



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

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

ESTUDIO DE LA PROBABILIDAD DE NEUTRALIZACIÓN DEL ION GA^+ EN UNA SUPERFICIE DE AU

Ing. Marcos Sebastián Tacca

Dra. Edith Goldberg
Director

Dr. Fernando Bonetto
Co-director

Septiembre de 2017

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas - Facultad de Ingeniería Química
Instituto de Física del Litoral
Argentina

A mis padres.

Índice de contenidos

Índice de contenidos	v
Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xv
Resumen	xvii
Abstract	xix
1. Motivación	1
2. Introducción	3
2.1. Sistemas átomo-superficie	4
2.1.1. Átomo	4
2.1.2. Superficie	5
2.1.3. Interacción	5
2.2. Correlación	9
2.2.1. Regímenes	9
3. Aspectos teóricos	11
3.1. Hamiltoniano de interacción átomo-superficie	11
3.1.1. Hamiltoniano atómico	12
3.1.2. Hamiltoniano del sólido	17
3.1.3. Interludio: Segunda Cuantificación	24
3.1.4. Hamiltoniano de Anderson	29
3.1.5. Hamiltoniano iónico: método de proyectores	33
3.1.6. Parámetros del Hamiltoniano: Modelo de enlace de a pares	37
3.2. Metodo de las ecuaciones de movimiento	37
3.3. Formalismo de Green-Keldysh	39

4. Solución del Hamiltoniano de Anderson para muchos estados en la aproximación de U-infinito	43
4.1. Hamiltoniano proyectado	43
4.1.1. Aproximaciones	45
4.1.2. Probabilidades de ocupación y fracción de neutros	46
4.2. Situaciones: Estática y Dinámica	48
4.2.1. Dinámica	48
4.2.2. Estática	54
4.3. Cálculo de los parámetros del Hamiltoniano	57
4.4. Implementación numérica	58
5. Sistema Ga/Au	61
5.1. Generalidades del sistema	61
5.2. Espacio de configuraciones	63
5.3. Anchos y corrimientos	65
5.4. Evolución de la probabilidad de ocupación del ion a lo largo de la trayectoria	69
5.4.1. Situación estática	69
5.4.2. Proceso dinámico y comparación con la situación estática	72
5.5. Dependencia con la temperatura	75
5.6. Dependencia con la función trabajo	80
5.7. Dependencia con la velocidad del proyectil	82
5.8. Conclusiones para el sistema Ga/Au	86
6. Sistemas Ga/Ag e In/Au	89
6.1. Sistema Ga/Ag	90
6.1.1. Anchos y corrimientos	91
6.1.2. Evolución de la probabilidad de ocupación del ion a lo largo de la trayectoria	93
6.1.3. Dependencia con la temperatura	98
6.1.4. Conclusiones para el sistema Ga/Ag	102
6.2. Sistema In/Au	103
6.2.1. Anchos y corrimientos	104
6.2.2. Evolución de la probabilidad de ocupación del ion a lo largo de la trayectoria	106
6.2.3. Dependencia con la temperatura y la función trabajo	110
6.2.4. Conclusiones para el sistema In/Au	113
7. Conclusiones	117

A. Unidades y notación	119
A.1. Unidades	119
A.2. Notación	120
B. Acoplamiento de momentos angulares: autofunciones del Hamiltoniano atómico	123
B.1. Una partícula	123
B.2. Dos partículas	125
Bibliografía	133
Agradecimientos	137

Índice de figuras

2.1. Procesos de transferencia de carga resonante entre un sólido y un átomo. Se muestra la energía de Fermi (E_F), la función trabajo ϕ y la energía de ionización (E_I).	6
2.2. Esquema de las condiciones experimentales en LEIS. El átomo de masa m_1 y energía E_0 colisiona con un átomo de la superficie de masa m_2 , por lo que es dispersado con una energía E_f . El punto de máximo acercamiento es z_r	8
3.1. Niveles de energía para el caso de acoplamiento nulo, $V_{k\alpha} = 0$. Se muestran los casos con a) $\epsilon_\alpha + U < E_F$, b) $\epsilon_\alpha < E_F < \epsilon_\alpha + U$ y c) $E_F < \epsilon_\alpha$	31
3.2. Niveles de energía ensanchados debido a un acoplamiento $V_{k\alpha}$ pequeño, de manera que $\Gamma_0 \ll \epsilon_\alpha , \epsilon_\alpha + U $. Se muestran los casos con a) $\epsilon_\alpha + U < E_F$, b) $\epsilon_\alpha < E_F < \epsilon_\alpha + U$ y c) $E_F < \epsilon_\alpha$	33
3.3. Contorno de Keldysh. Cada rama se encuentra desplazada un diferencial η en el plano imaginario. Con la relación de orden elegida el orden de los puntos indicados es $t \prec t'$	39
5.1. Sistema Ga/Au.	62
5.2. Niveles de energía de un electrón definidos como la diferencia de energía total entre las configuraciones de la Tab. 5.1. La energía de Fermi es tomada como cero. La energía de ionización, E_I , la energía de afinidad, E_A , y la función trabajo del Au, Φ , son indicadas en el lado derecho. Se muestra también la DOS total del Au(100) (área sombreada).	64
5.3. a) Términos de acople átomo-átomo en función de la distancia normal a la superficie. b) y c) DOS parciales correspondientes a los estados activos del Au.	66
5.4. Niveles de energía del Ga con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación.	68

5.5. Niveles de energía corridos del Ga (línea llena) con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación. Los niveles originales se muestran en línea de trazos.	69
5.6. a) Densidad espectral para la configuración $ x\rangle$ en el caso (sl), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) La integral de la densidad espectral por la función de Fermi da la ocupación de equilibrio del nivel.	70
5.7. Idem a Fig. 5.6 para la configuración $ z\rangle$. a) Densidad espectral en el caso (sl), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	71
5.8. a) Densidad espectral para la configuración $ x\rangle$ en el caso (is), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	71
5.9. a) Densidad espectral para la configuración $ z\rangle$ en el caso (is), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	72
5.10. a) Densidad espectral para la configuración $ x\rangle$ en el caso (cs), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	73
5.11. a) Densidad espectral para la configuración $ z\rangle$ en el caso (cs), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	73
5.12. a) Probabilidades de ocupación en la situación estática. b) Evolución de la probabilidad de ocupación a lo largo de la trayectoria de entrada (izquierda) y salida (derecha). Se muestra la probabilidad de ocupación de las configuraciones $ x_\sigma\rangle$ y $ z_\sigma\rangle$ para las tres aproximaciones, (sl), (is) y (cs). Para los casos (is) y (cs) las probabilidades están sumadas en espín.	74
5.13. Relación r_β^c para cada orbital. La separación entre los distintos regímenes se muestra en línea a trazos.	76
5.14. Probabilidad de ocupación en equilibrio para distintas temperaturas en función de la distancia para las aproximaciones a) (sl), b) (is) y c) (cs).	77
5.15. Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (sl) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el <i>inset</i> . En d) se muestra la DOS del Au, cuya estructura influye en la densidad espectral muy extendida.	78

5.16. Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (<i>is</i>) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el <i>inset</i>	79
5.17. Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (<i>cs</i>) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el <i>inset</i>	80
5.18. Dependencia en temperatura de la fracción de neutros y las contribuciones parciales de las configuraciones $ x_\sigma\rangle$ y $ z_\sigma\rangle$ para cada aproximación. Las contribuciones están sumadas en espín para los casos (<i>is</i>) y (<i>cs</i>). Se muestran también los datos experimentales [1].	81
5.19. Dependencia en temperatura de la fracción de neutros en la aproximación (<i>cs</i>) para distintos valores de función trabajo. Se muestran también los datos experimentales [1].	82
5.20. Dependencia en temperatura de la fracción de neutros en las aproximaciones (<i>sl</i>) e (<i>is</i>) para distintos valores de función trabajo. Se muestran también los datos experimentales [1].	82
5.21. Dependencia de las probabilidades de ocupación $\langle\hat{n}_{x_\sigma}\rangle$ y $\langle\hat{n}_{z_\sigma}\rangle$ con la energía incidente del proyectil en las tres aproximaciones a temperaturas de 300 K (línea llena), 600 K (línea a trazos) y 900 K (línea de puntos). Los casos (<i>is</i>) y (<i>cs</i>) están sumados sobre espín.	83
5.22. a) Dependencia en temperatura de la fracción de neutros en la aproximación (<i>cs</i>) para distintas energías incidentes del proyectil (E_P). b) Dependencia en E_P de la fracción de neutros en los casos (<i>cs</i>) (negro) y (<i>sl</i>) (rojo), para 300 K (línea llena), 600 K (línea a trazos) y 900 K (línea de puntos).	84
5.23. Dependencia de la fracción de neutros con la energía incidente del proyectil en una mayor escala energética, para las tres aproximaciones. Se muestran los resultados para 300 K (línea llena), 600 K (línea a trazos) y 900 K (línea de puntos).	85

6.1. Niveles de energía de un electrón definidos como la diferencia de energía total entre las configuraciones de la Tab. 5.1 para el sistema Ga/Ag. La energía de Fermi es tomada como cero. La energía de ionización, E_I , la energía de afinidad, E_A , y la función trabajo de la Ag, Φ , son indicadas en el lado derecho. Se muestra también la DOS total de la Ag(111) (área sombreada).	90
6.2. a) Términos de acople Ga-Ag en función de la distancia normal a la superficie. b) y c) DOS parciales correspondientes a los estados activos de la Ag.	91
6.3. Niveles de energía del Ga en el sistema Ga/Ag con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación.	92
6.4. Niveles de energía corridos del Ga en el sistema Ga/Ag (línea llena) con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación. Los niveles originales se muestran en línea de trazos.	92
6.5. a) Densidad espectral para la configuración $ x\rangle$ en el caso (<i>sl</i>). b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.	94
6.6. Densidad espectral para la configuración $ z\rangle$ en el caso (<i>sl</i>). b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.	94
6.7. Densidad espectral para la configuración $ x\rangle$ en el caso (<i>is</i>). b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.	95
6.8. Densidad espectral para la configuración $ z\rangle$ en el caso (<i>is</i>). b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.	95
6.9. Densidad espectral para la configuración $ x\rangle$ en el caso (<i>cs</i>). b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.	96
6.10. Densidad espectral para la configuración $ z\rangle$ en el caso (<i>cs</i>). b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.	96
6.11. a) Probabilidades de ocupación en la situación estática. b) Evolución de la probabilidad de ocupación a lo largo de la trayectoria de entrada (izquierda) y salida (derecha). Se muestra la probabilidad de ocupación de las configuraciones $ x_\sigma\rangle$ y $ z_\sigma\rangle$ para las tres aproximaciones, (<i>sl</i>), (<i>is</i>) y (<i>cs</i>). Para los casos (<i>is</i>) y (<i>cs</i>) las probabilidades están sumadas en espín.	97
6.12. Relación r_β^c para cada orbital. La separación entre los distintos regímenes se muestra en línea a trazos.	99
6.13. Probabilidad de ocupación en equilibrio para distintas temperaturas en función de la distancia para las aproximaciones a) (<i>sl</i>), b) (<i>is</i>) y c) (<i>cs</i>).	99

6.14. Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (<i>is</i>) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el <i>inset</i> . En d) se muestra la DOS de la Ag, cuya estructura influye en la densidad espectral muy extendida.	100
6.15. Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (<i>cs</i>) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La flecha roja indica el valor de la diferencia de energía entre los niveles. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el <i>inset</i> .	101
6.16. Niveles de energía de un electrón definidos como la diferencia de energía total entre las configuraciones de la Tab. 5.1 para el sistema In/Au. La energía de Fermi es tomada como cero. La energía de ionización, E_I , la energía de afinidad, E_A , y la función trabajo del Au, Φ , son indicadas en el lado derecho. Se muestra también la DOS total del Au(100) (área sombreada).	104
6.17. a) Términos de acople In-Au en función de la distancia normal a la superficie. b) y c) DOS parciales correspondientes a los estados activos del Au.	105
6.18. Niveles de energía del In en el sistema In/Au con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación.	105
6.19. Niveles de energía corridos del In en el sistema In/Au (línea llena) con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación. Los niveles originales se muestran en línea de trazos.	106
6.20. a) Densidad espectral para la configuración $ x\rangle$ en el caso (<i>sl</i>), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	107
6.21. a) Densidad espectral para la configuración $ z\rangle$ en el caso (<i>sl</i>), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	107
6.22. a) Densidad espectral para la configuración $ x\rangle$ en el caso (<i>is</i>), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	108
6.23. a) Densidad espectral para la configuración $ z\rangle$ en el caso (<i>is</i>), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	108

6.24. a) Densidad espectral para la configuración $ x\rangle$ en el caso (<i>cs</i>), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	109
6.25. a) Densidad espectral para la configuración $ z\rangle$ en el caso (<i>cs</i>), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b). c) Ocupación de equilibrio del nivel.	109
6.26. a) Probabilidades de ocupación en la situación estática. b) Evolución de la probabilidad de ocupación a lo largo de la trayectoria de entrada (izquierda) y salida (derecha). Se muestra la probabilidad de ocupación de las configuraciones $ x_\sigma\rangle$ y $ z_\sigma\rangle$ para las tres aproximaciones, (<i>sl</i>), (<i>is</i>) y (<i>cs</i>). Para los casos (<i>is</i>) y (<i>cs</i>) las probabilidades están sumadas en espín.	110
6.27. Relación r_β^c para cada orbital. La separación entre los distintos regímenes se muestra en línea a trazos.	111
6.28. Probabilidad de ocupación en equilibrio para distintas temperaturas en función de la distancia para las aproximaciones a) (<i>sl</i>), b) (<i>is</i>) y c) (<i>cs</i>).	112
6.29. Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (<i>is</i>) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el <i>inset</i> . En d) se muestra la DOS del Au, cuya estructura influye en la densidad espectral muy extendida.	113
6.30. Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (<i>cs</i>) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el <i>inset</i>	114
6.31. Dependencia en temperatura de la fracción de neutros y las contribuciones parciales de las configuraciones $ x_\sigma\rangle$ y $ z_\sigma\rangle$ para cada aproximación en el sistema In/Au. Las contribuciones están sumadas en espín para los casos (<i>is</i>) y (<i>cs</i>).	115
6.32. Dependencia en temperatura de la fracción de neutros en la aproximación (<i>cs</i>) para distintos valores de función trabajo para el sistema In/Au.	115

Índice de tablas

3.1. Relación entre notaciones.	28
5.1. Configuraciones con 0, 1 y 2 electrones en un orbital p. Se indica un electrón con espín $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ocupando la primera, segunda o tercera posición si se encuentra en el orbital p_x, p_y o p_z , respectivamente. Se muestra también la energía total de cada grupo de configuraciones según el Hamiltoniano (3.75).	63
A.1. Magnitudes iguales a 1 en el sistema de unidades atómicas con la convención de Hartree, junto a su valor en el sistema internacional (SI). . .	119
A.2. Notación utilizada en el texto.	120
B.1. Cambio de base, de $ m_l m_s\rangle$ a $ j m_j\rangle$	125
B.2. Estados singlete y triplete de espín.	127
B.3. Autofunciones $ L M_L\rangle$ con $L = 2$ en términos de los estados $ m_l\rangle_{(i)}$. . .	128
B.4. Autofunciones $ L M_L\rangle$ con $L = 1$ en términos de los estados $ m_l\rangle_{(i)}$. . .	128
B.5. Autofunción $ L M_L\rangle$ con $L = 0$ en términos de los estados $ m_l\rangle_{(i)}$	128
B.6. Autofunción $ 2 0 + 2 0\rangle$ en términos de los estados $ m_l\rangle_{(i)}$ y $ m_s\rangle_{(i)}$. . .	129
B.7. Autoestados $ L S M_L M_S\rangle$ en términos de las configuraciones electrónicas. 130	
B.8. Autoestados $ L S J M_J\rangle$ en términos de las configuraciones electrónicas. 131	

Resumen

La dependencia monótona con la temperatura de la fracción de neutros de Ga^+ dispersados por una superficie de oro, sumado al carácter no magnético del ion, han inducido a deprecia cualquier efecto de correlación electrónica en el intercambio de carga entre el ion y la superficie durante el proceso de colisión. En este trabajo se muestra que, al contrario de esta suposición, la interacción electrón-electrón en el ion resulta crucial para describir los resultados experimentales.

Dado que en el Ga^+ la neutralización ocurre a una capa tipo p, la fluctuación de carga involucra, además de la estadística de espín, la posibilidad de tres proyecciones de momento orbital diferentes. Por este motivo se realiza una extensión del formalismo previamente utilizado para estudiar el caso de Sr^+/Au de manera de incluir muchos orbitales de valencia en el proyectil en una aproximación consistente con la de correlación infinita, usualmente referida como de U-infinito.

Se realizan tres cálculos diferentes en relación al tratamiento de la correlación electrónica en el marco del modelo de Anderson: un modelo simple sin interacción, una aproximación considerando la fluctuación de espín para los tres orbitales p tratados independientemente, y el cálculo más completo considerando las seis configuraciones posibles para el Ga neutro tratadas de manera correlacionada. A través de un estudio comparativo, se infiere la importancia de los efectos de correlación en el intercambio de carga entre Ga^+ y la superficie de oro.

Se encuentra que el tratamiento simultáneo de todos los orbitales en juego produce variaciones importantes en los resultados, introducidas a través de los términos de autoenergías que no se encuentran presentes en las aproximaciones simplificadas y que dan cuenta de un comportamiento correlacionado entre los orbitales. En particular, se encuentra que la fracción de neutros medida no puede ser descripta teóricamente, tanto en magnitud como en su dependencia con la temperatura, sin incluir interacciones electrón-electrón. Incluir las seis configuraciones espín-orbital como posibles canales de neutralización resulta esencial para una descripción adecuada de la neutralización de iones Ga^+ dispersados por una superficie de oro.

A través de un análisis de los sistemas Ga/Ag e In/Au , se reafirma que la proximidad de los niveles de un electrón del proyectil al nivel de Fermi de la superficie es un factor determinante de la influencia de la correlación electrónica en la fracción de neutros y

su dependencia con la temperatura.

Palabras clave: TRANSFERENCIA DE CARGA, CORRELACIÓN ELECTRÓNICA, GA/AU

Abstract

The monotonous increasing with temperature behavior of the neutralization of Ga^+ scattered by a gold surface plus the non-magnetic character of the ion, have induced to disregard any important electronic correlation effects in the charge transfer between the ion and the surface in the scattering process. In this work we show that, contrary to this assumption, the electron-electron interaction in the ion is crucial for describing the experimental results.

Given that in the case of Ga^+ the neutralization occurs to a p-type shell, the charge fluctuation involves, besides of the spin statistics, three possibilities of orbital momentum projection. Therefore, an extension of the formalism previously used in the Sr^+/Au system is performed, to include more than one valence orbital in the projectile within an infinite-U approximation.

Three approximations are proposed, related to the treatment of the electronic correlation within the Anderson model: a simple, non-interacting particle model, an approximation which takes into account spin fluctuation but considers the three p-type orbitals in an independent way, and the most complete calculation which considers the six possible orbital-spin neutral configurations in a correlated way. Through a comparative study, the importance of correlation effects is inferred.

It is found that the correlated treatment of all the orbitals produces important variations on the results, introduced by the terms in the selfenergies that are not present in the simplified approximations, and which are responsible of the correlated behavior.

In particular, it is found that the measured neutral fraction can not be described, neither in magnitude or temperature dependence, without including the electron-electron interactions. In order to include the six spin-orbital configurations as possible charge transfer channels is essential for an accurate description of the neutralization of Ga^+ scattered by a gold surface.

From an analysis of the Ga/Ag and In/Au systems, it is confirmed that the proximity of the projectile one-electron energy levels to the substrate Fermi level determines the influence of electronic correlation effects on the neutral fraction and its temperature dependence.

Keywords: CHARGE TRANSFER, ELECTRONIC CORRELATION, GA/AU

Capítulo 1

Motivación

“En efecto, rematado ya su juicio, vino a dar en el más extraño pensamiento que jamás dio loco en el mundo; y fue que le pareció conveniente y necesario, así para el aumento de su honra como para el servicio de su república, hacerse caballero andante, y irse por todo el mundo con sus armas y caballo a buscar las aventuras y a ejercitarse en todo aquello que él había leído que los caballeros andantes se ejercitaban, deshaciendo todo género de agravio, y poniéndose en ocasiones y peligros donde, acabándolos, cobrase eterno nombre y fama.”

— Miguel de Cervantes Saavedra - El Ingenioso Hidalgo Don Quijote de la Mancha

El comportamiento correlacionado de electrones puede ser observado en experimentos de *Low Energy Ion Scattering* (LEIS) escogiendo una combinación proyectil-blanco adecuada [1–8]. En las Refs. [1, 5] la fracción de neutros de iones de Ga^+ , Mg^+ y Sr^+ de 2 keV dispersados por una superficie de Au policristalino ha sido medida en función de la temperatura del sustrato. Los sistemas Mg^+/Au y Sr^+/Au fueron teóricamente analizados en diferentes trabajos [9–11]. En la Ref. [11], se obtuvo una descripción acertada de los resultados experimentales para el caso de Mg^+ , y también para el sistema Sr^+/Au si se considera una ligera variación de la función trabajo de la superficie con la temperatura. Por otro lado, la dependencia en temperatura de la fracción de neutros de iones Ga^+ dispersados por una superficie de Au carecía hasta el momento de una descripción teórica adecuada.

El efecto de las interacciones de muchos cuerpos en cualquier proceso físico está lejos de ser trivial. Una primera mejora al modelo de partículas no interactuantes de Anderson para el caso de átomos neutros con uno o dos electrones de valencia consiste en incluir la estadística de fluctuación de espín. Esta aproximación es el límite de correlación infinita del modelo de Anderson, que tiene en cuenta los dos estados de

espín posibles degenerados en energía. En el caso de un único electrón en la capa de valencia (Ga, Na, etc.) la fluctuación de carga a considerar es entre cero y un electrón. Debido a la estadística de espín, existen dos posibilidades de captura (una por cada valor de espín posible) en contraste con una única posibilidad en el proceso de pérdida. En el caso de dos electrones de valencia (Sr, Mg, He, etc.), la fluctuación de carga correspondiente es entre uno y dos electrones. La misma indica que existen dos posibilidades en el proceso de pérdida del electrón y sólo una posibilidad en la captura. Este desbalance entre captura y pérdida introduce una diferencia importante respecto al modelo de partículas no interactuante, aunque su efecto es despreciable si el nivel de ionización del átomo en cuestión se encuentra bien definido por encima o por debajo del nivel de Fermi de la superficie. Por ejemplo, en la neutralización del ion He^+ a su estado fundamental, no es de esperar que la estadística de espín juegue un rol decisivo, debido a que la gran energía de ionización del ion hace inviable el proceso de pérdida del electrón [12–16]. Por lo tanto, se espera que los efectos de correlación sean más notables cuando la energía de los niveles activos de un electrón se encuentren cerca de la energía de Fermi de la superficie con la que los átomos interactúan. Los casos de átomos de Sr y Ga interactuando con una superficie de Au son ejemplos de esta situación, al menos lejos de la superficie donde el corrimiento de los niveles se debe tan sólo al potencial imagen. El corrimiento del nivel del proyectil causado por las interacciones químicas de corto rango, a distancias más cercanas a la superficie, pueden cambiar este escenario.

En principio, no es necesario esperar una dependencia no monótona de la fracción de neutros con la temperatura para inferir la importancia de la correlación electrónica [11]. Así mismo, tampoco es posible ignorar posibles efectos de correlación electrónica en el caso del Ga^+ basándose en el carácter no magnético del ion, como ha sido propuesto en la Ref. [1], puesto que en el intercambio de carga ocurre la formación de Ga neutro, cuya configuración responde a un espín $\frac{1}{2}$ desapareado.

El objetivo del presente trabajo es extender el modelo desarrollado para el caso del Sr^+ en la Ref. [11] al estudio de la transferencia de carga entre iones Ga^+ y una superficie de Au. La diferencia fundamental para el caso del Ga es que el electrón de valencia se encuentra en un orbital tipo p, con tres posibilidades de proyección de momento angular además de las dos de espín, mientras que el Sr presenta un orbital de valencia tipo s. Al comparar los resultados obtenidos con modelos que incluyan o desprecien correlación electrónica con los correspondientes resultados experimentales se podrá inferir la importancia de los efectos de correlación en la descripción del sistema. En particular, se podrá discernir si una descripción de partícula no interactuante es aplicable o no.

