel de Fermi $\rho(0, T)$ sigue el mismo comportamiento con la temperatura que los resultados exactos en los regímenes Kondo y Valencia mixta, pero muestra la dependencia

7. PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE ÁTOMOS POR 132 SUPERFICIES: FLUCTUACIÓN DE CARGA Y ESPÍN EN EL ÁTOMO

opuesta en el régimen de orbital vacío a temperaturas grandes.

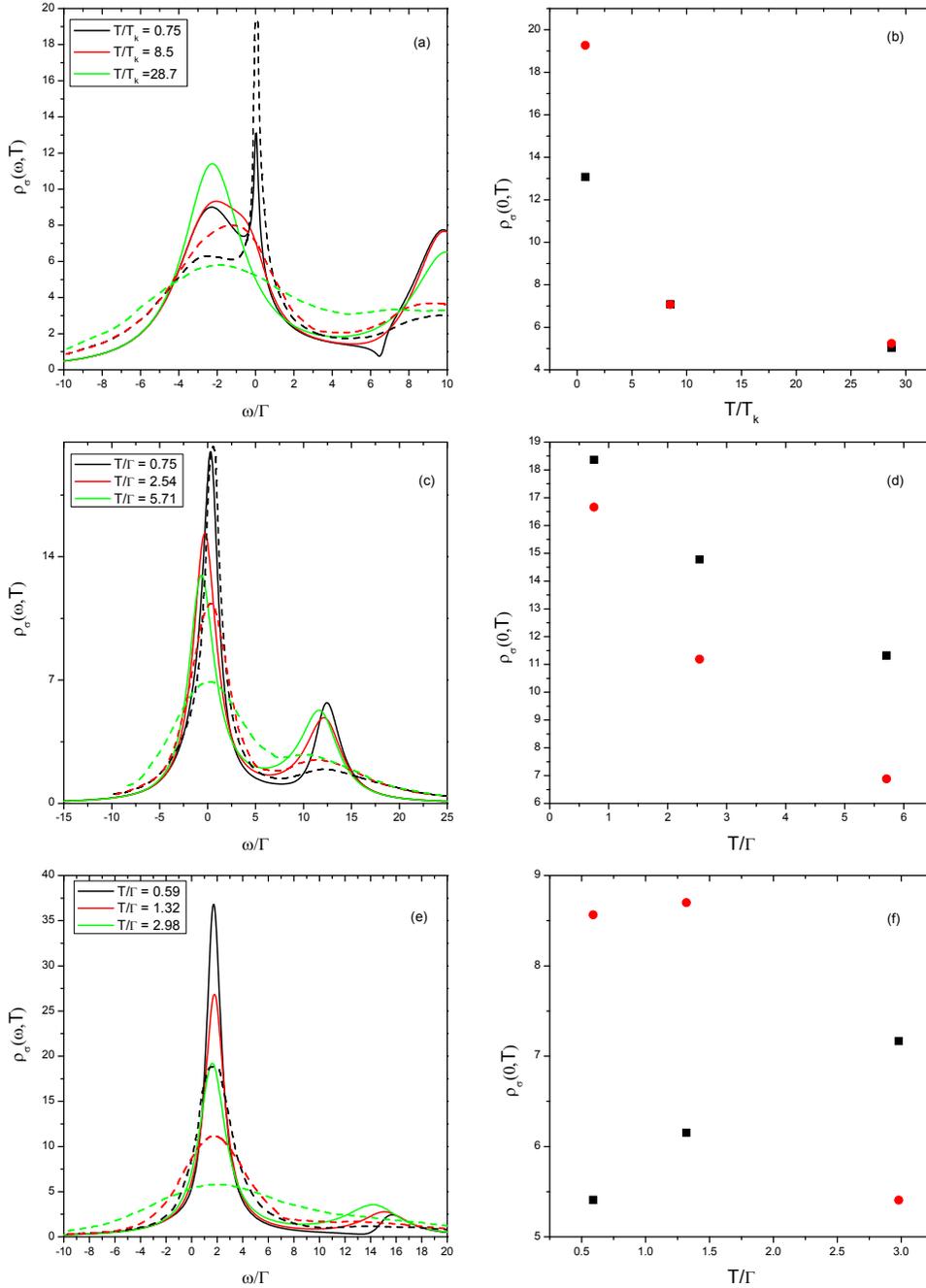


Figura 7.8: Densidad de estados proyectada en el átomo como función de ω/Γ para $\Gamma = 0.01D$, $U/\pi\Gamma = 4$, y diferentes valores de la temperatura. (a) $\varepsilon_a/\Gamma = -3$; (c) $\varepsilon_a/\Gamma = -1$; (e) $\varepsilon_a/\Gamma = 1$. Las curvas sólidas corresponden a nuestro cálculo, y las curvas de trazos al cálculo exacto de la referencia [53]. En las (b), (d) y (f) se compara la dependencia con la temperatura de la densidad de estados al nivel de Fermi; los cuadrados corresponden a nuestro cálculo y los círculos al exacto.

El cambio de comportamiento desde el régimen de acoplamiento débil al fuerte puede ser visto en la Figura (7.9(a)), donde la ocupación total ($2n_2 + n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow}$) se muestra como función de $(\varepsilon_a/U + 1/2)$ para diferentes valores de Γ/U . Para $\Gamma/U \geq 0.3$ la ocupación total se comporta casi linealmente con $(\varepsilon_a/U + 1/2)$, mientras que en el régimen de acoplamiento débil ($\Gamma/U < 0.3$), la dependencia con la energía muestra un plató alrededor del punto simétrico $\varepsilon_a = -U/2$. Este cambio de comportamiento se debe a que la extensión del régimen de momento local centrado en $\varepsilon_a/U + 1/2 = 0$ aumenta a medida que Γ/U disminuye. En el régimen localizado $\Gamma/U \rightarrow 0$, la ocupación en función del nivel de energía presenta una variación tipo “escalera”. Estos resultados son cualitativamente muy similares a aquellos obtenidos mediante una solución numérica de las ecuaciones de Bethe ansatz [149] en el mismo rango de valores de los parámetros.

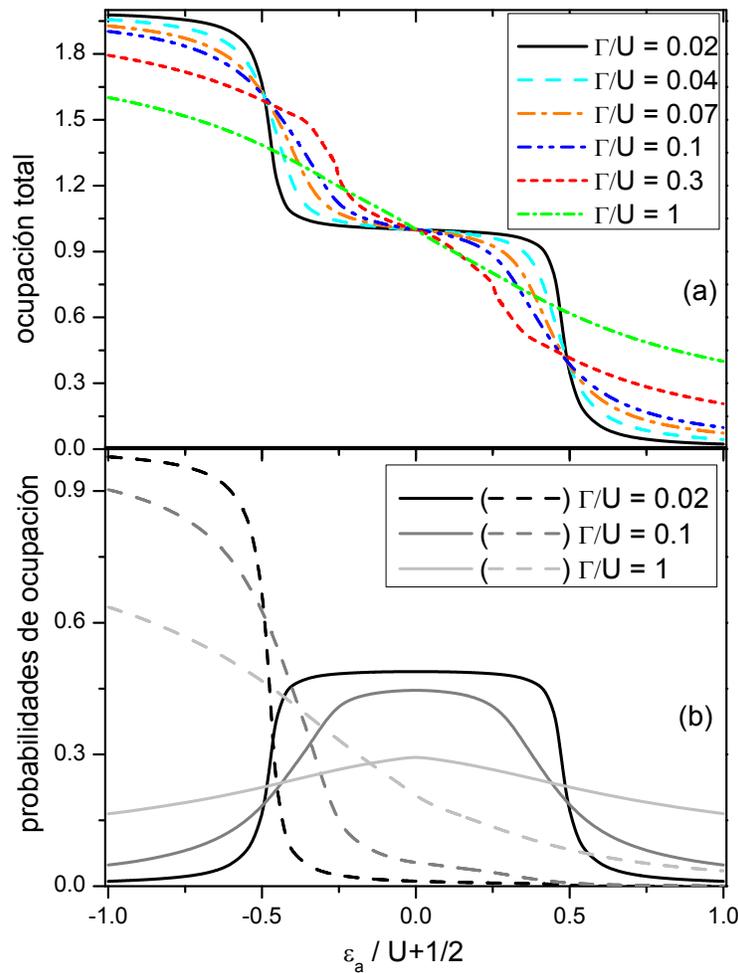


Figura 7.9: (a) Ocupación total en función de $(\varepsilon_a/U + 1/2)$ para diferentes valores de Γ/U . (b) Lo mismo que en (a) para las probabilidades de ocupación simple (línea sólida) y doble (línea de trazos).

En la Figura (7.9(b)) podemos observar que las probabilidades de simple ocupación por

7. PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE ÁTOMOS POR 134 SUPERFICIES: FLUCTUACIÓN DE CARGA Y ESPÍN EN EL ÁTOMO

espín ($n_{1\sigma}$) y de doble ocupación (n_2) cambian abruptamente como función de $(\varepsilon^a/U + 1/2)$ para valores pequeños de Γ/U . En este caso la variación del número de electrones en el átomo ocurre prácticamente en cantidades enteras (de dos a uno y de uno a cero). En el caso de acoplamientos fuertes, las probabilidades presentan una variación continua con $(\varepsilon^a/U + 1/2)$, y la ocupación total adquiere en esta forma valores fraccionarios.

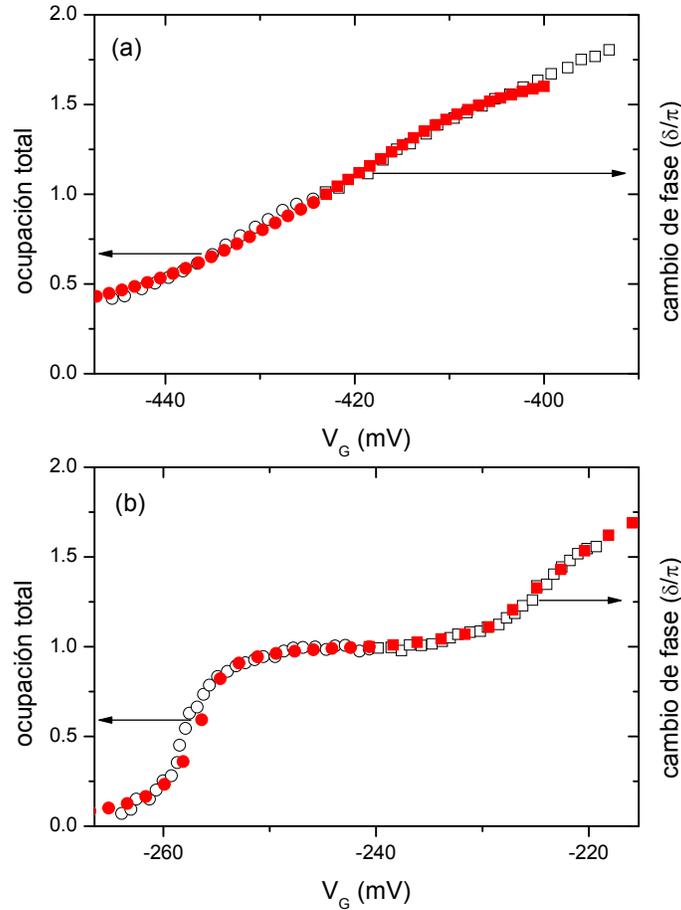


Figura 7.10: Ocupación total calculada y el cambio de fase δ medido como función del potencial de gate V_G . (a) Límite unitario. Nuestros resultados teóricos para $\Gamma/U = 1$ (símbolos llenos) comparados con los datos experimentales (símbolos vacíos). (b) Régimen Kondo. Los mismo que en (a) con $\Gamma/U = 0.04$ (por debajo del punto simétrico) y $\Gamma/U = 0.1$ (por arriba del punto simétrico). En el eje δ se grafican los cambios de fases de la referencia [149].