Capítulo 2

Introducción

“Para subir una escalera se comienza por levantar esa parte del cuerpo situada a la derecha abajo, envuelta casi siempre en cuero o gamuza, y que salvo excepciones cabe exactamente en el escalón. Puesta en el primer peldaño dicha parte, que para abreviar llamaremos pie, se recoge la parte equivalente de la izquierda (también llamada pie, pero que no ha de confundirse con el pie antes citado), y llevándola a la altura del pie, se le hace seguir hasta colocarla en el segundo peldaño, con lo cual en éste descansará el pie, y en el primero descansará el pie. (Los primeros peldaños son siempre los más difíciles, hasta adquirir la coordinación necesaria. La coincidencia de nombre entre el pie y el pie hace difícil la explicación. Cuidese especialmente de no levantar al mismo tiempo el pie y el pie.)”

— Julio Cortázar - Instrucciones para subir una escalera

El problema a considerar en este trabajo es el del intercambio de electrones en procesos en y fuera del equilibrio. En particular, es de interés el proceso dinámico irreversible que supone el intercambio de carga en colisiones de átomos con superficies. En el presente capítulo se describen las características generales de los sistemas átomo-superficie a estudiar, los procesos de transferencia de carga que pueden darse y los experimentos que, a través de su comparación con los modelos desarrollados, permiten extraer información del sistema átomo-superficie.

2.1. Sistemas átomo-superficie

El sistema compuesto de interés en este trabajo puede dividirse en dos subsistemas: átomo y superficie. A distancia infinita, ambos subsistemas son independientes y tradicionalmente analizados desde perspectivas diferentes: por un lado, la física atómica y molecular, mientras que por el otro la física del estado sólido. El propósito de la presente sección es el de presentar las características de uno y otro subsistema y unificar el lenguaje que se utilizará en el resto del trabajo.

2.1.1. Átomo

Estos sistemas son analizados desde la física atómica, donde se considera al núcleo y los electrones como un sistema aislado y se estudia la distribución electrónica alrededor del núcleo. La solución al problema atómico, discutida en la Sec. 3.1.1, conlleva la aparición de niveles de energía permitidos para los electrones, agrupados en las capas 1s, 2s, 2p, etc.. Los electrones ubicados en la capa más externa ocupada (*capa de valencia*) se denominan *electrones de valencia* y son los que usualmente participan de los enlaces químicos.

La energía total de un átomo con N electrones, $E(N)$, puede utilizarse para definir diferentes parámetros de interés. Los *niveles de un electrón* vienen dados por la diferencia entre las energías totales de configuraciones que difieren en 1 electrón,

$$\epsilon_n = E(n) - E(n - 1). \quad (2.1)$$

Se conoce como *energía de ionización* (E_I) a la energía necesaria para arrancar el electrón más débilmente ligado a un átomo. De manera equivalente, es la diferencia de energía total entre el catión con $N - 1$ electrones y el átomo neutro correspondiente, que posee un número N de electrones,

$$E_I = E(N - 1) - E(N) = -\epsilon_N. \quad (2.2)$$

El nivel de un electrón ϵ_N es llamado *nivel de ionización*, y es negativo si $E_I > 0$, es decir, para un electrón ligado.

Por otro lado, se llama *energía de afinidad* (E_A) a la diferencia de energía total entre el átomo neutro con N electrones y el anión con $N + 1$ electrones,

$$E_A = E(N) - E(N + 1) = -\epsilon_{N+1}. \quad (2.3)$$

Un valor de E_A negativo indica la energía necesaria para añadir un electrón al átomo, mientras que un valor positivo indica el valor de energía liberada al formar el ion. Por lo tanto, un valor de E_A positivo corresponde a un ion estable, con un *nivel de afinidad* $\epsilon_{N+1} < 0$. Ambas magnitudes, E_I y E_A , pueden ser medidas experimentalmente.

Finalmente, en este trabajo llamaremos *niveles activos* a aquellos que participen en los procesos de intercambio de carga, normalmente serán los niveles de valencia.

2.1.2. Superficie

En forma general, los sistemas macroscópicos sólidos compuestos de una gran cantidad de átomos se estudian mediante la física de la materia condensada. Si bien el planteo del problema puede considerarse similar al caso atómico, la enorme cantidad de partículas presentes en el sistema exige métodos muy diferentes para su resolución. Los mismos son discutidos en la Sec. 3.1.2.

En este caso, al haber una cantidad de electrones del orden del número de Avogadro, los niveles de energía atómicos discretos pasan a formar un cuasi-continuo. La *matriz densidad* del sólido, definida formalmente en la Sec. 3.1.2, es una generalización del concepto de *probabilidad de hallar al sistema en un estado dado* y provee información de la estructura de bandas del sólido. La traza de la matriz densidad es igual a la cantidad de estados por unidad de energía, magnitud conocida como *densidad de estados* (DOS). Se denomina *Nivel de Fermi* (E_F) a la energía del último nivel ocupado a una temperatura de 0 K, mientras que la *función trabajo* (ϕ) es la mínima energía necesaria para arrancar un electrón del sólido y llevarlo al nivel de vacío (Ver Fig. 2.1). Para los metales estudiados en este trabajo (Au y Ag), la probabilidad de ocupación está dada por la distribución de Fermi,

$$f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F)/k_B T}}, \quad (2.4)$$

donde T es la temperatura y k_B la constante de Boltzmann ¹.

2.1.3. Interacción

Cuando los subsistemas interactúan, los niveles de un electrón del átomo (y en menor medida, los estados de la superficie) se modifican respecto a sus valores a una distancia infinita. Los niveles del proyectil se corren y ensanchan debido a la interacción con los estados de la superficie.

¹ Una definición formal de la función de Fermi se realiza en términos del potencial químico μ , que resulta estrictamente igual a E_F sólo en el límite de $T = 0$ K [17]. Sin embargo, resulta una aproximación muy buena utilizar E_F en lugar de μ para metales típicos [18].

En forma general, una carga frente a un metal induce un reacomodamiento de electrones en el mismo que se traduce en una *carga imagen* [19]. De esta manera, cuando un ion se encuentra a una distancia finita de una superficie metálica se generará un potencial imagen. Esta es una interacción de largo alcance íntimamente relacionada con la respuesta dieléctrica del material y describe el corrimiento de los niveles del proyectil a distancias grandes de la superficie.

Cuando el ion se acerca a la superficie, comienza a interactuar con los núcleos y electrones de los átomos más cercanos de la superficie. Esto dá lugar a las interacciones de corto rango, fuertemente relacionadas con el solapamiento de las funciones de onda y que tiene en cuenta la naturaleza química de los átomos involucrados.

Procesos de transferencia de carga

El intercambio de carga entre iones y superficies puede involucrar mecanismos de uno o más electrones. Si un electrón se encuentra en un nivel de energía del ion resonante con la banda vacía de la superficie, es posible la transferencia del mismo hacia el sólido. Por otro lado, si el ion posee niveles de energía vacíos resonantes con la banda de valencia del sólido el proceso de transferencia puede darse en la dirección opuesta, es decir, un electrón puede ser transferido del estado ocupado del sólido al estado vacío del átomo. Este tipo de transferencia, análoga a la transmisión a través de una barrera de potencial finita por *efecto túnel*, se denomina *resonante*. La misma requiere un solapamiento no nulo de las funciones de onda de ambos subsistemas interactuantes. Los procesos de transferencia resonante se esquematizan en la Fig. 2.1.

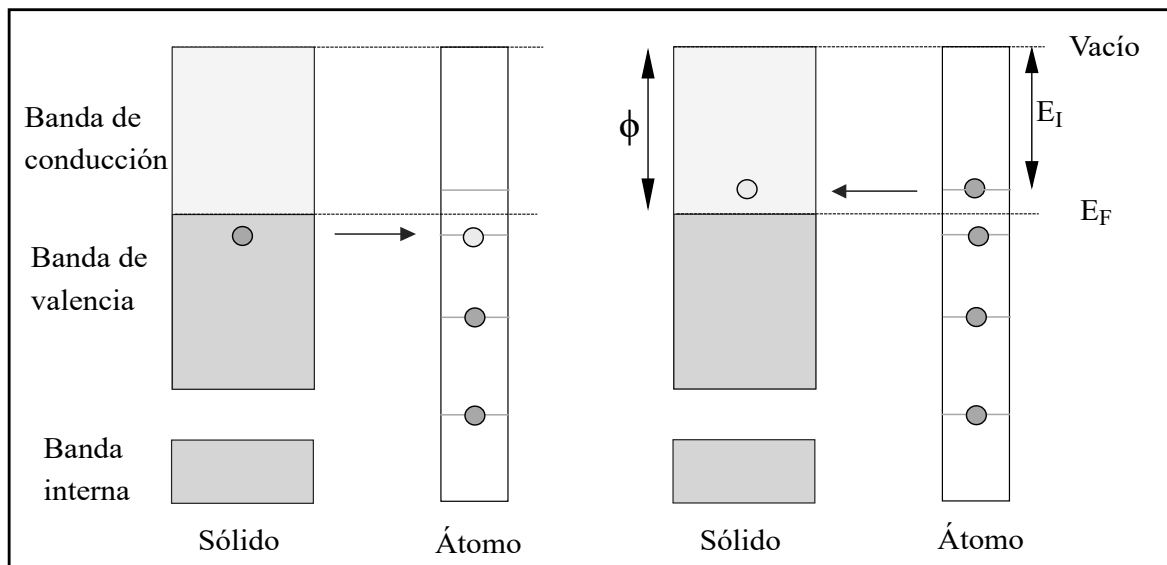


Figura 2.1: Procesos de transferencia de carga resonante entre un sólido y un átomo. Se muestra la energía de Fermi (E_F), la función trabajo ϕ y la energía de ionización (E_I).

Existen procesos de neutralización que involucran más de un electrón, tal es el

caso del proceso Auger. En este proceso, un electrón del sólido decae a un nivel vacío profundo del ion y la energía es liberada expulsando un segundo electrón del sólido.

En forma general, el mecanismo de intercambio de carga dominante y las características del proceso (por ejemplo, su dependencia con la temperatura) dependen fundamentalmente de la posición de los niveles de energía activos del proyectil respecto a la energía de Fermi de la superficie, así como del acoplamiento entre ambos subsistemas. En los sistemas cuyos iones poseen niveles de energía activos cercanos al nivel de Fermi de la superficie, el proceso de intercambio de carga dominante es el resonante.

El proceso Auger requiere que el ion posea una energía de ionización del doble o más de la función trabajo de la superficie, de manera de habilitar la eyección de un electrón del sólido [20]. Este fenómeno de intercambio de carga no es tratado en el presente trabajo.

Low Energy Ion Scattering

Cuando se bombardea una superficie con un haz de iones pueden producirse diversos fenómenos, tales como: emisión de electrones o fotones, implantación o dispersión del ion bombardeado, desprendimiento de átomos de la superficie, transferencia de electrones hacia o desde el ion, etc. La dispersión elástica de iones de baja energía (1-10 keV) por una superficie constituye la base para la técnica experimental de *Low Energy Ion Scattering* (LEIS), tratada en la siguiente sección. En este trabajo se estudian procesos de transferencia de carga durante procesos tipo LEIS.

LEIS es una técnica no destructiva de análisis de superficies que provee información sobre las capas atómicas más superficiales del material. Mediante la misma es posible obtener la composición química de la superficie analizada, así como su estructura. La técnica consiste en bombardear la muestra con un haz de iones con una energía E_0 y un ángulo α respecto a la normal a la superficie y realizar mediciones sobre las energías y ángulos de salida de los iones dispersados (ver Fig. 2.2).

Considerando que los iones de masa m_1 sufren colisiones elásticas con los átomos de la superficie de masa m_2 , la energía del ion a la salida está dado de manera directa por las leyes de conservación de energía y momento:

$$E_f = f_c E_0, \quad (2.5)$$

donde el factor de pérdida de energía f_c viene dado por [21]:

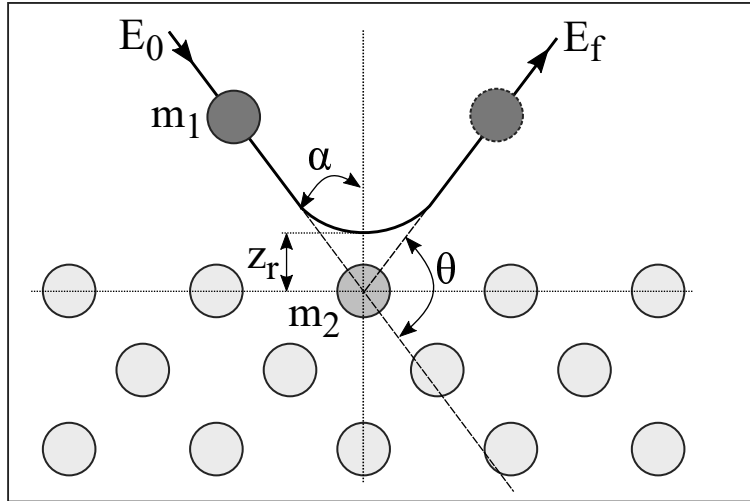


Figura 2.2: Esquema de las condiciones experimentales en LEIS. El átomo de masa m_1 y energía E_0 colisiona con un átomo de la superficie de masa m_2 , por lo que es dispersado con una energía E_f . El punto de máximo acercamiento es z_r .

$$f_c = \left(\frac{\cos \theta \pm \sqrt{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right)^2. \quad (2.6)$$

En estas expresiones, E_f es la energía final correspondiente a un ángulo de dispersión θ . En la Ec. (2.6), el signo positivo corresponde al caso $\frac{m_2}{m_1} \geq 1$ mientras que los dos signos pueden ser solución si $1 \geq \frac{m_2}{m_1} \geq |\sin \theta|$.

Para una energía y ángulo de dispersión dado, la energía final queda determinada por la relación entre las masas de los átomos interactuantes. En un espectro de LEIS típico se identifica el pico debido a la colisión binaria elástica de los iones que hacen *backscattering* en una única colisión del proyectil con un átomo de la superficie [21]. Este pico característico permite identificar las especies químicas que componen la superficie.

Durante los procesos de LEIS el estado de carga del proyectil es dinámico, es decir, fluctúa debido a procesos de captura y pérdida electrónica que ocurren durante la trayectoria [21]. Los niveles de energía de un electrón, corridos y ensanchados debido a la interacción con la superficie, habilitan este tipo de procesos en los que puede ocurrir el intercambio de electrones entre el átomo y la superficie. Los procesos de intercambio de electrones determinan la fracción de iones y átomos neutros dispersados respecto a los iones incidentes, magnitudes que resultan de suma importancia, ya que son utilizadas para determinar la concentración de los átomos de interés en la superficie [21].

2.2. Correlación

Se denomina *correlación electrónica* a la interacción coulombiana entre los electrones que hace que el movimiento de cada uno no sea independiente del movimiento de los demás. La misma es tanto más importante cuanto más localizados estén los electrones. Por este motivo, en la interacción átomo-superficie es la correlación electrónica en el sitio de átomo la que puede, en muchos casos, introducir fenómenos relacionados con electrones fuertemente correlacionados.

2.2.1. Regímenes

En procesos estacionarios, diferentes regímenes de correlación (Kondo, valencia mixta y orbital vacío) pueden ser identificados dependiendo de la relación entre el nivel de energía de un electrón activo del átomo, ϵ , y su ancho, Γ , debido a la interacción con el cuasicontinuo de estados del sólido [22, 23]. Los mismos son discutidos en profundidad en la Sec. 3.1.4. Como se verá en dicha sección, cada régimen involucra una dependencia característica del estado de carga del proyectil con la temperatura.

El nivel de energía del ion relativo a la energía de Fermi de la superficie y la interacción proyectil-superficie varían a lo largo de la trayectoria del proyectil, dando lugar a diferentes regímenes de correlación. Si la velocidad del proyectil es elevada, el régimen característico no podrá determinarse con claridad. A bajas velocidades la pérdida de memoria del estado de carga del proyectil en el transcurso de su trayectoria es más pronunciada, por lo que el estado de carga se definirá lejos de la superficie en la trayectoria de salida [3, 24–26]. En consecuencia, en el caso de bajas velocidades es de esperar la presencia de un régimen de correlación bien definido, asociado con la distancia a la superficie en la que la carga del proyectil se define. Este régimen de correlación determinará la dependencia en temperatura de la fracción de neutros resultante. Por lo tanto, mediciones en temperatura de la fracción de neutros en procesos LEIS resultan de utilidad para determinar la influencia de la correlación en el sistema.

Capítulo 3

Aspectos teóricos

“Une intelligence qui, à un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si d’ailleurs elle était suffisamment vaste pour soumettre ces données à l’analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l’univers et ceux du plus léger atome; rien ne serait incertain pour elle, et l’avenir, comme le passé, serait présent à ses yeux.”

— Pierre-Simon Laplace, Essai philosophique sur les probabilités

3.1. Hamiltoniano de interacción átomo-superficie

Como ya se ha discutido, el problema a considerar en este trabajo es el del intercambio de electrones en procesos de colisión de átomos con superficies. Los dos subsistemas, átomo y superficie, son independientes a distancia infinita y son descritos mediante sus respectivos Hamiltonianos: \hat{H}_{at} y \hat{H}_{sol} . A distancias finitas, la interacción entre los subsistemas se modela mediante un Hamiltoniano de interacción \hat{H}_{int} . De esta forma, el problema general responde a un Hamiltoniano de Anderson-Newns:

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \hat{H}_{sol} + \hat{H}_{int}. \quad (3.1)$$

En principio, toda la información del sistema se encuentra en su función de onda ψ , que responde a la ecuación de Schrödinger

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}\psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.2)$$

Sin embargo, y a partir de lo discutido en la Sec. 2.1, es conveniente abordar la resolución de manera diferente para cada subsistema. Por lo tanto, cada término del Hamiltoniano (3.1) es analizado en las siguientes secciones.

3.1.1. Hamiltoniano atómico

Un sistema atómico multielectrónico puede ser descrito mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{at} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \frac{Z}{r_i} + (\text{correcciones}), \quad (3.3)$$

donde Z es el número atómico del átomo, \mathbf{r}_i es la posición del electrón i cuyo módulo es $r_i = |\mathbf{r}_i|$, $\hat{\mathbf{p}}_i = -i\nabla_i$ es el operador de momento lineal y se han utilizado unidades atómicas (u.a.). En el texto se utilizarán u.a. a menos que se explicita el uso de unidades diferentes (ver apéndice A). El primer término en la ecuación (3.3) corresponde a la energía cinética de los electrones del átomo, mientras que el segundo y tercer término corresponden a las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo, respectivamente. Cuando el número de electrones es mayor a uno, el sistema es de muchas partículas interactuantes y como tal no tiene solución analítica. Una forma de resolverlo es reescribir el Hamiltoniano (3.3) de la forma [27]:

$$\hat{H}_{at} = \hat{H}_0 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2. \quad (3.4)$$

El primer término de la Ec. (3.4) corresponde a:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + \hat{V}_C(r_i) \right), \quad (3.5)$$

donde $\hat{V}_C(r_i)$ es un potencial efectivo de fuerzas centrales que resulta de una aproximación de campo medio y depende de la coordenada de una partícula. La Ec. (3.5) corresponde a una suma de Hamiltonianos de un electrón en presencia de un núcleo y sujeto a un potencial $\hat{V}_C(r_i)$:

$$\hat{h}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + \hat{V}_C(r_i), \quad (3.6)$$

y es por lo tanto un Hamiltoniano de partículas independientes. Usando el método de separación de variables, la solución estacionaria del Hamiltoniano de un electrón (3.6) puede ser escrita como una parte radial, $R_i(r_i)$, por una angular, $Y_i(\theta_i, \phi_i)$:

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = R_i(r_i)Y_i(\theta_i, \phi_i). \quad (3.7)$$

El potencial de campo medio $\hat{V}_C(r_i)$, junto con el término de atracción nuclear, determinan la dependencia radial $R(r_i)$ de la solución. Este potencial es calculado mediante métodos autoconsistentes, usualmente en una aproximación de Hartree-Fock [27]. La solución radial se expresa en términos de bases adecuadas, como combinación lineal de los elementos de la base seleccionada. Estas bases pueden utilizar orbitales gaussianos (Huzinaga [28, 29]) u orbitales de Slater (Clementi - Roetti [30]). La solución angular viene dada por los armónicos esféricos.

El segundo término de la Ec. (3.4), \hat{V}_1 , corresponde a la corrección al Hamiltoniano de partículas independientes \hat{H}_0 debido a la diferencia entre la interacción coulombiana y el potencial efectivo de una partícula $\hat{V}_C(r_i)$:

$$\hat{V}_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \hat{V}_C(r_i). \quad (3.8)$$

Esta corrección corresponde a la interacción coulombiana real entre electrones, que acopla las coordenadas de todos ellos.

El último término del Hamiltoniano (3.4) contempla las correcciones relativistas del tipo espín-órbita:

$$\hat{V}_2 = \sum_i g(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i + \text{otras correcciones relativistas}, \quad (3.9)$$

donde $\hat{\mathbf{l}}$ y $\hat{\mathbf{s}}$ son los operadores de momento angular y de espín de una partícula,

$$\hat{\mathbf{l}} = \begin{pmatrix} \hat{l}_x \\ \hat{l}_y \\ \hat{l}_z \end{pmatrix} \quad \hat{\mathbf{s}} = \begin{pmatrix} \hat{s}_x \\ \hat{s}_y \\ \hat{s}_z \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Para el caso de un campo medio esféricamente simétrico [31],

$$g(r_i) = \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}, \quad (3.11)$$

siendo V la energía potencial del electrón, que depende sólo de r_i en la aproximación de campo medio. Las contribuciones que involucran diferentes electrones, del estilo $\hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j$, usualmente son despreciadas [27].

Acoplamiento L-S

Para átomos de bajo Z , las correcciones relativistas son mucho menores que las correcciones coulombianas, por lo que $\hat{V}_1 \gg \hat{V}_2$. En esta aproximación, conocida como *L-S* o de *Russel-Saunders*, el Hamiltoniano (3.4) puede escribirse como:

$$\hat{H}_{LS} \cong \hat{H}_0 + \hat{V}_1. \quad (3.12)$$

La solución del Hamiltoniano (3.12) puede encontrarse como sigue. En primer lugar, debe considerarse que el sistema posee invarianza rotacional, por lo que conmuta con el operador $\hat{\mathbf{L}}^2$. El operador de momento angular $\hat{\mathbf{L}}$ corresponde a la suma de los operadores de momento orbital de una partícula, $\hat{\mathbf{l}}_i$,

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i. \quad (3.13)$$

El Hamiltoniano (3.12) es además independiente del espín, por lo que conmuta con el operador $\hat{\mathbf{S}}^2$, siendo $\hat{\mathbf{S}}$ el operador de espín obtenido de manera análoga al caso del momento orbital a partir de los operadores de espín de una partícula $\hat{\mathbf{s}}_i$. Cabe destacar que el hecho de que el Hamiltoniano (3.12) no dependa del espín es lo que permite que $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}^2$ sean conservados de manera independiente [27], motivo por el cual la dependencia angular de la solución al Hamiltoniano (3.12) viene dada directamente por las autofunciones del operador de momento angular. El Hamiltoniano puede ser diagonalizado entonces en una base de muchos electrones dada por:

$$|L S M_L M_S\rangle, \quad (3.14)$$

donde M_L y M_S son los autovalores de los operadores \hat{L}_z y \hat{S}_z , respectivamente. Los valores L y S dan los autovalores de $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}^2$, siendo estos $L(L+1)$ y $S(S+1)$,

respectivamente. Los números cuánticos L y S son obtenidos combinando por separado los momentos angulares y de espín de los electrones presentes (ver apéndice B). Los subespacios generados con todos los valores posibles de M_L y M_S para cada par L y S fijos son llamados términos espectroscópicos. Estos subespacios, de dimensión $(2L + 1)(2S + 1)$ se simbolizan con la notación

$${}^{2S+1}X, \quad (3.15)$$

siendo X el símbolo espectroscópico correspondiente al valor de L (S , P , D , etc. para valores de L de 0, 1, 2, etc., respectivamente).

Las interacciones del tipo espín-órbita dadas por el término \hat{V}_2 (Ec. (3.9)) son consideradas como una perturbación a esta solución. Para añadir el efecto de estas interacciones resulta conveniente expresar la solución en una base compuesta por autofunciones del operador $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, característico de esta interacción. Esto conduce a la introducción del operador de momento angular total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$, para el cual es inmediata la relación

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (3.16)$$

Por construcción, $\hat{\mathbf{J}}^2$ conmuta con $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}^2$, pero no lo hace con los operadores \hat{L}_z y \hat{S}_z . La base de autofunciones de $\hat{\mathbf{J}}^2$ mantendrá por lo tanto L y S como buenos números cuánticos, pero no a M_L y M_S . La nueva base viene dada por:

$$|L S J M_J\rangle, \quad (3.17)$$

siendo $J(J + 1)$ y M_J los autovalores de los operadores $\hat{\mathbf{J}}^2$ y \hat{J}_z , respectivamente. Notar que el cambio de base no mezcla los términos espectroscópicos entre sí y puede realizarse de manera directa a través de los coeficientes de Clebsh-Gordan [32]. Debido al término $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, la interacción espín-órbita rompe la degeneración de cada término espectroscópico en grupos dados por el valor de J .

Reglas de Hund

Las *reglas de Hund*, formuladas originalmente de manera empírica, son un conjunto de reglas utilizadas para determinar el estado espectroscópico fundamental de un átomo multielectrónico. Las mismas tienen su base en lo discutido anteriormente, por lo que asumen un acoplamiento LS . Las tres reglas son:

- Maximizar espín: El mayor valor permitido de S da la menor energía. Maximizar S hace simétrica a la parte de espín de la función de onda, haciendo la función espacial antisimétrica. De esta manera, tiende a reducir la repulsión coulombiana al alejar espacialmente a los electrones.
- Maximizar L compatible con S : Desde un punto de vista semi-clásico, un mayor valor de L hace que los electrones se encuentren *orbitando en la misma dirección*, lo que hace que se *eviten de manera más eficiente*, disminuyendo la energía [18].
- Minimizar J si la capa esta por debajo de la mitad de llena, o maximizarlo si esta por encima de semillena: incorpora los efectos de interacción espín-órbita.

Acoplamiento j-j

La energía de interacción espín-órbita crece rápidamente con el número atómico Z [18]. Por lo tanto, para átomos con un Z alto, las interacciones espín-órbita resultan de mayor orden que las correcciones coulombianas. Este hecho obliga a acoplar primero el momento orbital y de espín de cada electrón de la forma:

$$\hat{\mathbf{j}}_i = \hat{\mathbf{l}}_i + \hat{\mathbf{s}}_i. \quad (3.18)$$

En este caso son los momentos angulares totales de cada partícula, $\hat{\mathbf{j}}_i$, los que se combinan para obtener el momento angular total del sistema $\hat{\mathbf{J}} = \sum_i \hat{\mathbf{j}}_i$, lo que le da el nombre de *acoplamiento j-j*. Bajo este enfoque, la corrección coulombiana dada por la Ec. (3.8) es tratada como una perturbación.

Casos de interés

La transición de átomos livianos, en los cuales la interacción coulombiana resulta más importante que la de espín-órbita (acoplamiento $L-S$), a átomos pesados en donde la relación es la inversa (acoplamiento $j-j$) es relativamente continua a lo largo de la tabla periódica. Sin embargo, el caso de un acoplamiento $j-j$ puro no es frecuente, siendo más importantes los casos de acoplamientos mixtos [33].

Las configuraciones de valencia de los átomos de interés en este trabajo (Ga, In) son descritas adecuadamente en el esquema de acoplamiento $L-S$, pudiendo despreciarse la ruptura de degeneración introducida por el acoplamiento espín-órbita. En el apéndice B se desarrolla de manera exhaustiva la solución para los casos de uno y dos electrones con $l_i = 1$.

3.1.2. Hamiltoniano del sólido

En principio, un sistema de muchos átomos es descrito por la ecuación de Schrödinger (3.2) con un Hamiltoniano dado por

$$\hat{H}_{sol} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} + \sum_I \frac{\hat{\mathbf{p}}_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|} + (\text{correcciones}), \quad (3.19)$$

donde los índices en mayúscula indican los núcleos, mientras que los índices en minúscula indican electrones. Los primeros dos términos representan la energía cinética de los electrones y núcleos, el segundo par de términos describen la interacción electrón-electrón y núcleo-núcleo y el último introduce la interacción electrón-núcleo.

Debido a que los núcleos atómicos son mucho más pesados que los electrones, se puede considerar que los núcleos están fijos y los electrones se mueven en el campo creado por los núcleos en las posiciones fijas:

$$\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|}. \quad (3.20)$$

Esta es la aproximación de Born-Oppenheimer, mediante la cual se desprecia la energía cinética de los núcleos,

$$\sum_I \frac{\hat{\mathbf{p}}_I^2}{2M_I} \approx 0, \quad (3.21)$$

y se separa la contribución del campo nuclear como una constante que depende sólo de las posiciones de los núcleos (fijas):

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|}. \quad (3.22)$$

Despreciando las correcciones relativistas, el Hamiltoniano (3.19) se reduce entonces a:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.23)$$

La energía total del sistema viene dada por la suma de la energía electrónica so-

lución del Hamiltoniano \hat{H}_{el} , E_e , más la energía de interacción núcleo-núcleo $E_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|}$:

$$E_{tot} = E_e + E_{nn} \quad (3.24)$$

Mediante la aproximación de Born-Oppenheimer el problema se ha reducido a un Hamiltoniano atómico que describe N electrones en un potencial externo \hat{V}_{ext} . La solución del Hamiltoniano (3.23) es una función de onda ψ_e , que depende de las posiciones de los N electrones. Sin embargo, encontrar esta función de onda de $3N$ variables es un problema extremadamente complejo, debido a que el término de interacción electrón-electrón no permite reducir la Ec. 3.23 a un sistema de ecuaciones de menor orden. Este hecho condujo al desarrollo de métodos alternativos, como la teoría del funcional densidad.

Teoría del funcional densidad

La función de onda ψ_e contiene toda la información del sistema, que es incluso más de la necesaria para muchas aplicaciones [34]. En la teoría del funcional densidad, la magnitud de interés es la densidad electrónica

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \psi_e^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (3.25)$$

que depende de una única variable y cuya integral da el número de electrones del sistema

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (3.26)$$

Hohenberg y Kohn [35] probaron que la densidad electrónica del estado fundamental del sistema, $\rho_0(\mathbf{r})$, determina cualquier propiedad del estado fundamental. Este hecho queda demostrado a partir de los dos teoremas de Hohenberg y Kohn:

- El potencial externo $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ queda determinado, a menos de una constante, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.
- Se puede definir un funcional de la energía, $E_e[\rho]$ ¹, en términos de la densidad electrónica que es válido para todo potencial externo \hat{V}_{ext} . Para un dado \hat{V}_{ext} la

¹La notación $E[\rho]$ indica que E es un funcional de la función ρ . Así como una función f es una regla que mapea una variable x a un número y , $f(x) = y$, un funcional es una regla F que mapea una función f a un número y , $F[f]=y$.

energía del estado fundamental es el mínimo global de este funcional y la densidad electrónica que minimiza este funcional es la del estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$.

El Hamiltoniano \hat{H}_{el} contiene, además de \hat{V}_{ext} , la energía cinética y de interacción electrón-electrón, que son operadores definidos. Por lo tanto, \hat{V}_{ext} determina \hat{H}_{el} y, por el primer teorema, este queda fijado por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Luego todas las propiedades del estado fundamental quedan determinadas por $\rho(\mathbf{r})$. En particular, $\rho(\mathbf{r})$ determina la energía cinética $T[\rho]$, potencial $V[\rho] = V_{ee}[\rho] + V_{en}[\rho]$ y total $E_e[\rho]$ de los electrones del sistema. El término de interacción electrón-núcleos $V_{en}[\rho]$ puede escribirse en términos de ρ de manera directa:

$$V_{en}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.27)$$

Los términos de energía cinética e interacción electrón-electrón definen el funcional

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (3.28)$$

que es un funcional universal de ρ , en el sentido de que es independiente del potencial externo \hat{V}_{ext} . La energía del sistema puede escribirse entonces como

$$E_e[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{en}[\rho]. \quad (3.29)$$

El segundo teorema, basado en el principio variacional, asegura que la densidad electrónica que minimiza este funcional es la del estado fundamental. Conocer la forma de este funcional sería por lo tanto equivalente a conocer la solución exacta a la ecuación de Schrödinger, lo que permitiría resolver cualquier sistema. Sin embargo, el funcional $F_{HK}[\rho]$ exacto es desconocido [34].

La teoría del funcional densidad, basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn, consiste en calcular la densidad electrónica del estado fundamental a partir de la minimización del funcional $E_e[\rho]$, proponiendo aproximaciones apropiadas para el término desconocido del funcional, $F_{HK}[\rho]$. Este funcional (Ec. (3.28)) consiste en la energía cinética, $T[\rho]$, y el término de interacción electrón-electrón, $V_{ee}[\rho]$. Este último puede separarse en una parte coulombiana clásica, $J[\rho]$, dada por

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int V_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.30)$$

donde

$$V_C(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3.31)$$

y un término sin contraparte clásico de *correlación e intercambio*, $\xi_{xc} = V_{ee}[\rho] - J[\rho]$, que agrupa el resto de las contribuciones a la energía de interacción del sistema. Luego, $F_{HK}[\rho]$ puede escribirse como la suma de tres términos

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + \xi_{xc}, \quad (3.32)$$

de los cuales sólo se conoce exactamente $J[\rho]$. En 1965, Kohn y Sham [36] desarrollaron un método muy exitoso para resolver el problema. El mismo consiste en proponer un sistema de electrones no interactuantes cuya densidad electrónica en su estado fundamental sea la misma que la del sistema real de electrones interactuantes. Esto se logra proponiendo el siguiente potencial efectivo [37]

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (3.33)$$

donde V_{xc} es el potencial de intercambio y correlación dado por

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \quad (3.34)$$

siendo

$$E_{xc} = \xi_{xc} + (T - \tilde{T}) \quad (3.35)$$

la energía de intercambio y correlación y $\tilde{T}[\rho]$ la energía cinética de las partículas no interactuantes. El funcional $V_{xc}[\rho]$ agrupa todos los funcionales desconocidos del problema.

La gran ventaja de este método es que el problema a resolver es el de N partículas no interactuantes. Definiendo el operador

$$\hat{f}_{KS} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}), \quad (3.36)$$

el problema queda determinado por:

$$\hat{f}_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.37)$$

Dado que las partículas son no interactuantes, el estado fundamental del sistema es el que tiene los N estados de una partícula de menor energía ocupados. Luego, la densidad electrónica viene dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.38)$$

que permite recalculer el V_{eff} en un proceso autoconsistente. Por construcción, ρ es la misma que la del sistema real de electrones interactuantes. Notar sin embargo que las funciones de onda ψ_i y las energías ϵ_i no corresponden en principio a la de los electrones del sistema real, aunque en general constituyen una buena aproximación [37]. Más aún, la energía total del sistema no interactuante viene dado por la suma de las energías de los estados de una partícula ocupados, mientras que la energía del sistema real viene dada por

$$E_e[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2}V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (3.39)$$

Los funcionales V_{xc} y E_{xc} suelen calcularse bajo la aproximación de densidad local (LDA). Dado que V_{xc} es un funcional, tiene información de toda la dependencia espacial de ρ . La aproximación LDA consiste en calcular V_{xc} en el punto \mathbf{r} como el V_{xc} que tendría un gas de electrones homogéneo con una densidad electrónica constante e igual a la de ese punto, $\rho_{hom} = \rho(\mathbf{r})$. Esto es equivalente a escribir la energía de intercambio y correlación E_{xc} como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) E_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.40)$$

siendo E_{xc}^{hom} la energía de correlación e intercambio de un gas de electrones homogéneo de densidad $\rho_{hom} = \rho(\mathbf{r})$. Un gas de electrones homogéneo es un sistema suficientemente simple que permite obtener E_{xc}^{hom} de manera numérica [38].

La precisión de la aproximación LDA suele ser insuficiente para muchas aplicaciones. Por este motivo, se han desarrollado aproximaciones que incorporan efectos de la variación espacial de ρ , de manera de tener en cuenta la no homogeneidad de la densidad electrónica real. Este tipo de aproximaciones se conocen como aproximaciones no

locales o de gradiente generalizado (GGA) [39, 40] e incluyen en el cálculo de E_{xc} las derivadas de ρ :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (3.41)$$

Estas aproximaciones no incluyen los efectos del comportamiento de ρ a distancias muy alejadas de \mathbf{r} , que si es tenida en cuenta en una aproximación de tipo Hartree-Fock [37].

Combinación lineal de orbitales atómicos

Una forma de resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, Ec. 3.37, es expandir la función de onda ψ_i en una base compuesta de L orbitales atómicos centrados en cada uno de los M átomos del sólido. Los orbitales atómicos, presentados en la sección 3.1.1, pueden ser de tipo gaussiano o de Slater. Las posiciones de los núcleos pueden identificarse con un vector de la red de Bravais \mathbf{R}_r más un vector de la base de átomos asociada a la red. Suponiendo un único átomo en la base, los $M \times L$ orbitales atómicos se identifican con

$$\chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_r) \quad (3.42)$$

siendo j el índice de estado y r el de sitio. La función de onda puede ser escrita entonces como una combinación lineal de estos orbitales atómicos,

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{jr} c_{jr}^{n\mathbf{k}} \chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_r), \quad (3.43)$$

donde se han introducido explícitamente los números cuánticos de la solución $\psi_{n\mathbf{k}}$, el índice banda n y el vector de onda \mathbf{k} [41]. Utilizando el teorema de Bloch [41],

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_r) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_r} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.44)$$

la función de onda puede expresarse como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j^{n\mathbf{k}} \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.45)$$

Los nuevos coeficientes de la Ec. (3.45) se relacionan directamente con los de la expansión (3.43), $c_{jr}^{nk} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_r} c_j^{nk}$, y se ha introducido la *suma de Bloch*

$$\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A_{j\mathbf{k}} \sum_r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_r} \chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_r), \quad (3.46)$$

siendo $A_{j\mathbf{k}}$ una constante de normalización.

Para encontrar los términos c_j^{nk} , se introduce la expansión (3.45) en la Ec. (3.37):

$$\hat{f}^{KS} \sum_j c_j^{nk} \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n\mathbf{k}} \sum_j c_j^{nk} \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.47)$$

Multiplicando por una función $\Phi_{j'\mathbf{k}}^*$ e integrando en el espacio se obtiene un conjunto de ecuaciones acopladas que puede expresarse de manera matricial:

$$\mathbb{F}_{\mathbf{k}}^{KS} \mathbf{c}^{nk} = \epsilon_{n\mathbf{k}} \mathbb{S}_{\mathbf{k}} \mathbf{c}^{nk}. \quad (3.48)$$

Las componentes de las matrices de Kohn-Sham, $\mathbb{F}_{\mathbf{k}}^{KS}$, y de *overlap*, $\mathbb{S}_{\mathbf{k}}$, vienen dadas por

$$(\mathbb{F}_{\mathbf{k}}^{KS})_{j'j} = \int \Phi_{j'\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{f}^{KS}(\mathbf{r}) \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.49)$$

$$(\mathbb{S}_{\mathbf{k}})_{j'j} = \int \Phi_{j'\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.50)$$

La Ec. (3.48) se denomina ecuación secular, y su solución son los autovectores \mathbf{c}^{nk} , que contienen los términos de la expansión (3.43), c_j^{nk} , y los autovalores $\epsilon_{n\mathbf{k}}$.

Reemplazando la expansión (3.43) en la Ec. (3.38) para la densidad de estados se obtiene

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{rj} \sum_{sj'} \rho_{jj'rs} \chi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_r) \chi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \quad (3.51)$$

en donde se define la matriz densidad como

$$\rho_{jj'rs} = \sum_{n\mathbf{k}} c_{jr}^{nk*} c_{j's}^{nk}. \quad (3.52)$$

Existen una gran cantidad de aproximaciones para resolver el sistema de ecuaciones

de manera numérica, que involucran una discretización el vector de onda \mathbf{k} [42, 43].

3.1.3. Interludio: Segunda Cuantificación

Toda la información de un sistema se encuentra en su función de onda ψ , siendo este un objeto muy complejo para un sistema de muchas partículas. Incluso en el caso simple de partículas no interactuantes, la función de onda viene dada por un determinante (para fermiones) o permanente (para bosones) de Slater de los estados de una partícula $\phi_{x_i}(\mathbf{r}_i)$:

$$\Phi_{\mathbf{x}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{x_1}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{x_1}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{x_N}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{x_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}_{\pm}, \quad (3.53)$$

donde el vector \mathbf{x} agrupa los números cuánticos x_i que identifican a los estados ϕ_{x_i} . Esto es necesario de manera de tener en cuenta la indistinguibilidad de las partículas y la antisimetría (simetría) de la función de onda ante el intercambio de dos fermiones (bosones). Para el caso general de partículas interactuantes, la función de onda puede expresarse en una base dada por funciones de onda de partículas no interactuantes (esto es, determinantes o permanentes de los estados de una partícula) [34],

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\mathbf{x}} A_{\mathbf{x}} \Phi_{\mathbf{x}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (3.54)$$

La indistinguibilidad de las partículas hace que la pregunta de qué partícula ocupa cada estado no tenga sentido, la información que define al sistema es cuantas partículas ocupan cada estado (en el caso de bosones) o simplemente que estados se encuentran ocupados (en el caso de fermiones). Este razonamiento lleva a una representación del sistema en términos del número de ocupación

$$|n_1 \dots n_i \dots\rangle \equiv \Phi_{\mathbf{x}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.55)$$

en donde se indica que el estado ϕ_{x_i} se encuentra ocupado por n_i partículas. Para el caso de fermiones, n puede tomar tan solo los valores 0 o 1, y dado que el número de partículas totales es N , el vector $|n_1 \dots n_i \dots\rangle$ tendrá N posiciones ocupadas con 1 (las correspondientes a los estados ocupados), mientras que el resto de las posiciones estarán ocupadas por 0 (las correspondientes a los estados vacíos).

Si se varía la cantidad de partículas N se obtiene un conjunto de estados $|n_1 \dots n_i \dots\rangle$

que forman una base ortonormal completa en un espacio de Hilbert extendido con un número de partículas variable [34]. Esta base incluye al estado *vacío* con $N = 0$,

$$|0\ 0\ \dots\rangle, \quad (3.56)$$

que puede simbolizarse también como \emptyset . El estado vacío no debe confundirse con el número 0. La función de onda de un sistema puede ser expresada como combinación lineal de los elementos de esta base.

El hecho de estar tratando con un espacio con un número de partículas variables hace natural la introducción de los operadores de creación \hat{c}_i^\dagger y destrucción \hat{c}_i . Los mismos son definidos a partir de su acción sobre un estado, para el caso de operadores fermiónicos:

$$\hat{c}_i^\dagger |n_1 \dots n_i \dots\rangle = \begin{cases} \theta_i |n_1 \dots, 1_i \dots\rangle & n_i = 0 \\ 0 & n_i = 1 \end{cases} \quad (3.57)$$

$$\hat{c}_i |n_1 \dots n_i \dots\rangle = \begin{cases} 0 & n_i = 0 \\ \theta_i |n_1 \dots, 0_i \dots\rangle & n_i = 1 \end{cases} \quad (3.58)$$

siendo $\theta_i = (-1)^{\sum_{j < i} n_j}$. Si un operador de creación actúa sobre un estado i ocupado el resultado es 0, ya no puede haber un número mayor que 1 de fermiones en cada estado i . De la misma manera, si un operador de destrucción actúa sobre un estado i vacío el resultado también es 0, ya no puede haber un número menor que 0 de partículas en cada estado i . El signo θ_i se relaciona con la antisimetría de la función de onda, y su origen puede entenderse a partir de las relaciones de anticonmutación que cumplen los operadores [44]:

$$\{\hat{c}_i^\dagger, \hat{c}_j\} = \delta_{ij} \quad (3.59)$$

$$\{\hat{c}_i, \hat{c}_j\} = \{\hat{c}_i^\dagger, \hat{c}_j^\dagger\} = 0. \quad (3.60)$$

Los operadores de creación y destrucción son hermíticos adjuntos uno de otro, $\hat{c}_i^\dagger = (\hat{c}_i)^\dagger$, por lo que no son observables [34]. Se puede construir un operador hermítico a partir de \hat{c}_i^\dagger y \hat{c}_i , el operador de número

$$\hat{n}_i = \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i, \quad (3.61)$$

cuyo efecto sobre un estado es

$$\hat{n}_i |n_1 \dots n_i \dots\rangle = n_i |n_1 \dots n_i \dots\rangle. \quad (3.62)$$

Por lo tanto, los estados $|n_1 \dots n_i \dots\rangle$ son autofunciones del operador \hat{n}_i , cuyos autovalores son las ocupaciones n_i . Se define además el operador de número total,

$$\hat{N} = \sum_i \hat{n}_i, \quad (3.63)$$

cuyo autovalor es la cantidad de partículas N en el sistema.

En el lenguaje de segunda cuantificación, los operadores se expresan en términos de los operadores de creación y destrucción. El pasaje de primera a segunda cuantificación puede hacerse notando que a partir del estado vacío $|0 \ 0 \ \dots\rangle$ puede construirse cualquier estado de N partículas mediante N aplicaciones sucesivas de operadores de creación \hat{c}_i^\dagger ,

$$\prod_i \hat{c}_i^\dagger |0 \ 0 \ \dots\rangle = |n_1 \dots n_i \dots\rangle. \quad (3.64)$$

Los operadores que son suma de operadores de una o dos partículas,

$$\hat{O}_1 = \sum_i \hat{t}(\mathbf{r}_i) \quad (3.65)$$

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (3.66)$$

quedan expresados en segunda cuantificación como [34, 45]

$$\hat{O}_1 = \sum_{ij} t_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \quad (3.67)$$

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l \hat{c}_j. \quad (3.68)$$

Los elementos de matriz de las Ecs. (3.67) y (3.68) vienen dados por

$$t_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{t}(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.69)$$

$$V_{ijkl} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (3.70)$$

De esta manera, un Hamiltoniano de muchas partículas construido con operadores del tipo de \hat{O}_1 y \hat{O}_2 puede expresarse de manera general como

$$\hat{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l,\sigma,\sigma'} V_{ijkl} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma'}^\dagger \hat{c}_{l\sigma'} \hat{c}_{j\sigma}, \quad (3.71)$$

en donde se ha separado el índice de espín de manera explícita.

Despreciando las correcciones relativistas, el Hamiltoniano atómico de la Ec. (3.3) puede escribirse de esta manera. Los elementos de matriz de la Ec. (3.71) correspondientes a este caso vienen dados por

$$t_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} - \frac{Z}{r} \right) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.72)$$

$$V_{ijkl} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_l(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (3.73)$$

Resulta instructivo expandir la expresión (3.71) agrupando los diferentes términos de la forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i,\sigma} \epsilon_i \hat{n}_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} U_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \quad (3.74) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma, \sigma'} J_{ij} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^x \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^x \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma} \\ & + \sum_{i \neq j, \sigma} \left(J_{ij}^a \hat{n}_{i\sigma} \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}} + HC \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^y \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma} \\ & + \sum_{i \neq j \neq k, \sigma, \sigma'} h_{ijk} \hat{n}_{i\sigma} \hat{c}_{j\sigma'}^\dagger \hat{c}_{k\sigma'} - \sum_{i \neq j \neq k, \sigma} h_{ijk}^x \hat{n}_{i\sigma} \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k, \sigma} \left(h_{ijk}^y \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{k\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma} + HC \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k, \sigma} \left(h_{ijk}^x \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{k\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma} + HC \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k \neq l, \sigma, \sigma'} V_{ijkl} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma'}^\dagger \hat{c}_{l\sigma'} \hat{c}_{j\sigma}. \end{aligned}$$

En donde se ha utilizado la definición del operador de número $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ y las reglas de anticonmutación de los operadores fermiónicos (3.59) y (3.60). La relación entre la notación en la Ec. (3.74) y cada elemento de matriz V_{ijkl} se presenta en la Tab. 3.1.

Notación	Elemento
ϵ_i	$= t_{ii}$
U_i	$= V_{iiii}$
J_{ij}^a	$= V_{iiij}$
J_{ij}	$= V_{iijj}$
J_{ij}^x	$= V_{ijji}$
J_{ij}^y	$= V_{ijij}$
h_{ijk}	$= V_{iijk}$
h_{ijk}^x	$= V_{ijkj}$
h_{ijk}^y	$= V_{ijik}$

Tabla 3.1: Relación entre notaciones.