Un ingrediente clave del efecto Kondo es el corrimiento de fase dado por $\delta = \pi n_a$ a $T = 0^\circ K$ que sufre un electrón cuando pasa a través de un punto cuántico (donde n_a es la ocupación total en el átomo o punto cuántico). La medida directa del cambio de fase en los puntos cuánticos se ha vuelto factible recientemente gracias a la interferometría Aharonov-Bohm (AB) [150, 151, 152]. En la Figura (7.10) se muestran los resultados experimentales correspondientes a dos casos, el límite unitario, donde el cambio de fase tiene un comportamiento casi lineal con el potencial de gate V_G ; y el usualmente llamado régimen Kondo, a

un acoplamiento menor, donde el cambio de fase desarrolla un plató ancho de valor aproximadamente π . Los datos experimentales pueden ser ajustados con dos parámetros, Γ/U y ε_a , estando el valor de ε_a gobernado por el voltaje de gate. Ajustando nuestros resultados a los datos experimentales presentados en la Figura (7.9(a)), encontramos los mejores valores de Γ/U en los diferentes regímenes (suponemos una correspondencia lineal entre V_G y $(\varepsilon_a/U + 1/2)$) con $\frac{\Delta V_G}{\Delta(\frac{\varepsilon_a}{U} + \frac{1}{2})} \approx 35$ mV).

El mejor ajuste se obtuvo para $\Gamma/U = 1$ en el límite unitario, para ambos casos, por encima y por debajo del límite simétrico, y en el régimen Kondo para $\Gamma/U = 0.04$ y $\Gamma/U = 0.1$ (debajo y encima del límite simétrico, respectivamente). Cualitativamente, estos valores se encuentran en buen acuerdo con los calculados usando las ecuaciones de Bethe ansatz para el régimen Kondo, $\Gamma/U = 0.04$ y $\Gamma/U = 0.07$ [149]. En el límite unitario que supone un acoplamiento fuerte, nuestro cálculo requiere el doble del valor de Γ/U que el usado en la referencia [149].

Para valores de la temperatura distintos de cero, el cambio de fase, que determina las oscilaciones de la conductancia, se calcula como $\delta = \arg(t_{a\sigma})$, donde $t_{a\sigma}$ es el promedio térmico de la amplitud de transmisión y está dado por: $t_{a\sigma} = \Gamma \int d\varepsilon \frac{\partial f_\varepsilon}{\partial \varepsilon} G_{a\sigma}(\varepsilon)$ [151]. En la Figura (7.11) mostramos el corrimiento de fase calculado de esta manera usando la expresión (7.2) para la función de Green $G_{a\sigma}(\varepsilon)$ como función de $(\varepsilon_a/U + 1/2)$ y para tres valores de Γ/U .

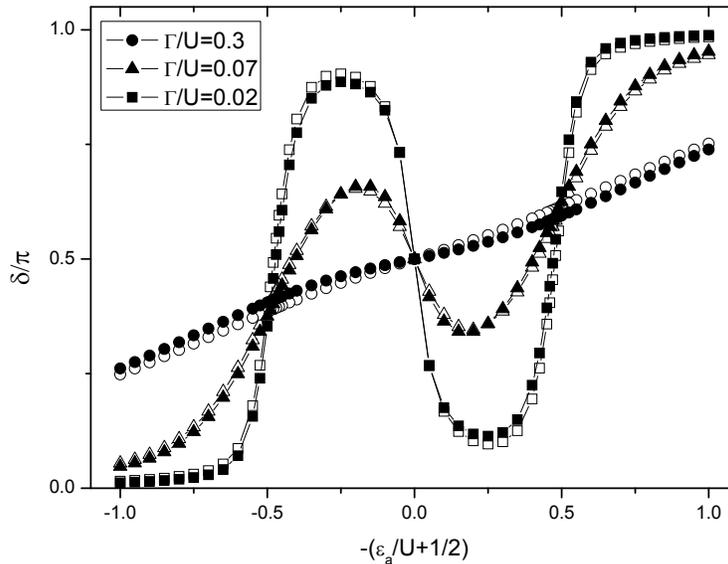


Figura 7.11: Fase de $t_{a\sigma}$ como función de $(\varepsilon_a/U + 1/2)$, para tres valores de Γ/U y $T = \Gamma$. Los símbolos llenos corresponden a nuestro cálculo. Los símbolos vacíos corresponden al cálculo con $I_\sigma(\omega) = 0$ en la ecuación (7.2).

Para valores pequeños de Γ/U se observa un comportamiento oscilatorio de la fase entre valores aproximados de π y 0. Este comportamiento es consistente con los picos bien definidos

7. PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE ÁTOMOS POR 136 SUPERFICIES: FLUCTUACIÓN DE CARGA Y ESPÍN EN EL ÁTOMO

por el bloqueo coulombiano, y observados en la dependencia con el potencial de gate de $|t_{a\sigma}|$ [158]. Cuanto más grande es Γ/U , menos marcadas son las oscilaciones debido a que los picos se solapan cada vez más. Para $T = \Gamma$, podemos observar en la Figura (7.11), que despreciar el término $I_\sigma(\omega)$ en el cálculo de $G_{a\sigma}(\varepsilon)$ (Ec. (7.2)) nos lleva prácticamente al mismo resultado del cálculo completo.

7.3. Conclusiones

En el caso de procesos dinámicos el modelo de Anderson con un U finito resuelto de acuerdo a la propuesta del capítulo anterior reproduce prácticamente los cálculos exactos en el sistema de cuatro niveles.

Las ocupaciones y densidades de estados calculadas con el formalismo estático están en buen acuerdo con los cálculos obtenidos por el grupo de renormalización numérica [53], encontrándose las mayores diferencias en el régimen de orbital vacío. Comparando las densidades de estado, las posiciones de las resonancias muestran un buen acuerdo pero con anchos que son menores, lo cual puede deberse a nuestra aproximación basada en un criterio de acoplamiento débil, pero también puede estar relacionado con la pérdida de resolución que posee NRG a grandes energías [55, 56].

Nuestro formalismo nos permite reproducir los límites de acoplamiento débil y fuerte encontrados en mediciones del corrimiento de fase en la transmisión a través de un punto cuántico [149, 150, 151, 152].

Capítulo 8

Conclusiones Generales

Nuestra propuesta para describir la interacción átomo superficie permite contemplar los efectos de la correlación electrónica a través de la elección de las configuraciones de carga consideradas más probables en el átomo de acuerdo a las características del sistema interactuante. Conjuntamente con la técnica de funciones de Green para procesos irreversibles y el método de Ecuaciones de Movimiento para resolverlas, se tiene la posibilidad de una descripción realista tanto de la superficie como de los átomos involucrados. El análisis comparativo de nuestros resultados para magnitudes físicas que caracterizan los distintos procesos de naturaleza estática o dinámica (densidad de estados, ocupación, ancho y corrimiento de resonancias, fracción de carga, corriente y conductancia), con resultados exactos y también con resultados experimentales de adsorción, dispersión de iones por superficies, y medición de corrimiento de fase en transmisión a través de puntos cuánticos, nos permite concluir que el formalismo desarrollado presenta un gran potencial y una importante versatilidad.

Quedan pendientes algunas preguntas como:

1. Cuán importantes son otros canales, como el excitado y el negativo en el caso de Li^+ dispersado por superficies de HOPG y Cu, para definir la fracción de carga final?
2. Cuánta mejora introduce el considerar los efectos de una repulsión electrónica finita en el átomo en el cálculo de la fracción de iones positivos y negativos de H en presencia de una superficie de HOPG?
3. Es el comportamiento de la fracción de carga en la dispersión de iones a pequeños ángulos de salida originado por las características de la estructura electrónica no contempladas en nuestro cálculo al conservar sólo los términos diagonales en sitio de la matriz densidad del sólido?
4. Cuánta influencia tienen los estados imagen de una superficie metálica en el intercambio de carga entre átomo y superficie?

Dentro del esquema teórico de nuestra propuesta las respuestas a estas preguntas están

contempladas en forma directa, si bien no sencilla, puesto que la misma se basa en un modelo de Anderson donde las propiedades del sólido entran a través de su matriz densidad, y la proyección del Hamiltoniano se hace sobre el sub-espacio de configuraciones electrónicas más probables en el átomo (adsorbato o proyectil). Y los parámetros relacionados con niveles de energía y términos de acoplamiento se construyen a partir de las propiedades de los átomos intervinientes, contempladas mediante una buena base de funciones atómicas.

Apéndice A

Condiciones de contorno para la función de Green $F_{ka}^\sigma(t, t')$

Veamos los detalles de la demostración de las condiciones de contorno utilizadas para la integración de las funciones F (Ec. (2.32)). Por simplicidad, sólo trataremos el caso no interactuante y utilizaremos los operadores fermiónicos usuales. La extensión al caso interactuante y usando el lenguaje de proyectores es directa.

El Hamiltoniano de Anderson en el caso no interactuante es:

$$\hat{H}(t) = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}, \sigma}(t) \hat{n}_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_a(t) \hat{n}_{a\sigma} + \sum_{\vec{k}, \sigma} \left[V_{\vec{k}, a}^\sigma(t) \hat{c}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \hat{c}_{a\sigma} + V_{\vec{k}, a}^{\sigma*}(t) \hat{c}_{a\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}, \sigma} \right]$$

Nos interesa la relación entre $F_{ka}^\sigma(t, t')$ y $G_{ka}^\sigma(t, t')$ a $t = t_0$. Las funciones $F_{ka}^\sigma(t, t')$ y $G_{ka}^\sigma(t, t')$ están definidas como:

$$G_{ka}^\sigma(t, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{\vec{k}, \sigma}(t) \right\} \right\rangle$$

$$F_{ka}^\sigma(t, t') = i \left\langle \left[\hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{\vec{k}, \sigma}(t) \right] \right\rangle$$

Derivando estas expresiones (con $t = t_0$) respecto de t' y utilizando las propiedades de anticonmutación de los operadores fermiónicos obtenemos:

$$i \frac{dG_{ka}^\sigma(t_0, t')}{dt'} = -\varepsilon_a(t') G_{ka}^\sigma(t_0, t') - \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}', a}^\sigma(t') G_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') \quad (\text{A.1})$$

$$i \frac{dF_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t')}{dt'} = -\varepsilon_a(t') F_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t') - \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}',a}^\sigma(t') F_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') \quad (\text{A.2})$$

Derivamos ahora respecto de t' las funciones $G_{\vec{k}k'}^\sigma(t_0, t')$ y $F_{\vec{k}k'}^\sigma(t_0, t')$ definidas como:

$$G_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t_0) \right\} \right\rangle$$

$$F_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') = i \left\langle \left[\hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{\vec{k},\sigma}(t_0) \right] \right\rangle$$

Obteniendo las expresiones:

$$i \frac{dG_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t')}{dt'} = -\delta(t' - t_0) \delta_{\vec{k}\vec{k}'} - \varepsilon_{k',\sigma}(t') G_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') - V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(t') G_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t')$$

$$i \frac{dF_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t')}{dt'} = -\varepsilon_{k',\sigma}(t') F_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') - V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(t') F_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t')$$

Introduciendo la transformación de fase

$$F(G)_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') = f(g)_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') e^{i \int_{t_0}^{t'} \varepsilon_{k',\sigma}(\tau') d\tau'} \quad (\text{A.3})$$