Dependiendo de la simetría del sistema y las funciones de onda ϕ elegidas, los diferentes términos de la expansión (3.74) pueden resultar nulos o no independientes unos de otros. En forma general, el Hamiltoniano que se toma para estudiar sistemas multiorbitales es el siguiente:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i,\sigma} \epsilon_i \hat{n}_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} U_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\bar{\sigma}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma, \sigma'} J_{ij} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^x \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \quad (3.75) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^x \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^y \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma}. \end{aligned}$$

Notar que todos los términos del primer renglón de la Ec. (3.75) involucran operadores de número, en donde se identifican las energías de un electrón ϵ_i , la interacción coulombiana intraorbital U_i , la interorbital J_{ij} y la de intercambio J_{ij}^x . Los términos del segundo renglón son responsables de los procesos de *spin-flip* y *pair-hopping*. Si el sistema tiene degeneración orbital, los parámetros no dependen de los índices i, j y se obtiene el Hamiltoniano de Kanamori [46]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_K = & \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\bar{\sigma}} + \frac{1}{2} J \sum_{i \neq j, \sigma, \sigma'} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma'} - \frac{1}{2} J^x \sum_{i \neq j, \sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \quad (3.76) \\ & + \frac{1}{2} J^x \sum_{i \neq j, \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} J^y \sum_{i \neq j, \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma}. \end{aligned}$$

El Hamiltoniano (3.76) tiene simetría rotacional, de espín y orbital completa si se cumple la relación $J^y = U - J - J^x$. Para el caso de simetría cúbica, como el del triplete t_{2g} producido por orbitales d en un campo cristalino octaédrico [46], resulta $J^x = J^y$ y por lo tanto $J = U - 2J^x$. El Hamiltoniano (3.76) puede escribirse entonces en términos del operador de número total \hat{N} y de los operadores de momento angular y de espín, $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}^2$ [46]:

$$\hat{H}_K = (U - 3J) \frac{\hat{N}(\hat{N} - 1)}{2} - 2J\hat{\mathbf{S}}^2 - \frac{J}{2}\hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{5}{2}J\hat{N}. \quad (3.77)$$

De esta manera, las dos primeras reglas de Hund de maximizar S y luego L resultan evidentes [46]. Por otro lado, si se considera $J^y = 0$ se tiene que $J = U - J^x$, y se obtiene un mínimo Hamiltoniano rotacionalmente invariante [46]:

$$\hat{H}_K = (U - \frac{3}{2}J) \frac{\hat{N}(\hat{N} - 1)}{2} - J\hat{\mathbf{S}}^2. \quad (3.78)$$

3.1.4. Hamiltoniano de Anderson

El modelo de Anderson consiste en los Hamiltonianos atómico y del sólido acoplados mediante un Hamiltoniano de interacción. Para su formulación resulta conveniente utilizar el lenguaje de segunda cuantificación. Se toma entonces un Hamiltoniano atómico como el dado en la Ec. (3.76),

$$\begin{aligned} \hat{H}_{at} = & \sum_{\alpha,\sigma} \epsilon_{\alpha} \hat{n}_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\sigma} U_{\alpha} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\alpha\bar{\sigma}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta, \sigma, \sigma'} J_{\alpha\beta} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta, \sigma} J_{\alpha\beta}^x \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta, \sigma} J_{\alpha\beta}^x \hat{c}_{\alpha\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\beta\bar{\sigma}}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha\bar{\sigma}} \hat{c}_{\beta\sigma}, \end{aligned} \quad (3.79)$$

mientras que el Hamiltoniano del sólido se expresa como

$$\hat{H}_{sol} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (3.80)$$

El Hamiltoniano de la Ec. (3.80) corresponde al del sólido diagonalizado mediante el procedimiento descrito en la Sec. 3.1.2 y las energías de un electrón $\epsilon_{\mathbf{k}}$ son obtenidas resolviendo las ecuaciones de Kohn y Sham.

Finalmente, el Hamiltoniano de interacción es modelado como

$$\hat{H}_{int} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \left(V_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\alpha\sigma} + V_{\alpha\mathbf{k}} \hat{c}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right). \quad (3.81)$$

En la Ec. (3.81), los términos $V_{\mathbf{k}\alpha}$ corresponden a la hibridización entre los estados atómicos α y los de banda \mathbf{k} . Los mismos son calculados con el modelo de enlace de a pares, a partir de un Hamiltoniano de muchos cuerpos como el de la Ec. (3.75), realizando una aproximación de campo medio y una ortogonalización simétrica de los elementos de la base de estados atómicos localizados y extendidos de la superficie para obtener un Hamiltoniano efectivo [47] (Ver Sec. 3.1.6).

El Hamiltoniano de Anderson resulta entonces:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\alpha, \sigma} \epsilon_\alpha \hat{n}_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \sigma} U_\alpha \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\alpha\bar{\sigma}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta, \sigma, \sigma'} J_{\alpha\beta} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} J_{\alpha\beta}^x \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta, \sigma} J_{\alpha\beta}^x \hat{c}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{\beta\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{\alpha\bar{\sigma}} \hat{c}_{\beta\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \left(V_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\alpha\sigma} + V_{\alpha\mathbf{k}} \hat{c}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right) \end{aligned} \quad (3.82)$$

Si se desprecian los términos explícitos de interacción entre electrones se obtiene el llamado Hamiltoniano de Anderson no interactuante [22]:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\alpha, \sigma} \epsilon_\alpha \hat{n}_{\alpha\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \left(V_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\alpha\sigma} + V_{\alpha\mathbf{k}} \hat{c}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right). \quad (3.83)$$

Al no tener términos de dos electrones, este sistema puede resolverse exactamente [22, 23].

Cuando se considera la interacción coulombiana entre electrones, el resto de los términos de la Ec. (3.82) entran en juego. Para el caso de un orbital tipo s, la única contribución viene dada por la repulsión electrónica en el orbital, correspondiente al término $U_\alpha = U$, por lo que se obtiene

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_\alpha \hat{n}_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{\sigma} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\alpha\bar{\sigma}} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left(V_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\alpha\sigma} + V_{\alpha\mathbf{k}} \hat{c}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right) \quad (3.84)$$

Este Hamiltoniano es el conocido como modelo de Anderson. La inclusión de varios

orbitales, Ec. (3.82), se conoce como modelo de Anderson extendido.

Cuando los subsistemas átomo-sólido están desacoplados ($V_{\mathbf{k}\alpha} = 0$) la solución es inmediata. El estado de carga del átomo depende de la ubicación de sus niveles de energía respecto al nivel de Fermi del sólido. En la Fig. 3.1 se muestran las tres posibilidades para el modelo de Anderson, correspondientes a las posibilidades de la ubicación de los niveles de energía. Observar que el caso $\epsilon_\alpha < E_F < \epsilon_\alpha + U$ corresponde al nivel simplemente ocupado por un electrón con espín \uparrow o \downarrow , por lo que la solución es magnética [22]. El modelo de Anderson no interactuante, Ec. 3.83, es equivalente a considerar $U = 0$, por lo que los dos niveles colapsan en uno solo, ϵ_α . Aunque esta aproximación pueda parecer drástica, el modelo de Anderson no interactuante puede llevar a resultados aceptables si se desprecia el espín del electrón. Por otro lado, el modelo de Anderson extendido involucra una mayor cantidad de parámetros. Si se toma el caso de orbitales degenerados el nivel de energía más próximo a ϵ_α , dado por las reglas de Hund, corresponde a $\epsilon_\alpha + J - J^x$.

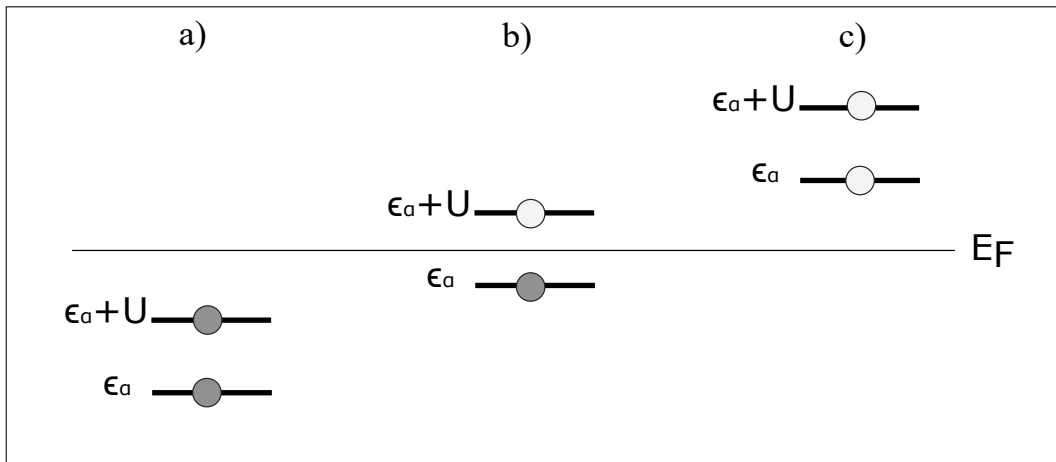


Figura 3.1: Niveles de energía para el caso de acoplamiento nulo, $V_{\mathbf{k}\alpha} = 0$. Se muestran los casos con a) $\epsilon_\alpha + U < E_F$, b) $\epsilon_\alpha < E_F < \epsilon_\alpha + U$ y c) $E_F < \epsilon_\alpha$.

Cuando $V_{\mathbf{k}\alpha} \neq 0$, los niveles del átomo se hibridizan con los estados de la banda, por lo que el nivel adquiere un ancho de indeterminación Γ . Este parámetro se discutirá en profundidad en los siguientes capítulos (ver Sec. 5.3). Para el caso del modelo de Anderson no interactuante y con un único estado atómico el ensanchamiento viene dado por la función

$$\Gamma_0(\epsilon) = \pi \sum_{\mathbf{k}} V_{\alpha\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\alpha} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (3.85)$$

evaluada en la energía del nivel [22]. Si se considera una banda plana para el sólido con una densidad de estados dada por ²

²La normalización de la densidad de estados implica $\rho_0 = \frac{1}{2D}$.

$$\rho(\epsilon) = \rho_0 \text{ para } -D < \epsilon < D, \quad (3.86)$$

y se desprecia la dependencia en \mathbf{k} de los términos de hibridización, $V_{\alpha\mathbf{k}} = V$ se obtiene

$$\Gamma_0 = \pi\rho_0|V|^2. \quad (3.87)$$

El parámetro Γ_0 resulta de suma utilidad para identificar los regímenes de la solución al modelo de Anderson. Para el caso en el que los términos de hibridización $V_{\alpha\mathbf{k}}$ sean muy pequeños, de manera tal que el ancho resulta $\Gamma_0 \ll |\epsilon_\alpha|, |\epsilon_\alpha + U|$, si ambos niveles (ϵ_α y $\epsilon_\alpha + U$) se encuentran por debajo del nivel de Fermi el régimen será de doble ocupación, mientras que si ambos se encuentran por encima será de orbital vacío. En el caso intermedio en el que $\epsilon_\alpha < E_F < \epsilon_\alpha + U$ puede mostrarse que el Hamiltoniano de Anderson es equivalente al Hamiltoniano *s-d* [22],

$$\hat{H}_{sd} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left(\hat{S}^+ \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow} + \hat{S}^- \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'\downarrow} + \hat{S}_z \left(\hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow} - \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'\downarrow} \right) \right), \quad (3.88)$$

correspondiente al acople entre un espín localizado (descrito mediante los operadores de espín \hat{S}_z y $\hat{S}^\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$) y los electrones de conducción. El término de intercambio

$$J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = V_{\mathbf{k}\alpha} V_{\alpha\mathbf{k}'} \left(\frac{1}{\epsilon_\alpha + U - \epsilon_{\mathbf{k}'}} + \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_\alpha} \right), \quad (3.89)$$

resulta antiferromagnético para los electrones con $\epsilon_{\mathbf{k}}$ cercanos al nivel de Fermi, por lo que la solución involucra la aparición de un pico Kondo en el nivel de Fermi [22]. Por este motivo, el régimen con $\Gamma_0 \ll |\epsilon_\alpha|, |\epsilon_\alpha + U|$ y $\epsilon_\alpha < E_F < \epsilon_\alpha + U$ se denomina Kondo. Los casos discutidos son presentados en la Fig. 3.2.

Finalmente, en los casos en que la posición de los niveles respecto al nivel de Fermi resulta comparable al ancho Γ , las fluctuaciones de carga en el átomo resultan importantes y el régimen es conocido como de valencia mixta.

La influencia de la temperatura en el estado de carga de los diferentes regímenes puede ser intuita a partir de la Fig. 3.2, teniendo en cuenta que las ocupaciones serán modificadas por la función de Fermi f_{\leftarrow} . De manera general, en el régimen Kondo la ocupación de valencia decrece con la temperatura, mientras que la ocupación se

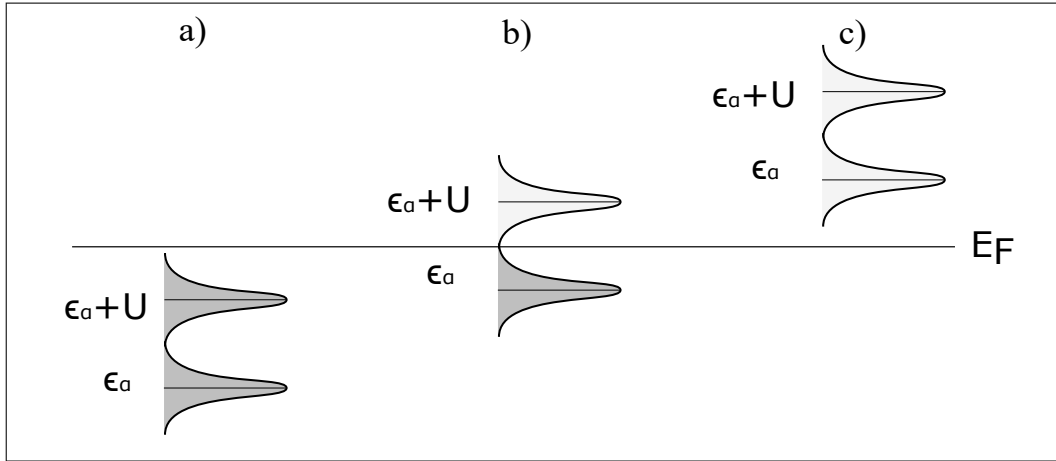


Figura 3.2: Niveles de energía ensanchados debido a un acoplamiento $V_{k\alpha}$ pequeño, de manera que $\Gamma_0 \ll |\epsilon_{\alpha}|, |\epsilon_{\alpha} + U|$. Se muestran los casos con a) $\epsilon_{\alpha} + U < E_F$, b) $\epsilon_{\alpha} < E_F < \epsilon_{\alpha} + U$ y c) $E_F < \epsilon_{\alpha}$.

incrementa con la temperatura para el caso de orbital vacío. Tanto en los regímenes de orbital lleno u orbital vacío, si los estados se encuentran muy alejados del nivel de Fermi, la dependencia en temperatura será prácticamente despreciable. Dependencias positivas y negativas son posibles en el régimen de valencia mixta, en función de si se tiene un carácter más Kondo u orbital vacío [22].

Para este trabajo es de interés el límite de correlación infinita, en el que los términos U_i y J_{ij} del Hamiltoniano de Anderson (3.82) son mucho mayores que el acople con la banda. En esta aproximación, el nivel $\epsilon_{\alpha} + U$ (en el caso del modelo de Anderson) o el $\epsilon_{\alpha} + J - J^x$ (para el de Anderson extendido con orbitales degenerados) se hallan suficientemente por encima del nivel de Fermi como para tornarse prácticamente inaccesibles. En consecuencia, los regímenes que pueden manifestarse, en función de la posición de los niveles de energía de un electrón, son el Kondo, valencia mixta y orbital vacío.

3.1.5. Hamiltoniano iónico: método de proyectores

El Hamiltoniano descrito en la Ec. (3.82) permite tratar el caso de muchos orbitales. Sin embargo, no incluye el efecto de las interacciones espín-órbita, las reglas de Hund o los efectos locales del entorno (por ejemplo, de campo cristalino) [22]. Una manera de incluir estas interacciones es utilizar las configuraciones de menor energía obtenidas como solución al átomo aislado, tratado en la Sec. 3.1.1. Considerando un subespacio adecuado de configuraciones, se puede estudiar como son modificadas al interactuar con los electrones de conducción del sólido.

Una vez resuelto el Hamiltoniano atómico para el caso de n electrones en la capa de valencia, $H_{at}(n)$, se obtienen las autofunciones del problema en términos de un conjunto de números cuánticos \mathbf{x}_n , con sus correspondientes autoenergías E_{n,\mathbf{x}_n} . Las

configuraciones solución pueden denotarse como $|n, \mathbf{x}_n\rangle$, es decir

$$H_{at}(n) |n, \mathbf{x}_n\rangle = E_{n, \mathbf{x}_n} |n, \mathbf{x}_n\rangle. \quad (3.90)$$

Para el caso tratado en el apéndice B, \mathbf{x}_n corresponde a los autovalores L , S , M_L y M_S si se desprecia la interacción espín-órbita, o L , S , J y M_J si se la considera. Alternativamente, si se consideran efectos de campo cristalino los números cuánticos \mathbf{x}_n estarán dados por la simetría del campo [22]. Utilizando criterios adecuados, puede tomarse un subespacio del espacio de configuraciones $\{|n, \mathbf{x}_n\rangle\}$, descartándose las que se consideren poco probables para el problema en cuestión. Bajo este enfoque, el Hamiltoniano atómico puede ser escrito como

$$H_{at} = \sum_{n, \mathbf{x}_n} E_{n, \mathbf{x}_n} |n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n, \mathbf{x}_n|, \quad (3.91)$$

donde la suma se restringe a las configuraciones seleccionadas. Esta restricción en la suma de configuraciones se mantendrá en el resto de la sección. El operador $|n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n, \mathbf{x}_n|$ es llamado de proyección, ya que al aplicarlo a un estado $|n', \mathbf{x}'_{n'}\rangle$ resulta

$$|n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n, \mathbf{x}_n|n', \mathbf{x}'_{n'}\rangle = \delta_{n, n'} \delta_{\mathbf{x}_n, \mathbf{x}'_{n'}} |n, \mathbf{x}_n\rangle. \quad (3.92)$$

Dado su efecto sobre un estado $|n', \mathbf{x}'_{n'}\rangle$, se observa que el operador de proyección es equivalente al operador de número en el lenguaje de proyectores. De manera más general, los operadores $|n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n', \mathbf{x}'_{n'}|$ se conocen como operadores X de Hubbard [48].

Al tomar un subespacio de configuraciones se debe realizar una normalización de la forma

$$\sum_{n, \mathbf{x}_n} |n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n, \mathbf{x}_n| = 1. \quad (3.93)$$

Para completar la descripción del sistema se debe expresar el Hamiltoniano de interacción (3.81) en términos de las configuraciones seleccionadas. Una forma de hacerlo es utilizando la normalización del espacio, Ec. (3.93), mediante la cual H_{int} puede expresarse como

$$\hat{H}_{int} = 1\hat{H}_{int}1 = \sum_{n, \mathbf{x}_n} \sum_{n', \mathbf{x}'_{n'}} |n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n, \mathbf{x}_n| \hat{H}_I |n', \mathbf{x}'_{n'}\rangle \langle n', \mathbf{x}'_{n'}| \quad (3.94)$$

Dado que cada término del Hamiltoniano de interacción, Ec. (3.81), posee sólo un operador de creación o uno de destrucción en los estados atómicos, sólo sobreviven los elementos de matriz $\langle n, \mathbf{x}_n | \hat{H}_I | n', \mathbf{x}'_{n'} \rangle$ con $n' = n \pm 1$. De esta manera, el Hamiltoniano resulta

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} = & \sum'_{n, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}'_{n+1}} |n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n, \mathbf{x}_n | \hat{H}_{int} |n+1, \mathbf{x}'_{n+1}\rangle \langle n+1, \mathbf{x}'_{n+1} | \\ & + \sum'_{n, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}'_{n+1}} |n+1, \mathbf{x}'_{n+1}\rangle \langle n+1, \mathbf{x}'_{n+1} | \hat{H}_{int} |n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n, \mathbf{x}_n |, \end{aligned} \quad (3.95)$$

donde el símbolo $\sum'_{n, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}'_{n+1}}$ indica que la suma sobre el índice n debe restringirse a las configuraciones con hasta $N-1$ electrones, siendo N el número máximo de electrones en las configuraciones seleccionadas. Esta restricción se introduce debido a la presencia de los índices $n+1$. Reemplazando la expresión (3.81) en el desarrollo anterior resulta

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} = & \sum'_{n, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}'_{n+1}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \langle n, \mathbf{x}_n | \hat{c}_{\alpha\sigma} |n+1, \mathbf{x}'_{n+1}\rangle V_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n+1, \mathbf{x}'_{n+1} | \\ & + \sum'_{n, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}'_{n+1}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} \langle n+1, \mathbf{x}'_{n+1} | \hat{c}_{\alpha\sigma}^\dagger |n, \mathbf{x}_n\rangle V_{\alpha\mathbf{k}} |n+1, \mathbf{x}'_{n+1}\rangle \langle n, \mathbf{x}_n | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}. \end{aligned} \quad (3.96)$$

Los términos que restan calcular tienen la forma $\langle n, \mathbf{x}_n | \hat{c}_{\alpha\sigma} |n+1, \mathbf{x}'_{n+1}\rangle$. Los mismos pueden ser computados expresando las configuraciones $|n, \mathbf{x}_n\rangle$ en términos de los estados sobre los que actúan los operadores fermiónicos \hat{c}_α . Se debe tener presente que los operadores fermiónicos pueden introducir cambios de signo al actuar sobre las configuraciones electrónicas, debido a la relación de anticonmutación (3.59).

Definiendo acoplamientos banda-átomo efectivos,

$$V_{\mathbf{k}\alpha}^{n\mathbf{x}\mathbf{x}'} = V_{\mathbf{k}\alpha} \langle n, \mathbf{x}_n | \hat{c}_{\alpha\sigma} |n+1, \mathbf{x}'_{n+1}\rangle \quad (3.97)$$

$$V_{\alpha\mathbf{k}}^{n\mathbf{x}\mathbf{x}'} = \langle n+1, \mathbf{x}'_{n+1} | \hat{c}_{\alpha\sigma}^\dagger |n, \mathbf{x}_n\rangle V_{\alpha\mathbf{k}}, \quad (3.98)$$

el Hamiltoniano de Anderson escrito como Hamiltoniano iónico resulta

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{n, \mathbf{x}_n} E_{n, \mathbf{x}_n} |n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n, \mathbf{x}_n | \\ & + \sum'_{n, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}'_{n+1}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} V_{\mathbf{k}\alpha}^{n\mathbf{x}\mathbf{x}'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |n, \mathbf{x}_n\rangle \langle n+1, \mathbf{x}'_{n+1} | \\ & + \sum'_{n, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}'_{n+1}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} V_{\alpha\mathbf{k}}^{n\mathbf{x}\mathbf{x}'} |n+1, \mathbf{x}'_{n+1}\rangle \langle n, \mathbf{x}_n | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}. \end{aligned} \quad (3.99)$$

Se discuten a continuación dos casos de interés. En primer lugar, si se considera un

átomo con q electrones y fluctuaciones de carga hacia configuraciones con $q + 1$ y $q - 1$ electrones (es decir, $n = q - 1, q, q + 1$), el Hamiltoniano (3.99) resulta:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{x}_{q-1}} E_{q-1,\mathbf{x}_{q-1}} |q-1, \mathbf{x}_{q-1}\rangle \langle q-1, \mathbf{x}_{q-1}| \\
& + \sum_{\mathbf{x}_q} E_{q,\mathbf{x}_q} |q, \mathbf{x}_q\rangle \langle q, \mathbf{x}_q| + \sum_{\mathbf{x}_{q+1}} E_{q+1,\mathbf{x}_{q+1}} |q+1, \mathbf{x}_{q+1}\rangle \langle q+1, \mathbf{x}_{q+1}| \\
& + \sum_{\mathbf{x}_{q-1}, \mathbf{x}'_q} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} V_{\mathbf{k}\alpha}^{q-1\mathbf{x}\mathbf{x}'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |q-1, \mathbf{x}_{q-1}\rangle \langle q, \mathbf{x}'_q| \\
& + \sum_{\mathbf{x}_{q-1}, \mathbf{x}'_q} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} V_{\alpha\mathbf{k}}^{q-1\mathbf{x}\mathbf{x}'} |q, \mathbf{x}'_q\rangle \langle q-1, \mathbf{x}_{q-1}| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \\
& + \sum_{\mathbf{x}_q, \mathbf{x}'_{q+1}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} V_{\mathbf{k}\alpha}^{q\mathbf{x}\mathbf{x}'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |q, \mathbf{x}_q\rangle \langle q+1, \mathbf{x}'_{q+1}| \\
& + \sum_{\mathbf{x}_q, \mathbf{x}'_{q+1}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} V_{\alpha\mathbf{k}}^{q\mathbf{x}\mathbf{x}'} |q+1, \mathbf{x}'_{q+1}\rangle \langle q, \mathbf{x}_q| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}.
\end{aligned} \tag{3.100}$$

Tomando $q = 1$, este Hamiltoniano es utilizado en la Ref. [11] para describir el sistema Sr/Au, en el que se consideran configuraciones con 0, 1 y 2 electrones en un orbital tipo s.