Las expresiones anteriores resultan:

$$i \frac{dg_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t')}{dt'} = -\delta(t' - t_0) \delta_{\vec{k}\vec{k}'} - V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(t') G_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t') e^{-i \int_{t_0}^{t'} \varepsilon_{k',\sigma}(\tau') d\tau'}$$

$$i \frac{df_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t')}{dt'} = -V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(t') F_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t') e^{-i \int_{t_0}^{t'} \varepsilon_{k',\sigma}(\tau') d\tau'}$$

Integrando estas ecuaciones nos queda:

$$g_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') = \int_{t_0}^{t'} d\tau V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(\tau) G_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, \tau) e^{-i \int_{t_0}^{\tau} \varepsilon_{k',\sigma}(\tau') d\tau'} + g_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t_0)$$

$$f_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') = i \int_{t_0}^{t'} d\tau V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(\tau) F_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, \tau) e^{-i \int_{t_0}^{\tau} \varepsilon_{\vec{k}',\sigma}(\tau') d\tau'} + f_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t_0)$$

Utilizando nuevamente las transformaciones (A.3) y teniendo en cuenta que $\langle \hat{c}_{\vec{k}',\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \rangle_{t_0} = \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$, puesto que a $t = t_0$ el sólido está no perturbado y en su representación diagonal, podemos escribir:

$$F_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t_0) = i \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma}(t_0) \rangle - 1 \right] \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$$

$$G_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t_0) = i \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$$

Con lo cual resulta:

$$G_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') = \int_{t_0}^{t'} d\tau V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(\tau) G_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, \tau) e^{-i \int_{t'}^{\tau} \varepsilon_{\vec{k}',\sigma}(\tau') d\tau'} + i \delta_{\vec{k}\vec{k}'} e^{i \int_{t_0}^{t'} \varepsilon_{\vec{k}',\sigma}(\tau') d\tau'}$$

$$F_{\vec{k}\vec{k}'}^\sigma(t_0, t') = i \int_{t_0}^{t'} d\tau V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(\tau) F_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, \tau) e^{-i \int_{t'}^{\tau} \varepsilon_{\vec{k}',\sigma}(\tau') d\tau'} + i \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma}(t_0) \rangle - 1 \right] \delta_{\vec{k}\vec{k}'} e^{i \int_{t_0}^{t'} \varepsilon_{\vec{k}',\sigma}(\tau') d\tau'}$$

Reemplazando estas expresiones en las ecuaciones (A.1) y (A.2), llegamos a las expresiones finales:

$$\begin{aligned} i \frac{dG_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t')}{dt'} &= -\varepsilon_a(t') G_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t') - \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}',a}^\sigma(t') \int_{t_0}^{t'} d\tau V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(\tau) G_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, \tau) e^{-i \int_{t'}^{\tau} \varepsilon_{\vec{k}',\sigma}(\tau') d\tau'} - \\ &\quad - i V_{\vec{k},a}^\sigma(t') e^{i \int_{t_0}^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} i \frac{dF_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t')}{dt'} &= -\varepsilon_a(t') F_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t') - i \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}',a}^\sigma(t') \int_{t_0}^{t'} d\tau V_{\vec{k}',a}^{\sigma*}(\tau) F_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, \tau) e^{-i \int_{t'}^{\tau} \varepsilon_{\vec{k}',\sigma}(\tau') d\tau'} - \\ &\quad - i V_{\vec{k},a}^\sigma(t') \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma}(t_0) \rangle - 1 \right] e^{i \int_{t_0}^{t'} \varepsilon_{\vec{k},\sigma}(\tau') d\tau'} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Las ecuaciones (A.4) y (A.5) nos muestran claramente la relación que existe entre las funciones de Green $F_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t')$ y $G_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t')$:

$$F_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t') = \left[2 \langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma}(t_0) \rangle - 1 \right] G_{\vec{k}a}^\sigma(t_0, t')$$

Bibliografía

- [1] Hewson, A. C. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, (1993).
- [2] Fulde, P. *Electron Correlations in Molecules, Atoms, and Solids*. Springer, Berlin, (1995).
- [3] Goldhaber-Gordon, D., Shtrikman, H., Mahalu, D., Abusch-Magder, D., Meirav, U., and Kastner, M. A. *Nature* **391**, 156 (1998).
- [4] Parks, J. J., Champagne, A. R., Hutchison, G. R., Flores-Torres, S., Abruña, H. D., and Ralph, D. C. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 026601 (2007).
- [5] Jamneala, T., Madhavan, V., Chen, W., and Crommie, M. F. *Phys. Rev. B* **61**, 9990 (2000).
- [6] Nagaoka, K., Jamneala, T., Grobis, M., and Crommie, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077205 (2002).
- [7] Néel, N., Kröger, J., and Berndt, R. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 086805 (2009).
- [8] Ziegler, M., Néel, N., Sperl, A., Kröger, J., and Berndt, R. *Phys. Rev. B* **80**, 125402 (2009).
- [9] Langreth, D. C. and Nordlander, P. *Phys. Rev. B* **43**, 2541 (1991).
- [10] Shao, H., Langreth, D. C., and Nordlander, P. *Phys. Rev. B* **49**, 13929 (1994).
- [11] Shao, H., Nordlander, P., and Langreth, D. C. *Phys. Rev. B* **52**, 2988 (1995).
- [12] Shao, H., Nordlander, P., and Langreth, D. C. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 948 (1996).
- [13] Merino, J. and Marston, J. B. *Phys. Rev. B* **58**, 6982 (1998).
- [14] Goldberg, E. C., Flores, F., and Monreal, R. C. *Phys. Rev. B* **71**, 035112 (2005).
- [15] Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [16] Brako, R. and Newns, D. M. *Surf. Sci.* **108**, 253 (1981).

- [17] Newns, D. M., Makoshi, K. and Brako, R., and van Wunnik, J. N. M. *Physica Scripta*. **T6**, 5 (1983).
- [18] Zlatic, V. and Horvatic, B. *Phys. Rev. B* **28**, 6904 (1983).
- [19] Levy Yeyati, A., Martín-Rodero, A., and Flores, F. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2991 (1993).
- [20] Goldberg, E. C. and Flores, F. *Phys. Rev. B* **45**, 8657 (1992).
- [21] Lacroix, C. *J. Phys. F: Met. Phys.* **11**, 2389 (1981).
- [22] Lacroix, C. *J. Appl. Phys.* **53**, 2131 (1982).
- [23] Meir, Y., Wingreen, N. S., and Lee, P. A. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2601 (1993).
- [24] Meir, Y., Wingreen, N. S., and Lee, P. A. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3048 (1991).
- [25] Keldysh, L. V. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 1515 (1964).
- [26] Keldysh, L. V. *Sov. Phys. JETP* **20**, 1018 (1965).
- [27] Cuevas, J. C. and Scheer, E. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. World Scientific Publishers, (2010).
- [28] Langreth, D. C. *Phys. Rev.* **150**, 5 (1966).
- [29] Wilson, K. G. *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975).
- [30] Krishna-murthy, H. R., Wilkins, J. W., and Wilson, K. G. *Phys. Rev. B* **21**, 1044 (1980).
- [31] Tsvelick, A. M. and Wiegmann, P. B. *Adv. Phys.* **32**, 453 (1983).
- [32] Kawakami, N. and A., O. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1145 (1982).
- [33] Kawakami, N. and A., O. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2043 (1982).
- [34] Jarrell, M., Gubernatis, J. E., and N., S. R. *Phys. Rev. B* **44**, 5347 (1991).
- [35] Silver, R. N., Gubernatis, J. E., Sivia, D. S., and Jarrell, M. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 496 (1990).
- [36] Kashcheyevs, V., Aharony, A., and Entin-Wohlman, O. *Phys. Rev. B* **73**, 125338 (2006).
- [37] Zubarev, D. N. *Usp. Fiz. Nauk* **71**, 71 (1960).
- [38] Zubarev, D. N. *Sov. Phys. Usp.* **3**, 320 (1960).
- [39] Ng, T.-K. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 487 (1996).

- [40] Sun, Q.-F. and Lin, T.-H. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 4875 (1997).
- [41] Niu, C., Lin, D. L., and Lin, T.-H. *ibid* **11**, 1511 (1999).
- [42] Krawiec, M. and Wysokinski, K. I. *Phys. Rev. B* **66**, 165408 (2002).
- [43] Güçlü, A. D., Sun, Q.-F., and Guo, H. *Phys. Rev. B* **68**, 245323 (2003).
- [44] Swirkowicz, R., Barnas, J., and Wilczynski, M. *Phys. Rev. B* **68**, 195318 (2003).
- [45] Galperin, M., Nitzan, A., and Ratner, M. A. *Phys. Rev. B* **76**, 035301 (2007).
- [46] Qi, Y., Zhu, J.-X., Zhang, S., and Ting, C. S. *Phys. Rev. B* **78**, 045305 (2008).
- [47] Bonetto, F., Romero, M. A., García, E. A., Vidal, R. A., Ferrón, J., and Goldberg, E. C. *Phys. Rev. B* **78**, 075422 (2008).
- [48] Romero, M. A. and Goldberg, E. C. *Phys. Rev. B* **74**, 195419 (2006).
- [49] Romero, M. A., Gómez-Carrillo, S. C., Bolcatto, P. G., and Goldberg, E. C. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 215602 (2009).
- [50] García, E. A., Romero, M. A., González, C., and Goldberg, E. C. *Surf. Sci.* **603**, 597 (2009).
- [51] Bonetto, F., Romero, M., García, E. A., Vidal, R., Ferrón, J., and Goldberg, E. C. *Europhys. Lett.* **80**, 53002 (2007).
- [52] Hirsch, J. E. and Fye, R. M. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2521 (1986).
- [53] Costi, T. A., Hewson, A. C., and Zlatic, V. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 2519 (1994).
- [54] Hofstetter, W. *Phys. Rev. Lett.* **1508**, 496 (2000).
- [55] Vaugier, L., Aligia, A. A., and Lobos, A. M. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 209701 (2007).
- [56] Vaugier, L., Aligia, A. A., and Lobos, A. M. *Phys. Rev. B* **76**, 165112 (2007).
- [57] Coleman, P. *Phys. Rev. B* **29**, 3035 (1984).
- [58] Bickers, N. E. *Rev. Mod. Phys.* **59**, 845 (1987).
- [59] Bolcatto, P. G., Goldberg, E. C., and Passeggi, M. C. G. *Phys. Rev. B* **58**, 5007 (1998).
- [60] Bolcatto, P. G., Goldberg, E. C., and Passeggi, M. C. G. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8369 (2000).
- [61] Lowdin, P. O. *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- [62] *Programa Comercial GAUSSIAN 98*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (1998).