Por otro lado, si se considera un átomo con q electrones y tan solo fluctuaciones de carga hacia configuraciones con $q - 1$ electrones (es decir, $n = q - 1, q$) el Hamiltoniano (3.99) se reduce a:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \\
& + \sum_{\mathbf{x}_{q-1}} E_{q-1,\mathbf{x}_{q-1}} |q-1, \mathbf{x}_{q-1}\rangle \langle q-1, \mathbf{x}_{q-1}| + \sum_{\mathbf{x}_q} E_{q,\mathbf{x}_q} |q, \mathbf{x}_q\rangle \langle q, \mathbf{x}_q| \\
& + \sum_{\mathbf{x}_{q-1}, \mathbf{x}'_q} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} V_{\mathbf{k}\alpha}^{q-1\mathbf{x}\mathbf{x}'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |q-1, \mathbf{x}_{q-1}\rangle \langle q, \mathbf{x}'_q| \\
& + \sum_{\mathbf{x}_{q-1}, \mathbf{x}'_q} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \sigma} V_{\alpha\mathbf{k}}^{q-1\mathbf{x}\mathbf{x}'} |q, \mathbf{x}'_q\rangle \langle q-1, \mathbf{x}_{q-1}| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}.
\end{aligned} \tag{3.101}$$

Esta aproximación se denomina de correlación infinita (o de *U-infinito*) y, como se discutirá en el Cap. 5, resulta adecuada para el estudio del sistema Ga/Au. Para el caso del Ga se tiene $q = 1$ para la configuración neutra, por lo que esta aproximación resulta equivalente a descartar las configuraciones con más de un electrón de valencia. De esta manera, el espacio de configuraciones a seleccionar serán las configuraciones con cero o un electrón en los niveles activos. La solución al Hamiltoniano de Anderson proyectado en la aproximación de U-infinito se desarrolla en el Cap. 4.

3.1.6. Parámetros del Hamiltoniano: Modelo de enlace de a pares

Los parámetros del Hamiltoniano de Anderson ϵ_α y $V_{\alpha\mathbf{k}}$ son calculados mediante el modelo de enlace de a pares [49]. El mismo utiliza una base mixta de orbitales atómicos localizados $\{\phi_\alpha\}$ y estados extendidos de la superficie $\{\phi_{\mathbf{k}}\}$ para reducir un Hamiltoniano de muchos cuerpos como el de la Ec. (3.75) a un Hamiltoniano de Anderson de una partícula como el de la Ec. (3.81), en el que sólo aparecen un operador de creación y uno de destrucción en cada término.

Los estados de banda $\phi_{\mathbf{k}}$ se expanden en una combinación lineal de orbitales localizados centrados en los átomos de la superficie, Ec. (3.43), lo que finalmente permite escribir los términos $V_{\alpha\mathbf{k}}$ en función de los coeficientes de la expansión y los términos de acople átomo-átomo,

$$V_{\alpha\mathbf{k}} = \sum_{i,r} c_{ir}^{\mathbf{k}} V_{\alpha ir}(\mathbf{R}_r), \quad (3.102)$$

donde $V_{\alpha ir}(\mathbf{R}_r)$ son los términos de acople entre los estados i del átomo en la posición \mathbf{R}_r en el sólido y los estados α del ion. Estos términos de acople, $V_{\alpha ir}$, son calculados incluyendo las interacciones de dos electrones en una aproximación de campo medio y usando una base atómica ortonormalizada simétricamente en el espacio dimérico [49]. Los coeficientes $c_{ir}^{\mathbf{k}}$ están relacionados con la matriz densidad del sólido, definida a partir de la Ec. (3.52):

$$\rho_{ijrs}(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} (c_{ir}^{\mathbf{k}})^* c_{js}^{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (3.103)$$

De la misma manera, los niveles de energía son calculados teniendo en cuenta contribuciones de uno y dos electrones en una aproximación de campo medio, considerando la ortonormalización del espacio dimérico y a *carga congelada*, esto es, sin permitir transferencia de carga entre el átomo y la superficie [49].

Este modelo es utilizado en la Sec. 4.3 para el cálculo de los parámetros del Hamiltoniano.

3.2. Metodo de las ecuaciones de movimiento

En la llamada *representación de Schrödinger*, la información del sistema se encuentra en una función de onda dependiente del tiempo $\psi_S(t)$, cuya evolución temporal viene dada por la ecuación de Schrödinger,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_S(t) = \hat{H}\psi_S(t). \quad (3.104)$$

Esta ecuación tiene como solución formal

$$\psi_S(t) = \hat{U}(t, t_0)\psi_S(t_0), \quad (3.105)$$

siendo $\psi_S(t_0)$ la condición inicial y en donde se ha definido el operador de evolución temporal,

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\int_{t_0}^t \hat{H}d\tau}. \quad (3.106)$$

El operador \hat{U} permite obtener la función de onda al tiempo t a partir del estado inicial a t_0 . Este operador cumple la propiedad

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t_0, t). \quad (3.107)$$

En esta representación los operadores \hat{A}_S usualmente no dependen explícitamente del tiempo, aunque pueden hacerlo. Utilizando el operador de evolución \hat{U} es posible trasladar la dependencia temporal del problema a los operadores, obteniéndose la *representación de Heisenberg*. En la representación de Heisenberg la función de onda queda expresada como

$$\psi_H = \psi_S(t_0) = \hat{U}(t_0, t)\psi_S(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0)\psi_S(t), \quad (3.108)$$

mientras que los operadores se obtienen a partir de la transformación unitaria

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{A}_S\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t)\hat{A}_S\hat{U}(t, t_0). \quad (3.109)$$

La ecuación que gobierna la evolución de los operadores, equivalente a la ecuación de Schrödinger para esta representación, es

$$i\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = [\hat{A}_H(t), \hat{H}] + \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_H(t). \quad (3.110)$$

La Ec. (3.110) es llamada la ecuación de movimiento de un operador en la representación de Heisenberg. Un operador que no dependa explícitamente del tiempo y commute con el Hamiltoniano resulta una constante de movimiento.

En esta representación la evolución temporal de un operador que no depende explícitamente del tiempo se calcula a partir de su conmutador con el Hamiltoniano. En muchos casos, el conmutador genera nuevos operadores, cuya evolución temporal puede calcularse de la misma manera realizando el conmutador con el Hamiltoniano, procedimiento que da lugar al método de las ecuaciones de movimiento. Se requiere luego algún criterio para cerrar el sistema de ecuaciones diferenciales generado de esta manera.

3.3. Formalismo de Green-Keldysh

Las funciones de Green de una partícula son los objetos fundamentales en las teorías *many body* [50]. Las mismas se definen sobre un *contorno ordenado* \mathcal{C} , como el mostrado en la Fig. 3.3, en el que se adopta una relación de orden para un contorno definido a trazos. En el caso de la Fig. 3.3, el orden es $\mathcal{C}_1 : -\infty \rightarrow \infty$ y luego $\mathcal{C}_2 : \infty \rightarrow -\infty$, por lo que el orden de los puntos indicados es $t \prec t'$.

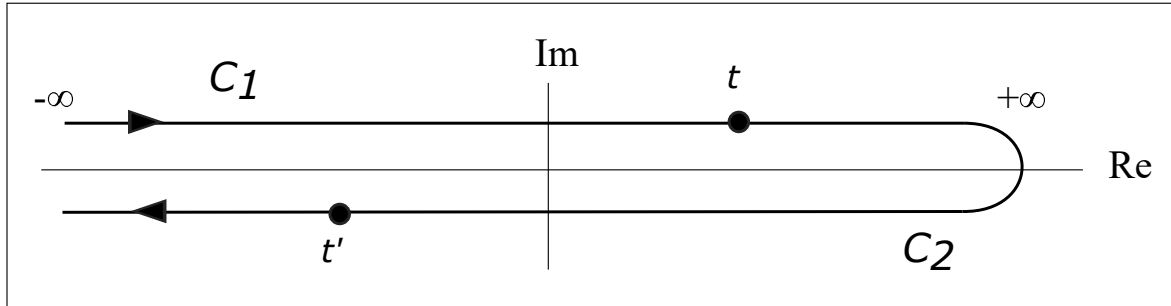


Figura 3.3: Contorno de Keldysh. Cada rama se encuentra desplazada un diferencial η en el plano imaginario. Con la relación de orden elegida el orden de los puntos indicados es $t \prec t'$.

Las funciones de Green de no-equilibrio pueden definirse como el valor de expectación en el contorno ordenado \mathcal{C} [50],

$$G(t, t') = -i \langle \mathcal{T}_{\mathcal{C}} \hat{c}(t) \hat{c}^\dagger(t') \rangle. \quad (3.111)$$

El operador $\mathcal{T}_{\mathcal{C}}$ es el operador de ordenamiento temporal, que ordena los operadores de manera que un operador con argumento t queda a la izquierda de operadores con argumentos t' tales que $t' \prec t$.

Para el contorno $\mathcal{C}_K = \mathcal{C}_1 \cup \mathcal{C}_2$ de la Fig. 3.3, los argumentos t y t' pueden estar en cualquiera de las dos ramas \mathcal{C}_1 y \mathcal{C}_2 , dando un total de cuatro posibilidades: $G(t, t') \equiv$

$G_{ij}(t, t')$ con $t \in \mathcal{C}_i, t' \in \mathcal{C}_j$ e $i, j = 1, 2$. Sin embargo, no todos los elementos son independientes y realizando una transformación lineal (rotación de Keldysh [51]) se obtienen tres funciones de Green,

$$G^a(t, t') = \frac{1}{2}(G_{11} + G_{12} - G_{21} - G_{22}) = i\theta(t' - t) \langle \{\hat{c}(t), \hat{c}^\dagger(t')\} \rangle \quad (3.112)$$

$$G^r(t, t') = \frac{1}{2}(G_{11} - G_{12} + G_{21} - G_{22}) = -i\theta(t - t') \langle \{\hat{c}(t), \hat{c}^\dagger(t')\} \rangle \quad (3.113)$$

$$F(t, t') = \frac{1}{2}(G_{11} + G_{12} + G_{21} + G_{22}) = -i \langle [\hat{c}(t), \hat{c}^\dagger(t')] \rangle. \quad (3.114)$$

Las funciones $G^a(t, t')$ y $G^r(t, t')$ son las funciones de Green avanzada y retardada, las cuales cumplen la relación

$$G^a(t, t') = (G^r(t', t))^*. \quad (3.115)$$

Por otro lado, $F(t, t')$ es la función de Keldysh. La misma cumple la relación

$$F(t, t') = -(F(t', t))^*. \quad (3.116)$$

Resulta conveniente definir también las funciones de Green menor y mayor, $G^<(t, t')$ y $G^>(t, t')$:

$$G^<(t, t') = G_{12} = \frac{1}{2}(F - G^r + G^a) = i \langle \hat{c}^\dagger(t') \hat{c}(t) \rangle \quad (3.117)$$

$$G^>(t, t') = G_{21} = \frac{1}{2}(F + G^r - G^a) = -i \langle \hat{c}(t) \hat{c}^\dagger(t') \rangle. \quad (3.118)$$

El conjunto de funciones (3.112)-(3.114) contiene toda la información de un sistema fuera del equilibrio, por lo que permite calcular los valores de expectación de cualquier operador de una partícula [34]. Por ejemplo, la ocupación media es obtenida a partir de la función F evaluada a iguales tiempos:

$$n(t) = \frac{1}{2}(1 - iF(t, t)). \quad (3.119)$$

Para un sistema en equilibrio las funciones de Green dependen sólo de la diferencia $t - t'$, por lo que se pueden representar con su transformada de Fourier [50]. La densidad espectral viene dada directamente por la parte imaginaria de G^a (o G^r),

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im } G^a(\omega). \quad (3.120)$$

El cálculo de la ocupación media a partir de la densidad espectral es inmediato,

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) f_{<}(\omega) d\omega. \quad (3.121)$$

Más aún, la función F resulta redundante para sistemas en equilibrio, ya que se cumple la relación [50]:

$$F(\omega) = (1 - 2f_{<}(\omega))(G^r(\omega) - G^a(\omega)). \quad (3.122)$$

Al combinar el formalismo de funciones de Green con el método de las ecuaciones de movimiento (EOM), se plantea la evolución temporal de las funciones a partir de su conmutador con el Hamiltoniano del sistema. Esta evolución puede involucrar la definición de nuevas funciones de Green, de las que a su vez se plantea su derivada temporal. Las funciones de Green de más partículas generadas involucran una cantidad cada vez mayor de operadores de creación y destrucción, y se debe encontrar una manera apropiada de cerrar el sistema de orden infinito [34].

Capítulo 4

Solución del Hamiltoniano de Anderson para muchos estados en la aproximación de U-infinito

*“Y unire las puntas de un mismo lazo,
y me iré tranquilo, me iré despacio ”*

— Fito Páez - Yo vengo a ofrecer mi corazón

En el Cap. 5 se verá que el sistema Ga/Au a estudiar puede ser descrito considerando una aproximación de U-infinito, lo que implica descartar configuraciones con más de un electrón en la capa de valencia p. En este capítulo se desarrolla la solución general del Hamiltoniano de Anderson para muchos estados en la aproximación de U-infinito, tanto para el problema estacionario en equilibrio como para el dinámico fuera del equilibrio. El desarrollo se aplicará a los sistemas de Ga/Au en el Cap. 5 y Ga/Ag e In/Au en el Cap. 6.

4.1. Hamiltoniano proyectado

Como se ha delineado en la Sec. 3.1.5, el método de proyectores con el Hamiltoniano iónico resulta conveniente para tratar la aproximación de U-infinito. En este límite se estudian los procesos de transferencia que involucran sólo un electrón, ya que la suposición de $U \rightarrow \infty$ y $J \rightarrow \infty$ hace imposible que dos electrones se encuentren en el mismo orbital. Por lo tanto, esta aproximación es útil para estudiar procesos de fluctuación de carga entre 0 y 1 electrón, como es el caso de átomos o iones con 0 (1) electrón en su capa de valencia, en donde el proceso de interés es el de captura (pérdida).

En un orbital tipo s ($l = 0$), la fluctuación de carga tiene sólo las dos posibilidades

provistas por la proyección de espín, \uparrow y \downarrow . Para capas con un valor mayor de l , además de las posibilidades dadas por la proyección de espín existen las debidas a las proyecciones del momento angular m_l , con una degeneración $(2l+1)$: $-l \leq m_l \leq l$. Para el caso de una capa p ($l = 1$), como es el del Ga, existen un total de seis posibilidades espín-órbita.

La discusión precedente puede ser aplicada de manera análoga al caso complementario de considerar un sistema de capa llena en el que se analiza el proceso de pérdida de un electrón. Esto se realiza estudiando el problema desde un punto de vista de transferencia de huecos en lugar de electrones. Por ejemplo, para el caso de un orbital tipo p, el caso equivalente es la fluctuación de 6 a 5 electrones en la capa (de 0 a 1 huecos).

De esta manera, las configuraciones electrónicas posibles en el caso de U-infinito, que definirán el subespacio de configuraciones seleccionadas (ver Sec. 3.1.5), son :

- $|0\rangle$: cero electrones, o
- $|\alpha_\sigma\rangle$: un electrón en el orbital α con proyección de espín $\sigma = \uparrow$ o \downarrow .

En la notación utilizada, α representa una etiqueta adecuada para identificar cada orbital de interés. En el caso del Ga se utilizará para representar los estados p_α ($\alpha = x, y, z$). En el subespacio de configuraciones seleccionado la condición de normalización (Ec. (3.93)) resulta:

$$\sum_{\alpha,\sigma} |\alpha_\sigma\rangle \langle\alpha_\sigma| + |0\rangle \langle 0| = 1. \quad (4.1)$$

A partir de lo discutido en la Sec. 3.1.5, se utilizará el Hamiltoniano de Anderson proyectado, Ec. (3.101). Al utilizar solo configuraciones de 0 o 1 electrón, los términos de acople efectivos definidos en las Ecs. (3.97) y (3.98) resultan iguales a los términos originales. De esta manera, el Hamiltoniano de Anderson proyectado en la aproximación de U-infinito resulta:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\alpha,\sigma} E_\alpha |\alpha_\sigma\rangle \langle\alpha_\sigma| + E_0 |0\rangle \langle 0| + \sum_{\mathbf{k},\alpha,\sigma} \left(V_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |0\rangle \langle\alpha_\sigma| + V_{\alpha\mathbf{k}} |\alpha_\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right). \quad (4.2)$$

En la Ec. (4.2) el índice α (\mathbf{k}) corresponde a los estados del átomo (banda del sólido); E_α denota la energía total de la configuración $|\alpha_\sigma\rangle$, mientras que el término de interacción $V_{\alpha\mathbf{k}}$ corresponde al *hopping* entre el estado del proyectil etiquetado con α y el estado \mathbf{k} de la superficie. Las diferencias de energía $E_\alpha - E_0$ definen los niveles de un

electrón, ϵ_α , que tienden al nivel de ionización a una distancia infinita de la superficie. Estos parámetros dependen de la posición del átomo respecto a la superficie, $\mathbf{R}(t)$, que a su vez depende del tiempo en el proceso de colisión debido a la velocidad del átomo, \mathbf{v} . Se toma como cero del sistema de coordenadas el átomo dispersor, con el eje z normal a la superficie. Considerando al momento de máximo acercamiento como $t = 0$, en el que el proyectil se encuentra en la posición $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}(0)$, la evolución temporal de \mathbf{R} viene dada por:

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}_0 + \mathbf{v}t. \quad (4.3)$$

Con esta convención el proyectil parte de un tiempo inicial $t_0 < 0$ con la componente de la velocidad perpendicular a la superficie $v_z < 0$, se acerca a la superficie para tiempos $t_0 < t < 0$, colisiona a $t = 0$ y se aleja para $t > 0$, cambiando el signo de la componente z de la velocidad, $v_z > 0$.

4.1.1. Aproximaciones

El cálculo más completo consistente con el Hamiltoniano de la Ec. (4.2) corresponde a un tratamiento correlacionado de las configuraciones atómicas $|\alpha_\sigma\rangle$. Sin embargo, de manera de analizar el efecto de la interacción electrón-electrón, resulta conveniente realizar un estudio comparativo con aproximaciones más simples. En este trabajo se consideraron dos aproximaciones simplificadas. En ambas los orbitales se tratan de manera independiente, sin considerar el espín del electrón en un caso, y teniendo en cuenta los dos estados de espín degenerados en el otro. De esta forma, las aproximaciones estudiadas son, en orden creciente de complejidad:

- Spinless (*sl*): no se tiene en cuenta el espín del electrón y las diferentes configuraciones orbitales son tratadas de manera independiente.
- Estados independientes (*is*): las diferentes configuraciones orbitales son tratadas de manera independiente, pero en este caso se incluye la estadística de espín.
- Estados correlacionados (*cs*): todas las configuraciones atómicas posibles $|\alpha_\sigma\rangle$ son tratadas en forma correlacionada.

Como se comprobará en los siguientes capítulos, el estudio comparativo de estas tres aproximaciones permite inferir la importancia de la correlación electrónica en el sistema.

Para las aproximaciones (*sl*) e (*is*) se obtiene una condición de normalización para cada índice α , dada por el subespacio de configuraciones elegido. En el caso (*sl*) la condición resulta

$$|\alpha\rangle \langle\alpha| + |0\rangle \langle 0| = 1, \quad (4.4)$$

por lo que el Hamiltoniano (4.2) en la aproximación *spinless* resulta:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}} + E_{\alpha} |\alpha\rangle \langle\alpha| + E_0 |0\rangle \langle 0| + \sum_{\mathbf{k}} \left(V_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} |0\rangle \langle\alpha| + V_{\alpha\mathbf{k}} |\alpha\rangle \langle 0| \hat{c}_{\mathbf{k}} \right). \quad (4.5)$$

De la misma manera, la condición de normalización para cada α en el caso (*is*) viene dada por

$$\sum_{\sigma} |\alpha_{\sigma}\rangle \langle\alpha_{\sigma}| + |0\rangle \langle 0| = 1, \quad (4.6)$$

por lo que el Hamiltoniano (4.2) en esta aproximación resulta:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} E_{\alpha} |\alpha_{\sigma}\rangle \langle\alpha_{\sigma}| + E_0 |0\rangle \langle 0| + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(V_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} |0\rangle \langle\alpha_{\sigma}| + V_{\alpha\mathbf{k}} |\alpha_{\sigma}\rangle \langle 0| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right). \quad (4.7)$$

4.1.2. Probabilidades de ocupación y fracción de neutros

A partir de la equivalencia entre los operadores de proyección y de número discutida en la Sec. 3.1.5, la probabilidad de ocupación de una configuración $|\alpha_{\sigma}\rangle$ viene dada por:

$$\langle \hat{n}_{\alpha_{\sigma}} \rangle = \langle |\alpha_{\sigma}\rangle \langle\alpha_{\sigma}| \rangle. \quad (4.8)$$

De la misma manera, la probabilidad de que todos los orbitales se encuentren desocupados viene dada por:

$$\langle \hat{n}_0 \rangle = \langle |0\rangle \langle 0| \rangle. \quad (4.9)$$

Resulta evidente que la condición de normalización del espacio de configuraciones es equivalente a la condición de suma unitaria de las probabilidades:

$$\sum_{\alpha,\sigma} \langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle + \langle \hat{n}_0 \rangle = 1. \quad (4.10)$$

Para el caso (*sl*) el índice de espín es omitido, y tanto para este último como para el caso (*is*) los orbitales se consideran de manera independiente. Por este motivo, se obtiene una condición de normalización para cada índice α :

$$\langle \hat{n}_\alpha \rangle + \langle \hat{n}_0 \rangle = 1 \quad (4.11)$$

$$\sum_{\sigma} \langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle + \langle \hat{n}_0 \rangle = 1. \quad (4.12)$$

para los casos (*sl*) e (*is*), respectivamente.

Si el sólido es no magnético existe degeneración de espín, en cuyo caso $\langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle = \langle \hat{n}_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle$. Los sólidos tratados en este trabajo son no magnéticos, por lo que el intercambio de carga entre átomo y superficie mantendrá la degeneración de espín. Sin embargo, se conservará el índice de espín para mantener la generalidad del desarrollo.

A partir de las probabilidades de ocupación de las configuraciones es posible determinar la fracción de neutros $\langle n \rangle$ resultante, que es la magnitud que puede ser medida experimentalmente. Para el caso (*cs*) el cálculo es inmediato:

$$\langle n \rangle_{cs} = \sum_{\alpha,\sigma} \langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle. \quad (4.13)$$

En las restantes aproximaciones, la suposición de orbitales independientes se traduce en la de probabilidades independientes. En un tratamiento de probabilidades independientes, si p_α^{ocu} y p_α^{vac} son las probabilidades de que el orbital α esté ocupado o vacío, respectivamente, la probabilidad de que el orbital α este ocupado al mismo tiempo que los restantes $\beta \neq \alpha$ estén vacíos viene dada por

$$p_\alpha^{ocu\ ind} = p_\alpha^{ocu} \prod_{\beta \neq \alpha} p_\beta^{vac}. \quad (4.14)$$

Luego la fracción de neutros viene dada por la suma de las $p_\alpha^{ocu\ ind}$ sobre todos los orbitales α . Aplicando este método a los casos estudiados, la fracción de neutros en el caso (*sl*) resulta

$$\langle n \rangle_{sl} = \sum_{\alpha} \langle \hat{n}_{\alpha} \rangle \prod_{\beta \neq \alpha} (1 - \langle \hat{n}_{\beta} \rangle), \quad (4.15)$$

mientras que en el (*is*) la fracción de neutros viene dada por:

$$\langle n \rangle_{is} = \sum_{\alpha, \sigma} \langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle \prod_{\beta \neq \alpha} (1 - \sum_{\sigma'} \langle \hat{n}_{\beta\sigma'} \rangle). \quad (4.16)$$

4.2. Situaciones: Estática y Dinámica

Para un mayor entendimiento del proceso de intercambio de carga resulta conveniente realizar el análisis de dos situaciones diferentes:

- Dinámica: correspondiente al proceso de *scattering*, fuera del equilibrio; y
- Estática: correspondiente a la situación de equilibrio

4.2.1. Dinámica

El proceso de *scattering* de un ion por una superficie es un proceso dinámico, es decir, una situación fuera del equilibrio originada en el movimiento del proyectil con una velocidad finita. Las probabilidades de ocupación son calculadas usando el método de las ecuaciones de movimiento (EOM) [52] discutido en la Sec. 3.2, basado en la evolución temporal de los operadores en la representación de Heisenberg. Planteando la EOM de las probabilidades de ocupación en el caso (*cs*) se obtiene:

$$\frac{d\langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle}{dt} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} (V_{\alpha\mathbf{k}} \langle |\alpha_{\sigma}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle). \quad (4.17)$$

Las condiciones iniciales vienen dadas por las ocupaciones en el tiempo $t_0 \rightarrow -\infty$, cuando el sistema es no interactuante:

$$\langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle (t_0) = \begin{cases} 0 & |\alpha_{\sigma}\rangle \text{ vacía a } t_0 \\ 1 & |\alpha_{\sigma}\rangle \text{ ocupada totalmente a } t_0 \\ \text{Ocupaciones fraccionarias} & \text{Mezcla de configuraciones a } t_0 \end{cases}$$

Para calcular el término $\langle |\alpha_{\sigma}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$ se utiliza la siguiente función de Keldysh [51]:

$$F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') = i \left\langle \left[|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|_{(t')} , \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}(t) \right] \right\rangle, \quad (4.18)$$

que evaluada a iguales tiempos se relaciona directamente con el término buscado:

$$F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t', t') = 2i \langle |\alpha_\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{(t')}. \quad (4.19)$$

Si esta función es conocida, es posible el cálculo de los términos deseados. Sin embargo, la condición inicial de la función $F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}$ viene dada por [53]:

$$F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t_0, t') = (2 \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t_0, t'), \quad (4.20)$$

donde t_0 es el tiempo inicial (sistema no interactuante), $\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$ corresponde a la ocupación media del estado \mathbf{k} con espín σ , dada por la función de Fermi $f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 1/(1 + e^{(\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F)/k_B T})$ y se ha introducido la función de Green avanzada

$$G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\alpha_\sigma\rangle \langle 0|_{(t')} , \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}(t) \right\} \right\rangle. \quad (4.21)$$

La función de Green $G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t')$ resulta necesaria debido a que permite obtener una condición inicial para el cálculo de $F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}$. Por otro lado, las funciones de Green G poseen una condición de borde trivial a iguales tiempos, debido a la presencia del anticonmutador:

$$G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t', t') = 0. \quad (4.22)$$

Esta relación entre las condiciones de borde de las funciones de Green y Keldysh sugieren el siguiente mecanismo. Partiendo de $G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t', t')$, se calcula su evolución temporal utilizando su EOM para obtener $G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t_0, t')$, que permite obtener la condición inicial $F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t_0, t')$. Luego puede calcularse la evolución temporal de $F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}$ a partir de su EOM para obtener $F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t', t')$, que es proporcional al término $\langle |\alpha_\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{(t')}$. Al calcular la evolución temporal respecto a la primera variable t de las Ecs. (4.18) y (4.21) mediante el método de las EOM se obtienen las siguientes expresiones:

$$i \frac{dG_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t')}{dt} = \epsilon_{\mathbf{k}} G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') + \sum_{\beta} V_{\mathbf{k}\beta}(t) G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(t, t') \quad (4.23)$$

$$i \frac{dF_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t')}{dt} = \epsilon_{\mathbf{k}} F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') + \sum_{\beta} V_{\mathbf{k}\beta}(t) F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(t, t'), \quad (4.24)$$

donde se han introducido las siguientes funciones de Green y Keldysh:

$$G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(t, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\alpha_\sigma\rangle \langle 0|_{(t')}, |0\rangle \langle \beta_\sigma|_{(t)} \right\} \right\rangle \quad (4.25)$$

$$F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(t, t') = i \left\langle \left[|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|_{(t')}, |0\rangle \langle \beta_\sigma|_{(t)} \right] \right\rangle. \quad (4.26)$$

Integrando las expresiones (4.23) y (4.24) y reemplazando en la Ec. (4.17) se obtiene la expresión final para la evolución de la probabilidad de ocupación en función de las funciones $G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}$ y $F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}$.

$$\frac{d\langle \hat{n}_{\alpha_\sigma} \rangle}{dt} = \text{Im} \left(\sum_{\beta, \mathbf{k}} V_{\alpha\mathbf{k}}(t) \int_{t_0}^t d\tau V_{\mathbf{k}\beta}(\tau) \left((2\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(\tau, t) - F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(\tau, t) \right) e^{i \int_t^\tau \epsilon_{\mathbf{k}}(x) dx} \right). \quad (4.27)$$

Con ligeros cambios, la Ec. (4.27) es válida para las dos aproximaciones restantes. Para el caso (*is*) sólo un orbital es considerado a la vez, por lo que $\beta = \alpha$ y la suma sobre β se pierde, mientras que en la aproximación (*sl*) el índice de espín es también omitido. En las aproximaciones (*is*) y (*cs*), los acoplamientos están divididos por $\sqrt{2}$ de manera de considerar la degeneración de espín respecto al caso (*sl*). La derivada de ambas funciones de Green con respecto a la primera variable temporal t , manteniendo fija la segunda, t' , conduce a las siguientes expresiones:

$$i \frac{dG_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(t, t')}{dt} = \delta(t' - t) \left(\langle |\alpha_\sigma\rangle \langle \beta_\sigma| \rangle_{(t')} + \delta_{\alpha\beta} \langle |0\rangle \langle 0| \rangle_{(t')} \right) + (E_\beta - E_0) G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(t, t') + \sum_{\mathbf{k}} V_{\beta\mathbf{k}}(t) G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') + \sum_{\mathbf{k}, \gamma, \sigma'} V_{\gamma\mathbf{k}}(t) G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\gamma_\sigma\rangle \langle \beta_\sigma | c_{\mathbf{k}\sigma'}}(t, t') \quad (4.28)$$

$$i \frac{dF_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(t, t')}{dt} = (E_\beta - E_0) F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle}(t, t') + \sum_{\mathbf{k}} V_{\beta\mathbf{k}}(t) F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') + \sum_{\mathbf{k}, \gamma, \sigma'} V_{\gamma\mathbf{k}}(t) F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\gamma_\sigma\rangle \langle \beta_\sigma | c_{\mathbf{k}\sigma'}}(t, t'). \quad (4.29)$$

La notación para las nuevas funciones de Green obtenidas es idéntica a la utilizada en la definición de las Ecs. (4.18), (4.21), (4.25) y (4.26),

$$G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle 0|c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\alpha_\sigma\rangle \langle 0|_{(t')}, |0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}(t) \right\} \right\rangle \quad (4.30)$$

$$F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle 0|c_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') = i \left\langle \left[|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|_{(t')}, |0\rangle \langle 0| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}(t) \right] \right\rangle \quad (4.31)$$

$$G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\gamma_{\sigma'}\rangle\langle \beta_\sigma|c_{\mathbf{k}\sigma'}}(t, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |\alpha_\sigma\rangle \langle 0|_{(t')}, |\gamma_{\sigma'}\rangle \langle \beta_\sigma| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}(t) \right\} \right\rangle \quad (4.32)$$

$$F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\gamma_{\sigma'}\rangle\langle \beta_\sigma|c_{\mathbf{k}\sigma'}}(t, t') = i \left\langle \left[|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|_{(t')}, |\gamma_{\sigma'}\rangle \langle \beta_\sigma| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}(t) \right] \right\rangle. \quad (4.33)$$

Las diferencias de energía $E_\beta - E_0 = \epsilon_\beta$ definen los niveles de un electrón. El siguiente paso es plantear las derivadas temporales con respecto a t de las nuevas funciones de Green, Ecs. (4.30)- (4.33). Para cerrar el sistema de ecuaciones diferenciales acoplado se utilizan aproximaciones de campo medio del tipo [54]:

$$F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle \beta_\sigma|c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma'}}(t, t') = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle \beta_\sigma|}(t, t'). \quad (4.34)$$

Realizando una transformación de fase de manera de separar la parte oscilatoria de las funciones de Green,

$$g_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle \beta_\sigma|}(t, t') = G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle \beta_\sigma|}(t, t') e^{i \int_{t'}^t \epsilon_\beta dx} \quad (4.35)$$

$$f_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle \beta_\sigma|}(t, t') = F_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle \beta_\sigma|}(t, t') e^{i \int_{t'}^t \epsilon_\beta dx}, \quad (4.36)$$

se obtienen las siguientes expresiones para la evolución temporal de las Ecs. (4.25) y (4.26):

$$\begin{aligned} i \frac{dg_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle \beta_\sigma|}}{dt}(t, t') &= \delta(t' - t) \left(\langle |\alpha_\sigma\rangle \langle \beta_\sigma| \rangle_{(t')} + \delta_{\alpha\beta} \langle |0\rangle \langle 0| \rangle_{(t')} \right) \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Sigma_{\beta\sigma}^t(\tau, t) g_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|0\rangle\langle \beta_\sigma|}(\tau, t') e^{-i \int_t^\tau \epsilon_\beta dx} \\ &+ \sum_{\gamma \neq \beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Sigma_{\beta\gamma\sigma}^t(\tau, t) g_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\gamma_{\sigma'}\rangle\langle \beta_\sigma|}(\tau, t') e^{-i \int_t^\tau \epsilon_\gamma dx} e^{-i \int_t^\tau \epsilon_\beta dx} \\ &+ \Sigma_{\alpha\beta\sigma}^c(t', t) e^{-i \int_t^{t'} \epsilon_\beta dx} \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned}
i \frac{df_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{(0)\langle\beta_\sigma|}}{dt}(t, t') &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left(\Sigma_{\beta\sigma}^{t(r)}(\tau, t) f_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{(0)\langle\beta_\sigma|}(\tau, t') + \Omega_{\beta\sigma}^t(\tau, t) g_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{(0)\langle\beta_\sigma|}(\tau, t') \right) e^{-i \int_t^\tau \epsilon_\beta dx} \\
&+ \sum_{\gamma \neq \beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left(\Sigma_{\beta\gamma\sigma}^{t(r)}(\tau, t) f_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{(0)\langle\gamma_\sigma|}(\tau, t') + \Omega_{\beta\gamma\sigma}^t(\tau, t) g_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{(0)\langle\gamma_\sigma|}(\tau, t') \right) \\
&\quad \times e^{-i \int_t^\tau \epsilon_\gamma dx} e^{-i \int_t^\tau \epsilon_\beta dx} \\
&+ \Omega_{\alpha\beta\sigma}^c(t', t) e^{-i \int_t^{t'} \epsilon_\beta dx}.
\end{aligned} \tag{4.38}$$

Las autoenergías introducidas en la Ec. (4.37) vienen dadas por:

$$\Sigma_{\beta\sigma}^t(\tau, t) = \Sigma_{\beta\beta}^0(\tau, t) + \Sigma_{\beta\beta\bar{\sigma}}^<(\tau, t) + \sum_{\gamma \neq \beta, \sigma'} \Sigma_{\gamma\sigma', \beta}^<(\tau, t) \tag{4.39}$$

$$\Sigma_{\beta\gamma\sigma}^t(\tau, t) = \Sigma_{\beta\gamma}^0(\tau, t) - \Sigma_{\beta\gamma\sigma}^<(\tau, t), \tag{4.40}$$

en donde,

$$\Sigma_{\beta\gamma}^0(\tau, t) = i\theta(\tau - t) \sum_{\mathbf{k}} V_{\beta\mathbf{k}}(t) V_{\mathbf{k}\gamma}(\tau) e^{i \int_t^\tau \epsilon_{\mathbf{k}} dx} \tag{4.41}$$

$$\Sigma_{\beta\gamma\sigma}^<(\tau, t) = i\theta(\tau - t) \sum_{\mathbf{k}} V_{\beta\mathbf{k}}(t) V_{\mathbf{k}\gamma}(\tau) \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle e^{i \int_t^\tau \epsilon_{\mathbf{k}} dx} \tag{4.42}$$

$$\Sigma_{\gamma\sigma, \beta}^<(\tau, t) = i\theta(\tau - t) \sum_{\mathbf{k}} V_{\gamma\mathbf{k}}(t) V_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle e^{i \int_t^\tau (\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_\beta - \epsilon_\gamma) dx}. \tag{4.43}$$

Estas autoenergías tienen carácter avanzado, dado por la función $\theta(\tau - t)$, y se encuentran relacionadas con las autoenergías retardadas introducidas en la Ec. (4.38) a través de las relaciones:

$$\Sigma_{\beta\sigma}^{t(r)}(\tau, t) = (\Sigma_{\beta\sigma}^t(t, \tau))^* \tag{4.44}$$

$$\Sigma_{\beta\gamma\sigma}^{t(r)}(\tau, t) = (\Sigma_{\gamma\beta\sigma}^t(t, \tau))^*. \tag{4.45}$$

Notar el cambio en el orden de los índices en la Ec. (4.45). El último término de la Ec. (4.37) corresponde a:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\alpha\beta\sigma}^c(t', t) &= i\theta(t' - t) (1 - \delta_{\alpha\beta}) \sum_{\mathbf{k}} V_{\beta\mathbf{k}}(t) \langle |\alpha_\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{(t')} e^{i \int_t^{t'} \epsilon_{\mathbf{k}} dx} & (4.46) \\
&\quad - i\theta(t' - t) \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}} V_{\beta\mathbf{k}}(t) \langle |\beta_{\bar{\sigma}}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\bar{\sigma}} \rangle_{(t')} e^{i \int_t^{t'} \epsilon_{\mathbf{k}} dx} \\
&\quad - i\theta(t' - t) \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}, \gamma \neq \beta, \sigma'} V_{\gamma\mathbf{k}}(t) \langle |\gamma_{\sigma'}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle_{(t')} e^{i \int_t^{t'} (\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\beta} - \epsilon_{\gamma}) dx}.
\end{aligned}$$

Las funciones Ω introducidas en la Ec. (4.38) guardan una relación directa con las autoenergías Σ ya descritas. En efecto, para una función genérica $h_{\mathbf{k}}(t, t')$ la relación general viene dada por:

$$\Sigma(t, t') = i\theta(t - t') \sum_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}}(t, t') \quad (4.47)$$

$$\Omega(t, t') = i \sum_{\mathbf{k}} (2 \langle n_{\mathbf{k}} \rangle - 1) h_{\mathbf{k}}(t, t'). \quad (4.48)$$

Esta relación es una consecuencia directa de la condición de borde (Ec. (4.20)). De esta manera, el resto de las cantidades de la Ec. (4.38) vienen dadas por:

$$\Omega_{\beta\sigma}^t(\tau, t) = \Omega_{\beta\beta, \sigma}^0(\tau, t) + \Omega_{\beta\bar{\beta}\bar{\sigma}, \sigma}^<(\tau, t) + \sum_{\gamma \neq \beta, \sigma'} \Omega_{\gamma\sigma', \beta, \sigma}^<(\tau, t) \quad (4.49)$$

$$\Omega_{\beta\gamma\sigma}^t(\tau, t) = \Omega_{\beta\gamma, \sigma}^0(\tau, t) - \Omega_{\beta\gamma\sigma, \sigma}^<(\tau, t) \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned}
\Omega_{\alpha\beta\sigma}^c(t', t) &= i(1 - \delta_{\alpha\beta}) \sum_{\mathbf{k}} (2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) V_{\beta\mathbf{k}}(t) \langle |\alpha_\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{(t')} e^{i \int_t^{t'} \epsilon_{\mathbf{k}} dx} & (4.51) \\
&\quad - i\delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}} (2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) V_{\beta\mathbf{k}}(t) \langle |\beta_{\bar{\sigma}}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\bar{\sigma}} \rangle_{(t')} e^{i \int_t^{t'} \epsilon_{\mathbf{k}} dx} \\
&\quad - i\delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}, \gamma \neq \beta, \sigma'} (2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) V_{\gamma\mathbf{k}}(t) \langle |\gamma_{\sigma'}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle_{(t')} e^{i \int_t^{t'} (\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\beta} - \epsilon_{\gamma}) dx},
\end{aligned}$$

donde,

$$\Omega_{\beta\gamma, \sigma}^0(\tau, t) = i \sum_{\mathbf{k}} (2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) V_{\beta\mathbf{k}}(t) V_{\mathbf{k}\gamma}(\tau) e^{i \int_t^\tau \epsilon_{\mathbf{k}} dx} \quad (4.52)$$

$$\Omega_{\beta\gamma\sigma', \sigma}^<(\tau, t) = i \sum_{\mathbf{k}} (2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) V_{\beta\mathbf{k}}(t) V_{\mathbf{k}\gamma}(\tau) \langle n_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle e^{i \int_t^\tau \epsilon_{\mathbf{k}} dx} \quad (4.53)$$

$$\Omega_{\gamma\sigma', \beta, \sigma}^<(\tau, t) = i \sum_{\mathbf{k}} (2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) V_{\gamma\mathbf{k}}(t) V_{\mathbf{k}\gamma}(\tau) \langle n_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle e^{i \int_t^\tau (\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\beta} - \epsilon_{\gamma}) dx}. \quad (4.54)$$

Los términos cruzados átomo-banda $\langle |\alpha_\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle (t)$ en las Ecs. (4.46) y (4.51), obtenidos a partir de la Ec. (4.19), están dados por:

$$\langle |\alpha_\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle (t) = \frac{1}{2} \sum_{\beta} \int_{t_0}^t d\tau V_{\mathbf{k}\beta}(\tau) \left((2 \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) g_{|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|}^{(0)\langle \beta_\sigma |}(\tau, t) - f_{|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|}^{(0)\langle \beta_\sigma |}(\tau, t) \right) e^{i \int_t^\tau (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_\beta) dx}. \quad (4.55)$$

Finalmente, las condiciones iniciales corresponden a:

$$g_{|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|}^{(0)\langle \beta_\sigma |}(t \rightarrow t', t') = i \left(\langle |\alpha_\sigma\rangle \langle \beta_\sigma | \rangle_{(t')} + \delta_{\alpha\beta} \langle |0\rangle \langle 0| \rangle_{(t')} \right) \quad (4.56)$$

$$f_{|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|}^{(0)\langle \alpha_\sigma |}(t_0, t') = (2n_{oc} - 1) g_{|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|}^{(0)\langle \alpha_\sigma |}(t_0, t'), \quad (4.57)$$

donde n_{oc} es 0 o 1 dependiendo de la ocupación inicial a t_0 :

$$n_{oc} = \begin{cases} 0 & \langle \hat{n}_{\alpha_\sigma} \rangle (t_0) = 0 \\ 1 & \langle \hat{n}_{\alpha_\sigma} \rangle (t_0) > 0 \end{cases}. \quad (4.58)$$

El esquema de cálculo requiere entonces integrar $g_{|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|}^{(0)\langle \beta_\sigma |}$ para cada t' fijo a partir de su condición inicial a $t = t'$, Ec. (4.56), hasta $t = t_0$. Luego, usando la relación (4.57), puede integrarse $f_{|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|}^{(0)\langle \beta_\sigma |}$ desde $t = t_0$ hasta $t = t'$. Las funciones calculadas de esta manera permiten computar la derivada de la ocupación, Ec. (4.27), que es integrada, avanzando de esta manera en t' . Una discusión de la implementación numérica se realiza en la Sec. 4.4.

4.2.2. Estática

El análisis del caso estacionario, que corresponde al sistema en equilibrio, permite un estudio más intuitivo del proceso de intercambio de carga. Este análisis resulta de utilidad para el entendimiento del caso dinámico, que es más complejo debido a las características propias del no equilibrio. En este caso, la función de interés a calcular es la densidad espectral de cada configuración atómica, dada por:

$$\rho_{\alpha_\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im}(G_{|\alpha_\sigma\rangle \langle 0|}^{(0)\langle \alpha_\sigma |}(\omega)). \quad (4.59)$$

De la densidad espectral se pueden obtener las ocupaciones medias de manera directa,

$$\langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{<}(\omega) \rho_{\alpha\sigma}(\omega), \quad (4.60)$$

donde $f_{<}(\omega)$ es la función de Fermi. La transformada de Fourier de la Ec. (4.37) da como resultado un sistema de ecuaciones algebraicas para determinar las funciones de Green de interés $G_{|\alpha\sigma\rangle\langle 0|}^{0|\langle\beta\sigma|}(\omega)$:

$$((\omega - \epsilon_{\beta} - i\eta) - \Sigma_{\beta\sigma}^t(\omega)) G_{|\alpha\sigma\rangle\langle 0|}^{0|\langle\beta\sigma|}(\omega) - \sum_{\gamma \neq \beta} \Sigma_{\beta\gamma\sigma}^t(\omega) G_{|\alpha\sigma\rangle\langle 0|}^{0|\langle\gamma\sigma|}(\omega) = (\langle |\alpha\sigma\rangle \langle \beta\sigma| \rangle + \delta_{\alpha\beta} \langle |0\rangle \langle 0| \rangle) + \Sigma_{\alpha\beta\sigma}^c(\omega), \quad (4.61)$$

siendo η un valor diferencial que se hace tender a 0 en la solución final. La expresión para la autoenergía $\Sigma_{\beta\sigma}^t(\omega)$ introducida en la Ec. (4.61) puede ser escrita como la suma de tres términos:

$$\Sigma_{\beta\sigma}^t(\omega) = \Sigma_{\beta\beta}^0(\omega) + \Sigma_{\beta\beta\bar{\sigma}}^<(\omega) + \sum_{\gamma \neq \beta, \sigma'} \Sigma_{\gamma\sigma',\beta}^<(\omega), \quad (4.62)$$

donde:

$$\Sigma_{\beta\gamma}^0(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\beta\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\gamma}}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta)} \quad (4.63)$$

$$\Sigma_{\beta\gamma\sigma}^<(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\beta\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\gamma} \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta)} \quad (4.64)$$

$$\Sigma_{\gamma\sigma,\beta}^<(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\gamma\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\gamma} \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\beta} + \epsilon_{\gamma} - i\eta)}. \quad (4.65)$$

En la expresión (4.62), $\Sigma_{\beta\beta}^0$ corresponde a la típica autoenergía para electrones no interactuantes, que para el caso (*sl*) es la única autoenergía involucrada. En este caso especial, la función de Green esta dada simplemente por:

$$G_{|\alpha\sigma\rangle\langle 0|}^{0|\langle\alpha\sigma|}(\omega) = \frac{1}{(\omega - \epsilon_{\alpha} - \Sigma_{\alpha\alpha}^0(\omega) - i\eta)}. \quad (4.66)$$

Solo los primeros dos términos de la Ec. (4.62) contribuyen a la autoenergía en la aproximación (*is*), mientras que los tres términos participan en el caso (*cs*). El término dado por la Ec. (4.65), presente sólo en la aproximación (*cs*), dá cuenta de la presencia de muchos orbitales interactuando con la banda. Al igual que en la situación dinámica,

en las aproximaciones (*is*) y (*cs*) los acoplamientos están divididos por $\sqrt{2}$ de manera de considerar la degeneración de espín.