- [63] Huzinaga, S., Andzelm, J., Klobukowsky, M., Radzio-Andzelm, E., Sakai, Y., and Tatewaki, H. *Gaussian Basis Set for Molecular Calculation*. Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [64] Torralba, M. C., Bolcatto, P. G., and Goldberg, E. C. *Phys. Rev. B* **68**, 075406 (2003).
- [65] Garcia, E. A., Gonzalez Pascual, C., Bolcatto, P. G., Passeggi, M. C. G., and Goldberg, E. C. *Surf. Sci.* **600**, 2195 (2006).
- [66] Osscini, S., Bertoni, C. M., and Gies, P. *Europhys. Lett.* **1**, 661 (1986).
- [67] Li, J., Wolf-Dieter, S., Berndt, R., and Delley, B. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2893 (1998).
- [68] Manoharan, H. C., Lutz, C. P., and Eigler, D. M. *Nature (London)* **403**, 512 (2000).
- [69] Merino, J. and Gunnarsson, O. *Phys. Rev. B* **69**, 115404 (2004).
- [70] Nilius, N., Wallis, T. M., and Ho, W. *Science* **297**, 1853 (2002).
- [71] von Bergmann, K., Bode, M., Kubetzka, A., Heide, M., Blügel, S., and Wiesendanger, R. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 046801 (2004).
- [72] Park, J.-Y., Ham, U. D., Kahng, S.-J., Kuk, Y., Miyake, K., Hata, K., and Shigekawa, H. *Phys. Rev. B* **62**, R16341 (2000).
- [73] Boger, K., Weinelt, M., and Fauster, T. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126803 (2004).
- [74] Rubio, J., Refolio, M. C., López Sancho, M. P., and López Sancho, J. M. *Phys. Rev. B* **38**, 3142 (1988).
- [75] Maazouz, M., Borisov, A. G., Esaulov, V. A., Gauyacq, J. P., Guillemot, L., Lacombe, S., and Teillet-Billy, D. *Phys. Rev. B* **55**, 13869 (1997).
- [76] Mahan, G. D. *Many-Particle Physics*. Plenum, New York, (2000).
- [77] Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).
- [78] Nordlander, P. and Tully, J. C. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 990 (1988).
- [79] Borisov, A. G., Teillet-Billy, D., and Gauyacq, J. P. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **78**, 49 (1993).
- [80] Sankey, O. F. and Niklewski, D. J. *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [81] Demkov, A. A. e. a. *Phys. Rev. B* **52**, 1618 (1995).
- [82] Bearden, J. A. and Burr, A. F. *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125 (1967).
- [83] Borisov, A. G., Teillet-Billy, D., and Gauyacq, J. P. *Surf. Sci.* **278**, 99 (1992).
- [84] Costi, T. A., Kroha, J., and Wölfle, P. *Phys. Rev. B* **53**, 1850 (1996).

- [85] Marston, J. B., Andersson, D. R., Behringer, E. R., Cooper, B. H., DiRubio, C. A., Kimmel, G. A., and Richardson, C. *Phys. Rev. B* **48**, 7809 (1993).
- [86] Niedfeldt, K., Carter, E. A., and Nordlander, P. *J. Chem. Phys.* **121**, 3751 (2004).
- [87] Kravchuk, T., Bandourine, Y., Hoffman, A., and Esaulov, V. A. *Surf. Sci.* **600**, L265 (2006).
- [88] Canario, A. R., Kravchuk, T., and Esaulov, V. A. *New J. Phys.* **8**, 227 (2006).
- [89] Newns, D. M. *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969).
- [90] Niehus, H., Heiland, W., and Taglauer, E. *Surf. Sci.* **17**, 213 (1993).
- [91] Grizzi, O., Shi, M., Bu, H., and Rabalais, J. W. *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 740 (1990).
- [92] Ferralis, N., Pussi, K., Finberg, S. E., Smerdon, J., Lindroos, M., Mcgrath, R., and Diehl, R. D. *Phys. Rev. B* **70**, 245407 (2004).
- [93] Maazouz, M., Baragiola, R., Borisov, A. G., Esaulov, V. A., Lacombe, S., Gauyacq, J. P., Guillemot, L., and Teillet-Billy, D. *Surf. Sci.* **364**, L568 (1996).
- [94] Maazouz, M., Guillemot, L., Esaulov, V. A., and OConnor, D. J. *Surf. Sci.* **398**, 49 (1998).
- [95] Los, J. and Geerlings, J. J. C. *Phys. Rep* **190**, 133 (1990).
- [96] Borisov, A. G., Teillet-Billy, D., Gauyacq, J. P., Winter, H., and Dierkes, G. *Phys. Rev. B* **54**, 17166 (1996).
- [97] Lorente, N., Borisov, A. G., Teillet-Billy, D., and Gauyacq, J. P. *Surf. Sci.* **429**, 46 (1999).
- [98] Maazouz, S., Ustaze, S., Guillemot, L., and Esaulov, V. A. *Surf. Sci.* **409**, 189 (1998).
- [99] Ustaze, S., Lacombe, S., Guillemot, L., Esaulov, V. A., and Canepa, M. *Surf. Sci.* **414**, L938 (1998).
- [100] Borisov, A. G. Teillet-Billy, D. and Gauyacq, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2842 (1992).
- [101] Merino, J. and Marston, J. B. *Phys. Rev. B* **69**, 115304 (2004).
- [102] Wiatrowski, M., Lavagnino, N., and Esaulov, V. A. *Surf. Sci. Lett.* **601**, L39 (2007).
- [103] Kimmel, G. A. and Cooper, B. H. *Phys. Rev. B* **48**, 12164 (1993).
- [104] Hagstrum, H. D. *Phys. Rev.* **96**, 325 (1954).
- [105] Hagstrum, H. D. *Phys. Rev.* **96**, 336 (1954).