Los términos no diagonales de la Ec. (4.61), $\Sigma_{\beta\gamma\sigma}^t(\omega)$, están dados por:

$$\Sigma_{\beta\gamma\sigma}^t(\omega) = \Sigma_{\beta\gamma}^0(\omega) - \Sigma_{\beta\gamma\sigma}^<(\omega). \quad (4.67)$$

Finalmente, el último término del miembro derecho en la Ec. (4.61), $\Sigma_{\alpha\beta\sigma}^c(\omega)$, es:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\alpha\beta\sigma}^c(\omega) &= i(1 - \delta_{\alpha\beta}) \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\beta\mathbf{k}} \langle |\alpha_\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta)} \\ &\quad - i\delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\beta\mathbf{k}} \langle |\beta_{\bar{\sigma}}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta)} \\ &\quad - i\delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma \neq \beta, \mathbf{k}, \sigma'} \frac{V_{\gamma\mathbf{k}} \langle |\gamma_{\sigma'}\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_\beta + \epsilon_\gamma - i\eta)}. \end{aligned} \quad (4.68)$$

En esta expresión, los términos $\langle |\alpha_\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$ están dados por:

$$\langle |\alpha_\sigma\rangle \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f_{<}(\omega) \rho_{\alpha\mathbf{k}\sigma}^c(\omega), \quad (4.69)$$

donde:

$$\rho_{\alpha\mathbf{k}\sigma}^c(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\sum_{\beta} \frac{V_{\mathbf{k}\beta} G_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma|}(\omega)}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta)} \right). \quad (4.70)$$

Los tres términos de la Ec. (4.68) están involucrados en la aproximación (*cs*), mientras que solo el segundo término participa en el caso (*is*).

La Ec. (4.61) puede ser escrita como un sistema matricial de la forma

$$\mathbb{E}_\sigma(\omega) \cdot \mathbb{G}_\sigma(\omega) = -\mathbb{B}_\sigma(\omega), \quad (4.71)$$

donde las componentes de las matrices vienen dadas por:

$$(\mathbb{G}_\sigma)_{\alpha\beta} = G_{|\beta_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\alpha_\sigma|} \quad (4.72)$$

$$(\mathbb{E}_\sigma)_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} (\Sigma_{\alpha\sigma}^t - (\omega - \epsilon_\alpha - i\eta)) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) \Sigma_{\alpha\beta\sigma}^t \quad (4.73)$$

$$(\mathbb{B}_\sigma)_{\alpha\beta} = (\langle |\alpha_\sigma\rangle \langle \beta_\sigma| \rangle + \delta_{\alpha\beta} \langle |0\rangle \langle 0| \rangle) + \Sigma_{\alpha\beta\sigma}^c. \quad (4.74)$$

Este sistema de ecuaciones debe ser resuelto de manera autoconsistente.

4.3. Cálculo de los parámetros del Hamiltoniano

En la sección anterior se desarrollaron las ecuaciones para resolver el Hamiltoniano de Anderson en la aproximación de U-infinito para el caso de muchos orbitales atómicos en las situaciones de estática y dinámica. Ambos desarrollos requieren el cálculo de los términos de hibridización $V_{\alpha\mathbf{k}}$. Usando el modelo de enlace de a pares discutido en la Sec. 3.1.6, basado en la expansión de los estados de banda \mathbf{k} en orbitales atómicos centrados en los átomos del sólido, estos términos pueden escribirse como:

$$V_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = \sum_{i,r} c_{ir}^{\mathbf{k}} V_{\alpha ir}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_r). \quad (4.75)$$

En la expresión anterior, $V_{\alpha ir}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_r)$ son los términos de acople entre los estados i del átomo en la posición \mathbf{R}_r en el sólido y los orbitales etiquetados con α del proyectil en la posición \mathbf{R} (el sistema de coordenadas está centrado en el átomo dispersor con el eje z perpendicular a la superficie).

Los coeficientes $c_{ir}^{\mathbf{k}}$ en la Ec. (4.75) están relacionados con la matriz densidad del sólido,

$$\rho_{ijrs}(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} (c_{ir}^{\mathbf{k}})^* c_{js}^{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (4.76)$$

De esta forma, las integrales en el espacio \mathbf{k} que aparecen en las expresiones de la sección anterior son reemplazadas por integrales en energía al considerar la expansión LCAO de los parámetros de acoplamiento, Eq. (4.75). En consecuencia, para una función $h(\epsilon_{\mathbf{k}}, \dots)$ cualquiera se cumple que

$$\sum_{\mathbf{k}} V_{\alpha\mathbf{k}}(t) V_{\mathbf{k}\beta}(\tau) h(\epsilon_{\mathbf{k}}, \dots) = \sum_{i,j,r,s} V_{\alpha ir}(t) (V_{\beta js}(\tau))^* \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{ijrs}(\epsilon) h(\epsilon, \dots) d\epsilon. \quad (4.77)$$

Por otro lado, los niveles de energía de un electrón, ϵ_{α} , se calculan como la suma de una contribución de corto rango, dada por el modelo de enlace de a pares (Sec. 3.1.6), y una contribución de largo alcance dada por un potencial imagen de la forma [20]

$$V_{im} = \begin{cases} \theta_{im} \frac{1}{4(z-z_{im})} & z > z_c \\ \theta_{im} \frac{1}{4(z_c-z_{im})} & z \leq z_c \end{cases}. \quad (4.78)$$

En esta expresión, z corresponde a la distancia normal entre el ion y la superficie, z_{im} es la posición del plano imagen y z_c es una distancia de corte que permite empalmar las contribuciones de corto y largo alcance. La contribución es positiva ($\theta_{im} = +1$) si el nivel es el de ionización y negativa ($\theta_{im} = -1$) si es el de afinidad.

4.4. Implementación numérica

El Grupo de Superficies del IFIS-LITORAL contaba con códigos de cálculo para los casos *spinless* y U-infinito con un orbital tipo s, correspondiente al caso de *estados independientes* en este trabajo. Los códigos, en lenguaje FORTRAN77, estaban desarrollados para las situaciones estática y dinámica.

Utilizando como base los códigos existentes, en el presente trabajo se implementó en lenguaje FORTRAN90 un código unificado para resolver las situaciones estática y dinámica en las tres aproximaciones descriptas. En particular, se implementó la aproximación (*cs*) para una cantidad arbitraria de orbitales. El código contiene 5 objetos básicos, que son:

- sólido
- proyectil
- interacción
- opciones
- solución

Cada objeto contiene la información relacionada a lo que su nombre indica. El programa recibe todos los parámetros necesarios mediante un archivo de entrada unificado para todas las aproximaciones, y carga los datos en los objetos correspondientes. Esto permite que sea modular y admita la implementación de nuevas aproximaciones dentro del mismo programa. Además, el código fue implementado contemplando la paralelización del problema utilizando *openmp*. En la situación dinámica, las derivadas dadas por las Ecs. (4.37) y (4.38) son calculadas en paralelo para cada índice α .

Una descripción detallada de los métodos numéricos que pueden utilizarse para resolver un sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas como las obtenidas

(Ecs. (4.37) y (4.38)) es presentado en la Ref. [50]. Aquí se describen los pasos más importantes.

A partir de la ocupación a un tiempo t' , se utiliza la misma para calcular la condición inicial de $g_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle\langle 0|}$ (Ec. (4.56)). Manteniendo t' fijo, se calcula la derivada de esta función, Ec. (4.37), integrandola en el primer argumento t con un esquema de punto medio.

Las integrales en tiempo y energía que requieren las autoenergías son calculadas con el método del trapecio. El resultado de la integración temporal es guardado para utilizarlo en el próximo punto t' discretizado (ver Ref. [50]).

El valor de $g_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle\langle 0|}(t_0, t')$ es utilizado para calcular la condición inicial para $f_{|\alpha_\sigma\rangle\langle 0|}^{|\beta_\sigma\rangle\langle 0|}$, Ec. (4.57). Los mismos métodos numéricos se usan para integrar la Ec. (4.38), desde t_0 hasta t' . Las funciones obtenidas se utilizan luego en la Ec. (4.27) para calcular la ocupación en el siguiente punto t' discretizado, integrando mediante el método de Euler.

Para la situación estática se plantea el sistema dado por la Ec. (4.71), y se resuelve de manera autoconsistente.

Capítulo 5

Sistema Ga/Au

“-How do I remember? I just look at my hand, and there’s five fingers, and that’s about the value of pi.”

— Zach Weinersmith - SMBC

El objetivo principal del presente trabajo es el estudio de los procesos de transferencia de carga en el sistema Ga/Au. En el presente capítulo se presentan las características de este sistema y se aplican los resultados del desarrollo teórico realizado en el capítulo 4 para su estudio.

5.1. Generalidades del sistema

El Ga neutro posee la configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$, con un único electrón de valencia en un orbital tipo p. La energía de su nivel de ionización es $-5,99$ eV, mientras que la de su nivel de afinidad corresponde a $-0,31$ eV (anión estable). Lejos de la superficie, los tres orbitales p son degenerados en energía.

La configuración electrónica del Au es $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$. Es un metal noble cuya estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (*fcc*). La función trabajo del Au policristalino es 5,1 eV.

Considerando la cercanía del nivel de ionización del Ga al nivel de Fermi del Au, se concluye que el proceso resonante, presentado en la Sec. 2.1.3, constituye el principal mecanismo de neutralización. Este hecho es discutido más profundamente en la Sec. 5.2.

En la Fig. 5.1 se presenta un esquema del sistema de estudio. Si se considera un movimiento del ion perpendicular a la superficie, hipótesis que será validada a continuación, se observa que la geometría del sistema implica que las direcciones x e y son equivalentes. Cuando el proyectil se aproxima a la superficie, la degeneración de los orbitales p se rompe en dos orbitales degenerados paralelos a la superficie, p_x y p_y , y

el orbital p_z , normal a la superficie. Por este motivo, cuando se presenten resultados para el orbital p_x , está implícito que los resultados para el orbital p_y son equivalentes.

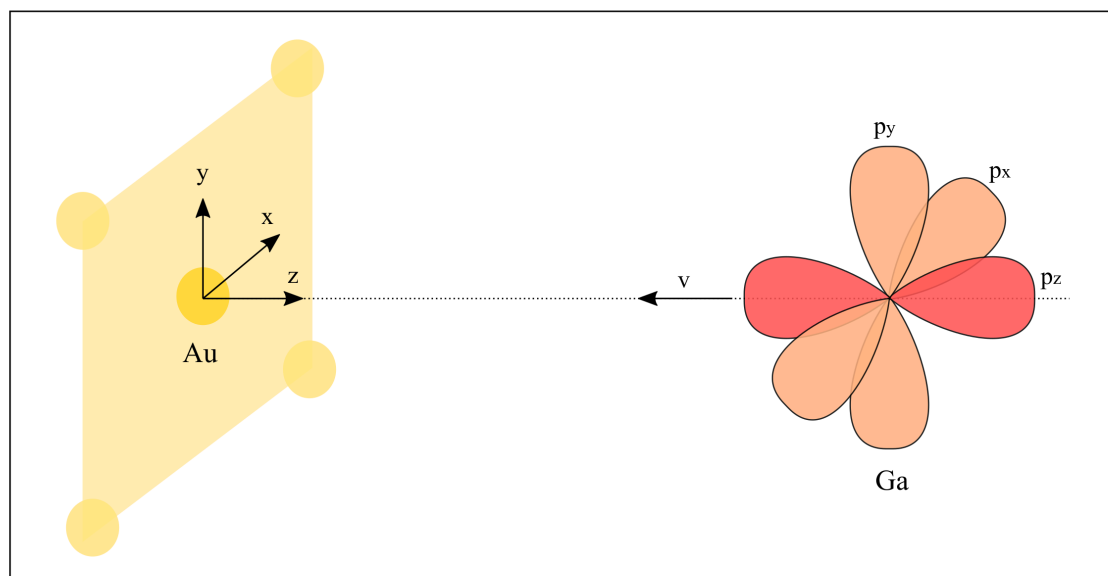


Figura 5.1: Sistema Ga/Au.

La condición de movimiento normal a la superficie se basa en las condiciones experimentales [1]: el ángulo de *scattering* es 135° y los iones Ga^+ llegan a la superficie a 45° y salen a 90° , respecto al plano de la superficie. Esta geometría permite considerar para el cálculo trayectorias de entrada y salida perpendiculares a la superficie, con velocidades de entrada y salida iguales a la componente normal de la velocidad experimental. La condición experimental de gran ángulo de *scattering* permite además considerar que el solapamiento de orbitales ocurre sólo con el átomo dispersor, ubicado en $\mathbf{R}_r = (0, 0, 0)$, dado que los acoplamientos con los átomos vecinos al dispersor son notablemente más pequeños.

Para los cálculos del proceso dinámico, se utiliza la energía de los iones en el experimento [1], 2 keV. Para calcular la velocidad de salida del ion se utiliza el factor de pérdida de energía por la colisión elástica con un ángulo de dispersión de 135° , correspondiente a 0,28. Debido a la baja velocidad del proyectil, la carga se definirá en la trayectoria de salida, lejos de la superficie y sin guardar memoria de la trayectoria de entrada [3, 24–26]. Por lo tanto, no se esperan efectos de velocidad paralela en este caso.

En el proceso de *scattering* el punto de retorno considerado es 5 u.a.. La elección se basa en la distancia de máximo acercamiento [9–11], calculada como la suma de los radios atómicos del Ga (2,45 u.a.) y Au (2,55 u.a.) [55]. Esta elección se fundamenta en la baja velocidad del proyectil y, si bien puntos de retorno mayores podrían ser justificados usando diferentes definiciones para el radio atómico (radio covalente, de

Van der Waals), los cálculos de la fracción de neutros dependen levemente de la elección de la distancia de máximo acercamiento para mayores puntos de retorno en un rango razonable (1 u.a.).

5.2. Espacio de configuraciones

Como se discutió en la Sec. 3.1.5, el primer paso para la formulación de un Hamiltoniano iónico es la determinación del subespacio de configuraciones a considerar. Dado que el Ga tiene 1 electrón de valencia, podrían considerarse en principio configuraciones con 0, 1 o 2 electrones. Las mismas se presentan en la Tab. 5.1. De este conjunto de configuraciones debe seleccionarse un subespacio adecuado.

0 e	1 e		2 e	
0	$P_{\alpha\sigma}$	$P_{\alpha\sigma}P_{\beta\sigma}$	$P_{\alpha\sigma}P_{\beta\bar{\sigma}}$	$P_{\alpha\sigma}P_{\alpha\bar{\sigma}}$
	$ \uparrow 0 0\rangle \downarrow 0 0\rangle$	$ \uparrow \uparrow 0\rangle \downarrow \downarrow 0\rangle$	$ \uparrow \downarrow 0\rangle \downarrow \uparrow 0\rangle$	$ \uparrow\downarrow 0 0\rangle$
$ 0 0 0\rangle$	$ 0 \uparrow 0\rangle 0 \downarrow 0\rangle$	$ 0 \uparrow \uparrow\rangle 0 \downarrow \downarrow\rangle$	$ 0 \uparrow \downarrow\rangle 0 \downarrow \uparrow\rangle$	$ 0 \uparrow\downarrow 0\rangle$
	$ 0 0 \uparrow\rangle 0 0 \downarrow\rangle$	$ \uparrow 0 \uparrow\rangle \downarrow 0 \downarrow\rangle$	$ \uparrow 0 \downarrow\rangle \downarrow 0 \uparrow\rangle$	$ 0 0 \uparrow\downarrow\rangle$
0	ϵ_α	$\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta + J_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}^x$	$\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta + J_{\alpha\beta}$	$2\epsilon_\alpha + U_\alpha$

Tabla 5.1: Configuraciones con 0, 1 y 2 electrones en un orbital p. Se indica un electrón con espín $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ocupando la primera, segunda o tercera posición si se encuentra en el orbital p_x , p_y o p_z , respectivamente. Se muestra también la energía total de cada grupo de configuraciones según el Hamiltoniano (3.75).

Las configuraciones del proyectil a ser consideradas en el proceso de transferencia de carga pueden ser determinadas a partir de la posición de sus niveles de un electrón respecto al nivel de Fermi de la superficie (E_F). Para el ion Ga^+ , la neutralización a Ga^0 involucra el nivel de ionización, mientras que en la formación del ion Ga^- desde el átomo neutro Ga^0 , el nivel activo es el de afinidad.

En la Fig. 5.2 se muestran los niveles asociados a la neutralización a Ga^0 , y a la captura del segundo electrón desde la configuración neutra. Los niveles corresponden a las diferencias entre las energías totales de las configuraciones mostradas en la Tab. 5.1. Las reglas de Hund se manifiestan dando los niveles de menor energía para el segundo electrón en la transición de $\text{Ga}^0(4p^1)$ a $\text{Ga}^-(4p^2)$.

A una distancia infinita los niveles de energía corresponden a los niveles de ionización y afinidad, este límite se muestra en la parte derecha de la Fig. 5.2. Como se ha discutido en la sección anterior, cerca de la superficie la degeneración de los orbitales p se rompe debido a la interacción con el Au, siguiendo la simetría del sistema.

La contribución de corto rango a los niveles de energía mostrados en la Fig. 5.2 fue calculada usando el modelo de enlace de pares discutido en la Sec. 3.1.6. Los

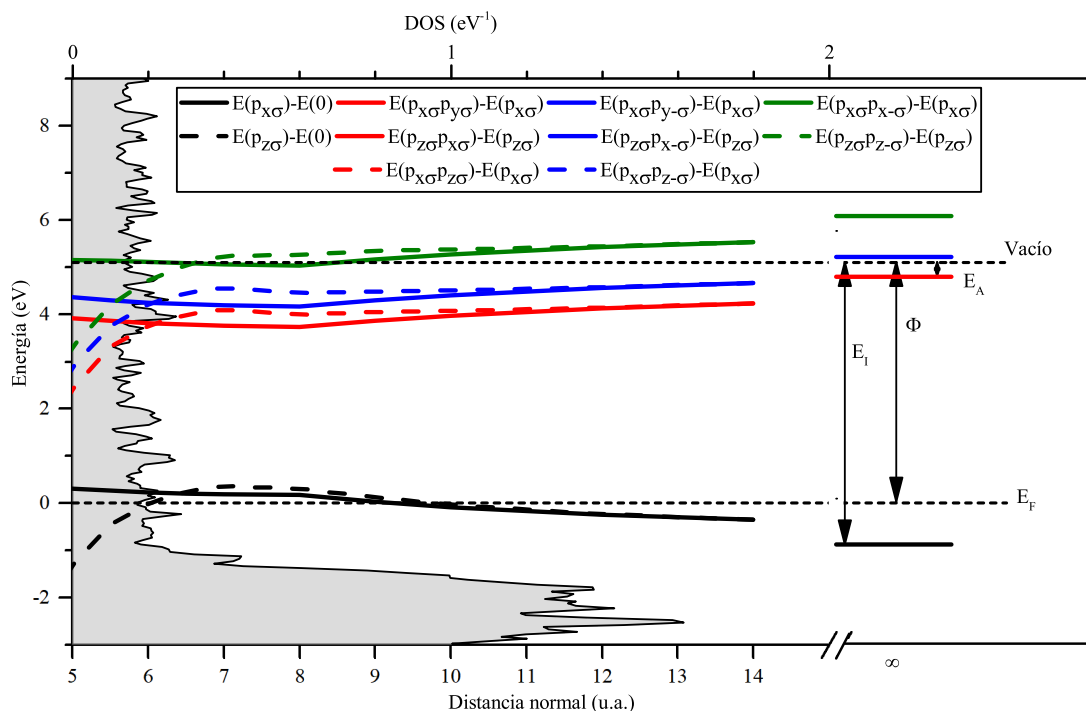


Figura 5.2: Niveles de energía de un electrón definidos como la diferencia de energía total entre las configuraciones de la Tab. 5.1. La energía de Fermi es tomada como cero. La energía de ionización, E_I , la energía de afinidad, E_A , y la función trabajo del Au, Φ , son indicadas en el lado derecho. Se muestra también la DOS total del Au(100) (área sombreada).

corrimientos en energía son debidos al solapamiento de orbitales y a la interacción electrostática, y son calculados sin permitir transferencia de carga entre el átomo y la superficie [49]. La interacción es apreciable a distancias relativamente alejadas de la superficie (7 u.a.) debido a la extensión de los orbitales atómicos. Como es típico para superficies metálicas, las contribuciones de largo alcance son introducidas por medio de un potencial imagen clásico. En particular, se incluyó un potencial imagen que empalma con las interacciones de corto alcance a una distancia ion-superficie de 8 u.a., con el plano imagen posicionado a 1,6 u.a. de la superficie [11]. Los estados atómicos del Ga y el Au son descritos por medio de la base gaussiana de Huzinaga [28, 29], y el código *Gaussian98* [56] es usado para calcular las integrales de uno y dos electrones requeridas por el modelo de enlace de a pares [49].

En la Fig. 5.2 se pone de manifiesto la gran diferencia de energía entre los niveles correspondientes al segundo electrón (esto es, la fluctuación de Ga^0 a Ga^-) y el nivel de Fermi. Por este motivo, no es de esperar que este canal de carga contribuya de manera apreciable en el proceso de transferencia electrónica. Por lo tanto, se puede considerar que el proceso más probable es la fluctuación de carga $\text{Ga}^+ \leftrightarrow \text{Ga}^0$, siendo la aproximación de U-infinito desarrollada en el Cap. 4 adecuada para la descripción de este sistema. De este análisis es posible inferir que las configuraciones más probables para el sistema Ga/Au son:

- $|0\rangle$: cero electrones en la capa 4p, es decir Ga^+ , y
- $|\alpha_\sigma\rangle$: un electrón en el orbital p_α ($\alpha = x, y, z$) con espín $\sigma = \uparrow$ o \downarrow , es decir el estado fundamental del átomo neutro Ga^0 .

5.3. Anchos y corrimientos

En una situación de equilibrio un nivel que se encuentre bien definido por encima o por debajo del nivel de Fermi (considerando su incerteza en energía) estará vacío u ocupado, respectivamente. Con este argumento puede obtenerse una noción intuitiva del estado de carga de un átomo frente a una superficie mediante el corrimiento y el ensanchamiento de sus niveles de un electrón. El corrimiento y el ensanchamiento están dados por la parte real (corrimiento) e imaginaria (ensanchamiento) de la autoenergía presentada en la Sec. 4.2.2 evaluada en la energía del nivel ϵ_β ,

$$\Sigma_{\beta\sigma}^t(\omega) = \Sigma_{\beta\beta}^0(\omega) + \Sigma_{\beta\beta\sigma}^<(\omega) + \sum_{\gamma \neq \beta, \sigma'} \Sigma_{\gamma\sigma',\beta}^<(\omega) \quad (5.1)$$

$$\Sigma_{\beta\gamma}^0(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\beta\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\gamma}}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta)} \quad (5.2)$$

$$\Sigma_{\beta\gamma\sigma}^<(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\beta\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\gamma} \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta)} \quad (5.3)$$

$$\Sigma_{\gamma\sigma,\beta}^<(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\gamma\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\gamma} \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_\beta + \epsilon_\gamma - i\eta)}. \quad (5.4)$$

Los parámetros clave para el cálculo de las autoenergías son, además de las energías de los niveles de un electrón ϵ_α , los términos de hibridización átomo-banda $V_{\alpha\mathbf{k}}$. Al igual que los niveles de energía, los términos $V_{\alpha\mathbf{k}}$ son calculados mediante el modelo de enlace de a pares. Como se discute en la Sec. 3.1.6, estos términos se construyen a partir de los términos de acople átomo-átomo, $V_{\alpha i}$, y la matriz densidad del sólido, ρ_{ij} . Los términos $V_{\alpha\mathbf{k}}$ intervienen en expresiones como las siguientes:

$$\sum_{\mathbf{k}} V_{\alpha\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\beta} h(\epsilon_{\mathbf{k}}, \dots) = \sum_{i,j} V_{\alpha i} V_{j\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{ij}(\epsilon) h(\epsilon, \dots) d\epsilon. \quad (5.5)$$

En la Ec. (5.5) se han omitido los índices de sitio debido a que se considera solamente el átomo de Au dispersor ubicado en $\mathbf{R}_r = (0, 0, 0)$, según lo discutido en la Sec. 5.1. La matriz densidad del Au usada en este trabajo, correspondiente a una superficie (100), fue calculada con el código Fireball [42, 43].