- [106] Hagstrum, H. D., Petrie, P., and Chaban, E. E. *Phys. Rev. B* **38**, 10264 (1988).
- [107] García, E. A., Wang, N. P., Monreal, R. C., and Goldberg, E. C. *Phys. Rev. B* **67**, 205426 (2003).
- [108] Smith, N. V., Chen, C. T., and Weinert, M. *Phys. Rev. B* **40**, 7565 (1989).
- [109] James, J. P., Glaeseman, K. R., Voth, G. A., Fritsch, J., Demkov, A. A., Ortega, J., and Sankey, O. *Phys. Rev. B* **64**, 195103 (2001).
- [110] Jelinek, P., Wang, H., Lewis, J. P., Sankey, O. F., and Ortega, J. *Phys. Rev. B* **71**, 235101 (2005).
- [111] More, W., Merino, J., Monreal, R., Pou, P., and Flores, F. *Phys. Rev. B* **58**, 7385 (1998).
- [112] Lancaster, J. C., Kontur, F. J., Walters, G. K., and B., D. F. *Phys. Rev. B* **67**, 115413 (2003).
- [113] Wethekam, S. and Winter, H. *Surf. Sci.* **596**, L319 (2005).
- [114] Hecht, T., Winter, H., Borisov, A. G., Gauyacq, J. P., and Kazanky, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2517 (2000).
- [115] Niedfeldt, K., Carter, E. A., and Nordlander, P. *Surf. Sci.* **600**, L291 (2006).
- [116] Niedfeldt, K., Nordlander, P., and Carter, E. A. *Phys. Rev. B* **74**, 115109 (2006).
- [117] Zhao, J., Pontius, N., Winkelmann, A., Sametoglu, V., Kubo, A., Borisov, A. G., Sánchez-Portal, D., Silkin, V. M., Chulkov, E. V., Echenique, P. M., and Petek, H. *Phys. Rev. B* **78**, 085419 (2008).
- [118] Ishida, H. *Phys. Rev. B* **38**, 8006 (1988).
- [119] Chulkov, E. V., Silkin, V. M., and Echenique, P. M. *Surf. Sci.* **437**, 330 (1999).
- [120] Goryunov, D. G., Borisov, A. G., Makhmetov, G. E., Teillet-Billy, D., and Gauyacq, J. P. *Surf. Sci.* **401**, 206 (1998).
- [121] Nordlander, P. and Tully, J. C. *Phys. Rev. B* **42**, 5564 (1990).
- [122] Canario, A. R., Borisov, A. G., Gauyacq, J. P., and Esaulov, V. A. *Phys. Rev. B* **71**, 121401 (2005).
- [123] Echenique, P. M. and Pendry, J. B. *Prog. Surf. Sci.* **32**, 111 (1990).
- [124] Luna, N. B., Bonetto, F. J., Vidal, R. A., Ferrón, J., and Goldberg, E. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **281**, 237 (2008).

- [125] Agrait, N., Levy Yeyati, A., and van Ruitenbeek, J. *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- [126] Landauer, R. *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970).
- [127] Rodrigues, V., Bettini, J., Silva, P., and Ugarte, D. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 096801 (2003).
- [128] Elhoussine, F., Matefi-Tempfli, S., Encinas, A., and Piraux, L. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1681 (2002).
- [129] Shimizu, M., Saitoh, E., Miyajima, H., and Otani, Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **239**, 243 (2002).
- [130] Gillingham, D., Linington, I., Müller, C., and Bland, J. *J. Appl. Phys.* **93**, 7388 (2003).
- [131] Csonka, S., Halbritter, A., and Mihaly, G. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 016802 (2004).
- [132] Li, J., Kanzaki, T., Murakoshi, K., and Nakato, Y. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 123 (2002).
- [133] Untiedt, C., Dekker, D. M., Djukic, D., and van Ruitenbeek J M. *Phys. Rev. B* **69**, 081401 (2004).
- [134] Scheer, E., Agrait, N., Cuevas, J., Levy-Yeyati, A., Ludoph, B., Martín-Rodero, A., Rubio Bollinger, G., van Ruitenbeek, J., and Urbina, C. *Nature* **394**, 154 (1998).
- [135] Scheer, E., Joyez, P., Esteve, D., Urbina, C., and Devoret, M. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3535 (1997).
- [136] Cuevas, J., Levy-Yeyati, A., Martín-Rodero, A., Rubio Bollinger, G., Untiedt, C., and Agrait, N. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2990 (1998).
- [137] Smit, R. H. M., Untiedt, C., Yanson, A. I., and van Ruitenbeek, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102 (2001).
- [138] Neel, N., Kroger, J., Limot, L., Palotas, K., Hofer, W. A., and Berndt, R. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 016801 (2007).
- [139] Liang, W., Shores, M. P., Bockrath, M., Long, J. R., and Park, H. *Nature* **417**, 725 (2002).
- [140] Park, H., Pasupathy, A. N., Goldsmith, J. I., Chang, C., Yaish, Y., Petta, J. R., Rinkoski, M., Sethna, J. P., Abruña, H. D., McEuen, P. L., and Ralph, D. C. *Nature* **417**, 722 (2002).
- [141] Yu, L. H., Keane, Z. K., Ciszek, J. W., Cheng, L., Tour, J. M., Baruah, T., Pederson, M. R., and Natelson, D. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 256803 (2005).
- [142] Goldberg, E. C. and Flores, F. *Phys. Rev. B* **77**, 125121 (2008).
- [143] Jauho, A.-P., Wingreen, N. S., and Meir, Y. *Phys. Rev. B* **50**, 5528 (1994).

-
- [144] Monreal, R. and Flores, F. *Phys. Rev. B* **72**, 195105 (2005).
- [145] Wang, R., Zhou, Y., Wang, B., and Xing, D. Y. *Phys. Rev. B* **75**, 045318 (2007).
- [146] Kaminski, A., Nazarov, Y., and Glazman, L. I. *Phys. Rev. B* **62**, 8154 (2000).
- [147] Wingreen, N. S. and Meir, Y. *Phys. Rev. B* **49**, 11040 (1994).
- [148] Pustilnik, M. and Glazman, L. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 216601 (2001).
- [149] Jerez, A., Vitushinsky, P., and Lavagna, M. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 127203 (2005).
- [150] Ji, Y., Heiblum, M., Sprinzak, D., Mahalu, D., and Shtrikman, H. *Science* **290**, 779 (2000).
- [151] Gerland, U., von Delft, J., Costi, T. A., and Oreg, Y. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3710 (2000).
- [152] Ji, Y., Heiblum, M., and Shtrikman, H. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 076601 (2002).
- [153] Appelbaum, J. A. and Penn, D. R. *Phys. Rev.* **188**, 874 (1969).
- [154] Appelbaum, J. A. and Penn, D. R. *Phys. Rev. B* **3**, 942 (1971).
- [155] Dworin, L. *Phys. Rev.* **164**, 818 (1967).
- [156] Dworin, L. *Phys. Rev.* **164**, 841 (1967).
- [157] Oguchi, A. *Prog. Theor. Phys.* **43**, 257 (1970).
- [158] Schuster, R., Buks, E., Heiblum, M., Mahalu, D., Umansky, V., and Shtrikman, H. *Nature London* **385**, 417 (1997).