Dada la geometría del sistema, el orbital p_z del Ga se acopla con los orbitales s,

p_z y d_{z^2} del Au; mientras que el orbital p_x (p_y) del Ga se acopla con los p_x y d_{xz} (p_y y d_{yz}) del Au. Los valores de $V_{\alpha i}$ en función de la distancia normal a la superficie se muestran en la Fig. 5.3, junto con las componentes de la DOS correspondientes a los estados activos del Au. Notar que el orbital p_z del Ga se acopla con tres estados del Au, mientras que el p_x (p_y) lo hace solo con dos y en menor magnitud. Por este motivo, es de esperar que el nivel ϵ_z se vea más afectado que el ϵ_x (ϵ_y) y que la transferencia de carga al orbital p_z sea la más importante.

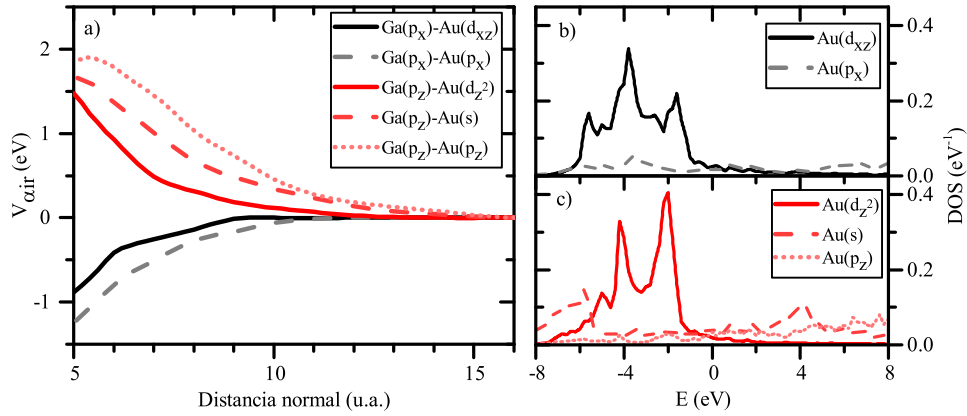


Figura 5.3: a) Términos de acople átomo-átomo en función de la distancia normal a la superficie. b) y c) DOS parciales correspondientes a los estados activos del Au.

Es interesante escribir explícitamente las expresiones para los anchos de los niveles, de manera de discutir las contribuciones de cada término de la Ec. (5.1). Reemplazando la expansión (5.5) en las expresiones (5.1)-(5.4), utilizando la relación ¹

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{h(x)}{x - x_0 - i\eta} dx = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{h(x)}{x - x_0} dx + i\pi h(x_0) \quad (5.6)$$

y tomando la parte imaginaria, los anchos Γ de los niveles ϵ_β pueden expresarse como:

$$\Gamma_{\beta\sigma}^t(\epsilon_\beta) = \Gamma_{\beta\beta}^0(\epsilon_\beta) + \Gamma_{\beta\beta\bar{\sigma}}^<(\epsilon_\beta) + \sum_{\gamma \neq \beta, \sigma'} \Gamma_{\gamma\sigma', \beta}^<(\epsilon_\beta), \quad (5.7)$$

donde:

¹En esta expresión, P representa la parte principal. La función $h(x)$ debe cumplir dos condiciones no demasiado restrictivas: ser analítica en el semiplano inferior o superior (si se utiliza $-$ o $+$ $i\eta$, respectivamente) y tender suficientemente rápido a cero en infinito de manera de poder cerrar el contorno semicircular.

$$\Gamma_{\beta\beta}^0(\epsilon_\beta) = \pi \sum_{i,j} \rho_{ij}(\epsilon_\beta) V_{\beta i} V_{j\beta} \quad (5.8)$$

$$\Gamma_{\beta\beta\sigma}^<(\epsilon_\beta) = \pi f_{<}(\epsilon_\beta) \sum_{i,j} \rho_{ij}(\epsilon_\beta) V_{\beta i} V_{j\beta} \quad (5.9)$$

$$\Gamma_{\gamma\sigma,\beta}^<(\epsilon_\beta) = \pi f_{<}(\epsilon_\gamma) \sum_{i,j} \rho_{ij}(\epsilon_\gamma) V_{\gamma i} V_{j\gamma}. \quad (5.10)$$

A partir de lo discutido en la Sec. 4.2.2, puede verse que solo el primer término de la Ec. (5.7) se encuentra presente en la aproximación *spinless* (*sl*), los dos primeros en el caso (*is*) y los tres términos contribuyen al ancho total para el de orbitales correlacionados (*cs*). Estrictamente a $T = 0$ K, la contribución $\Gamma_{\beta\beta\sigma}^<(\epsilon_\beta)$ entra en juego sólo cuando ϵ_β está por debajo de E_F . Por lo tanto, si los niveles se encuentran por encima de E_F , el ancho en el caso (*is*) será la mitad del correspondiente al (*sl*), debido a la renormalización del *hopping* por espín en el caso (*is*). De otra forma, ambas aproximaciones, (*sl*) y (*is*), reproducen el mismo ancho de nivel. Este análisis sigue siendo válido en el rango de temperaturas de interés en este trabajo (hasta 900 K). Notar que la temperatura no influye en el ensanchamiento en la aproximación (*sl*), mientras que sí lo hace en las restantes aproximaciones, a través de la función de Fermi.

En la Fig. 5.4 se muestran los niveles de energía de un electrón para cada aproximación, asumiendo los anchos dados por la Ec. (5.7) como la incerteza en la energía de los niveles y para una temperatura del sustrato de 300 K. Se observa que para las aproximaciones (*sl*) e (*is*) ϵ_x permanece cerca de E_F y es ligeramente ensanchado. El ancho del nivel ϵ_z es mayor debido al mayor acoplamiento del orbital p_z con los orbitales del átomo dispersor. Para la aproximación (*cs*), el último término de la Ec. (5.7) ($\Gamma_{\gamma\sigma,\beta}^<(\epsilon_\beta)$) contribuye al ancho total cuando el resto de los niveles (con índice $\gamma \neq \beta$) se encuentran por debajo de E_F . Esto produce un ensanchamiento del nivel ϵ_x cuando ϵ_z se encuentra por debajo de E_F , como puede verse en la Fig. 5.4c. El nivel ϵ_z no es afectado por la presencia de los otros orbitales, debido a que ϵ_x (ϵ_y) se encuentra por encima del nivel de Fermi a distancias donde los acoplamientos entre los orbitales p_x (p_y) del átomo de Ga y los del átomo de Au de la superficie son apreciables.

Así como la parte imaginaria de la autoenergía de la Ec. (5.1) evaluada en la energía del nivel da una estimación del ensanchamiento del nivel, la parte real es una estimación de su corrimiento. A partir de la Ec. (5.6), el corrimiento Λ puede expresarse en términos del ensanchamiento Γ como:

$$\Lambda_{\beta\sigma}^t(\epsilon_\beta) = \Lambda_{\beta\beta}^0(\epsilon_\beta) + \Lambda_{\beta\beta\sigma}^<(\epsilon_\beta) + \sum_{\gamma \neq \beta, \sigma'} \Lambda_{\gamma\sigma',\beta}^<(\epsilon_\beta), \quad (5.11)$$

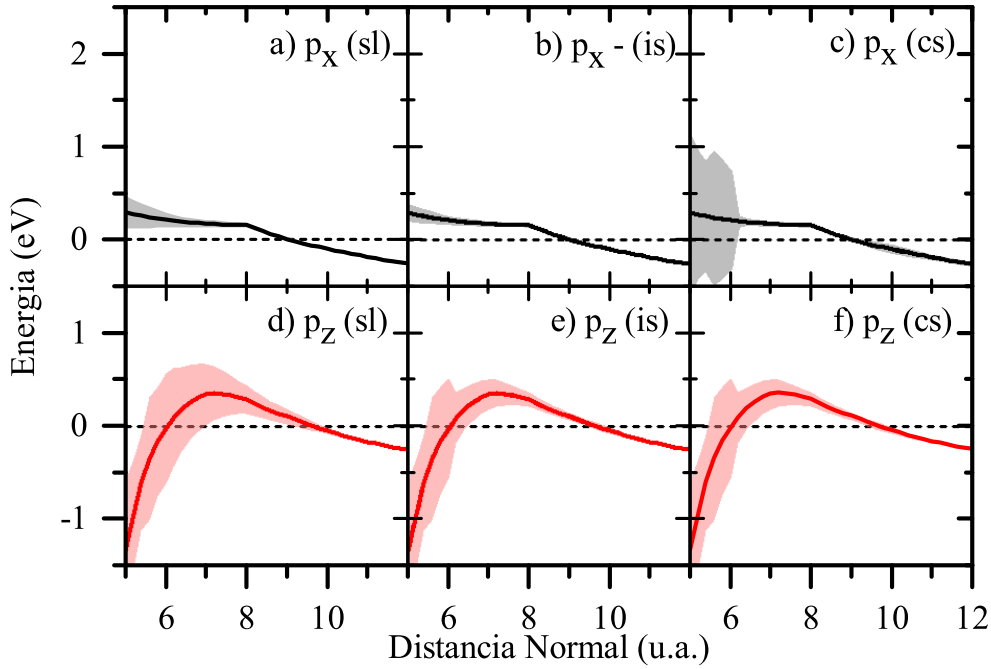


Figura 5.4: Niveles de energía del Ga con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación.

donde:

$$\Lambda_{\beta\beta}^0(\epsilon_\beta) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_{\beta\beta}^0(\omega)}{\epsilon_\beta - \omega} d\omega \quad (5.12)$$

$$\Lambda_{\beta\beta\sigma}^<(\epsilon_\beta) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_{\beta\beta\sigma}^<(\omega)}{\epsilon_\beta - \omega} d\omega \quad (5.13)$$

$$\Lambda_{\gamma\sigma,\beta}^<(\epsilon_\beta) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_{\gamma\sigma,\beta}^<(\omega)}{\epsilon_\gamma - \omega} d\omega. \quad (5.14)$$

Los corrimientos de los niveles se muestran en la Fig. 5.5, junto con los ensanchamientos recalculados en la nueva energía del nivel. Se observa que para el nivel ϵ_z el corrimiento es similar en todos los casos, en concordancia con la similitud en los ensanchamientos. Por el contrario, el nivel ϵ_x sufre un corrimiento mucho mayor para el caso (cs), debido a la contribución del orbital p_z dada a través de $\Sigma_{z\sigma,x}^<(\epsilon_x)$. Notar la contribución al ensanchamiento del nivel ϵ_x cuando el nivel ϵ_z se halla por debajo del nivel de Fermi, ampliada en el *inset* de la Fig. 5.5c.

Analizando la Fig. 5.5, se espera una probabilidad de ocupación similar para la configuración $|x_\sigma\rangle$ ($|y_\sigma\rangle$) en los casos (sl) e (is). Por otro lado, es de esperar una probabilidad de ocupación $\langle \hat{n}_{x_\sigma} \rangle$ ($\langle \hat{n}_{y_\sigma} \rangle$) muy pequeña para el cálculo (cs). De la Fig. 5.5 se infiere también que despreciar la correlación electrónica (aproximación (sl)) lleva a una ocupación $\langle \hat{n}_{z_\sigma} \rangle$ mayor que la dada por las aproximaciones (is) y (cs), para las

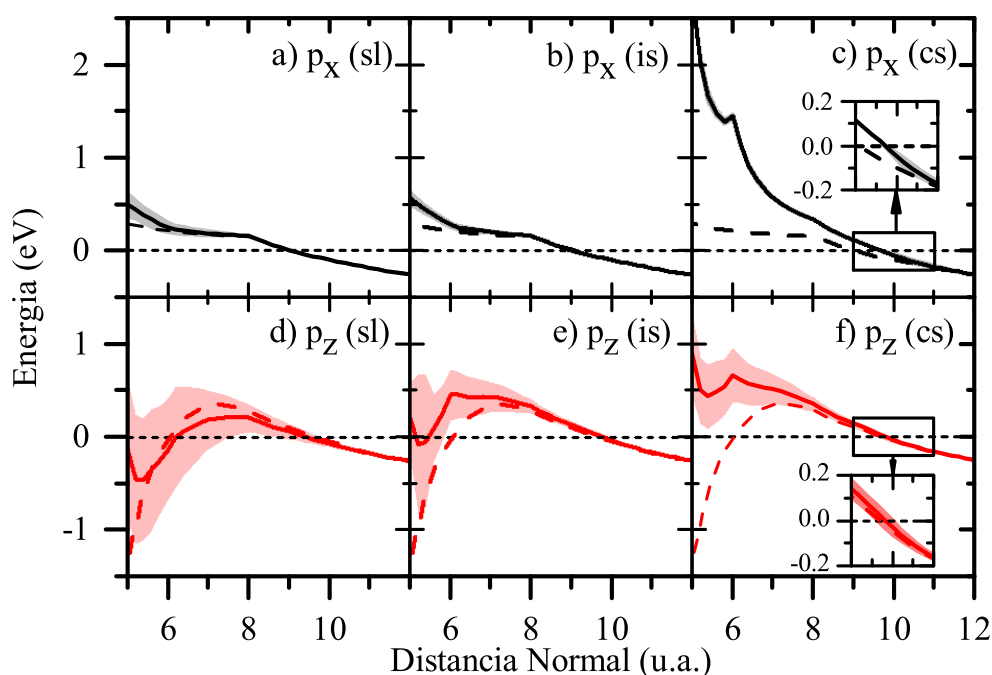


Figura 5.5: Niveles de energía corridos del Ga (línea llena) con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación. Los niveles originales se muestran en línea de trazos.

que una probabilidad de ocupación similar es esperada. En las siguientes secciones se comprobará que la evolución de las probabilidades de ocupación a lo largo de la trayectoria en las situaciones de estática y dinámica son acordes a este primer análisis.

5.4. Evolución de la probabilidad de ocupación del ion a lo largo de la trayectoria

En la Sec. 4.2 se ha desarrollado la resolución del problema de transferencia de carga en la aproximación de U-infinito para las situaciones de estática y dinámica. En esta sección se presentan los resultados para el sistema Ga/Au, para una temperatura del sustrato de 300 K.

5.4.1. Situación estática

En la situación estática el parámetro de interés a calcular es la densidad espectral, $\rho_{\alpha\sigma}(\omega)$. Como se ha discutido en la sección 4.2.2, la misma se calcula a partir de las autoenergías y mediante un método autoconsistente.

En las Figs. 5.6 y 5.7 se muestran las densidades espectrales en el caso (sl) a distintas distancias para las configuraciones $|x\rangle$ y $|z\rangle$, respectivamente. Las mismas son comparadas con los niveles corridos y ensanchados mostrados en la Fig. 5.5. Así mismo,

se muestra la ocupación media del átomo, dada por

$$\langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{<}(\omega) \rho_{\alpha\sigma}(\omega). \quad (5.15)$$

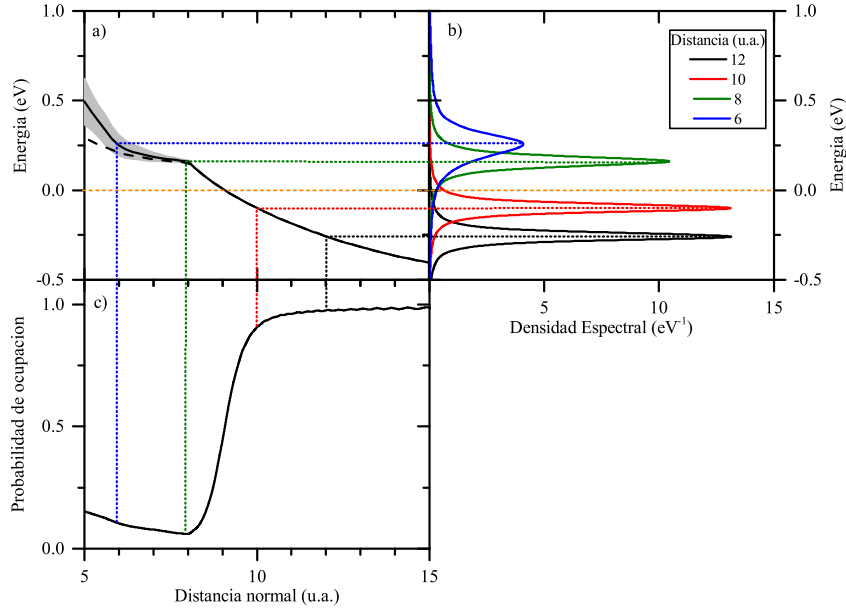


Figura 5.6: a) Densidad espectral para la configuración $|x\rangle$ en el caso (sl) , comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) La integral de la densidad espectral por la función de Fermi da la ocupación de equilibrio del nivel.

Se observa que las densidades espectrales están centradas en el nivel de energía corrido y que el ancho de los picos guarda relación con el ensanchamiento del nivel. Lejos de la superficie el nivel se encuentra bien definido con su ancho por debajo del nivel de Fermi, por lo que la ocupación es 1, consistente con la única configuración seleccionada.

La ocupación $\langle \hat{n}_x \rangle$ (Fig. 5.6) cae abruptamente cuando el nivel de energía cruza el nivel de Fermi, sin embargo, el ensanchamiento no nulo del nivel admite una ocupación mayor que cero.

Para la configuración $|z\rangle$, Fig. 5.7, la probabilidad de ocupación en función de la distancia responde al comportamiento del nivel de energía respecto al nivel de Fermi: la ocupación disminuye cuando el nivel ϵ_z queda por encima de E_F .

En las Figs. 5.8-5.11 se presentan los resultados para las restantes aproximaciones, (is) y (cs) . En ambos casos se presentan los resultados sumados en espín para facilitar la comparación con el caso (sl) .

Para la aproximación (is) (Figs. 5.8 y 5.9), se observa un comportamiento cualitativamente similar al obtenido para el caso anterior. Sin embargo, en este caso comienzan

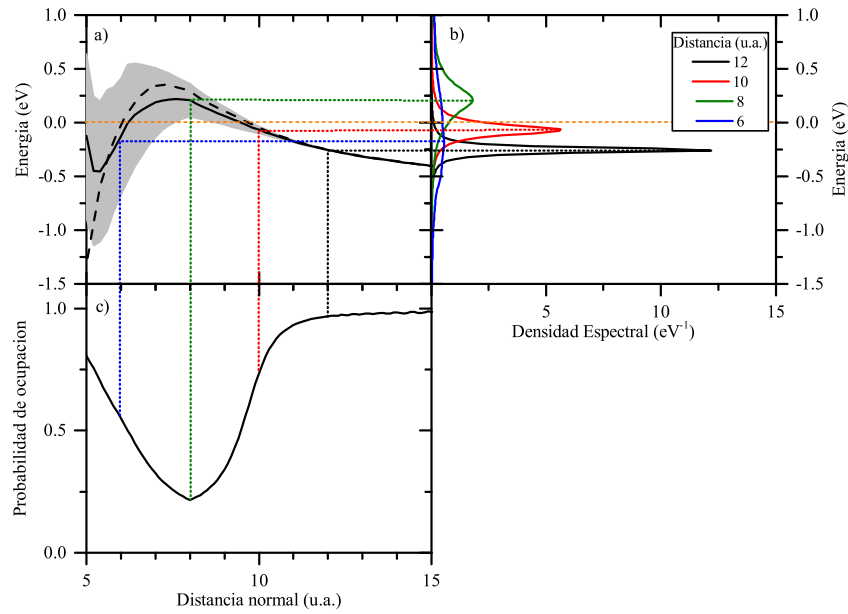


Figura 5.7: Idem a Fig. 5.6 para la configuración $|z\rangle$. a) Densidad espectral en el caso (sl), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

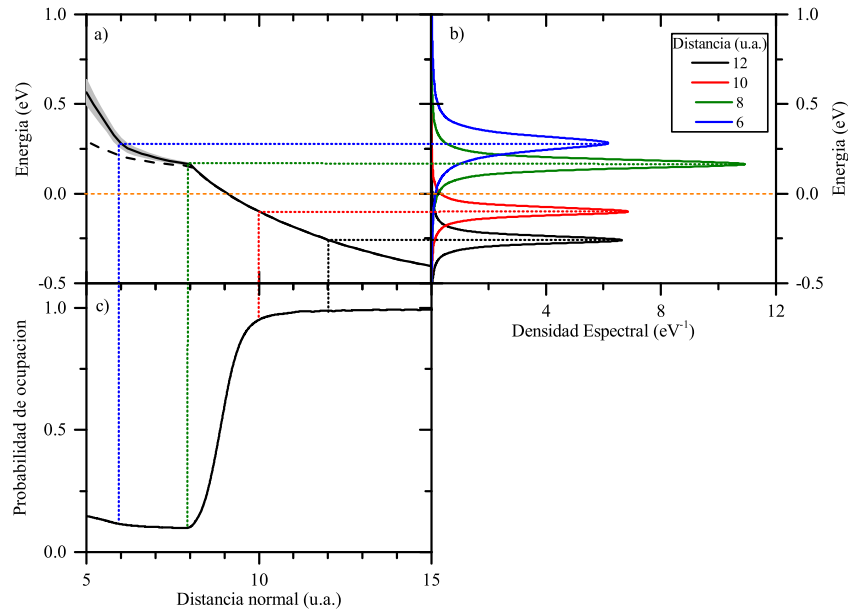


Figura 5.8: a) Densidad espectral para la configuración $|x\rangle$ en el caso (is), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

a influir los términos independientes de la Ec. (4.61), $\Sigma_{\alpha\beta\sigma}^c(\omega)$. Por este motivo, las densidades espectrales se encuentran ligeramente desplazadas respecto del valor esperado si se tiene en cuenta únicamente la posición del nivel corrido.

El desplazamiento debido a los términos $\Sigma_{\alpha\beta\sigma}^c(\omega)$ es más evidente en la aproximación (cs) (Figs. 5.10 y 5.11). Para este caso se observan cambios cualitativos importantes

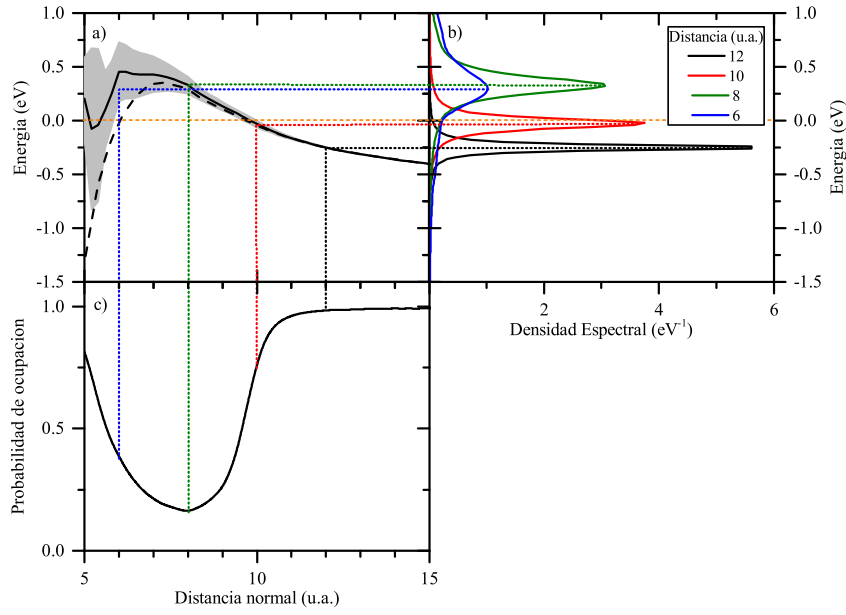


Figura 5.9: a) Densidad espectral para la configuración $|z\rangle$ en el caso (*is*), comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

respecto a las anteriores aproximaciones. En primer lugar, el gran corrimiento del nivel ϵ_x , causado por la interacción entre orbitales mediada por la banda de la superficie, provoca una disminución mayor de la ocupación de equilibrio $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$ cuando ϵ_x se encuentra por encima del nivel de Fermi. Por otro lado, el comportamiento correlacionado de las diferentes configuraciones atómicas, asociadas a los terceros términos de las Ecs. (4.62) y (4.68), se pone en evidencia a 10 u.a., donde los niveles atómicos cruzan el nivel de Fermi. El nivel ϵ_z cruza E_F más lejos de la superficie que el ϵ_x , manteniendo un ensanchamiento apreciable en esta región (ver *inset* de la Fig. 5.5f). Esto permite procesos de pérdida electrónica mientras el nivel ϵ_x (ϵ_y) permanece por debajo de E_F . De esta manera, las ocupaciones de las configuraciones $|x_\sigma\rangle$ y $|y_\sigma\rangle$ se incrementan a expensas de un decrecimiento de la $\langle \hat{n}_{z\sigma} \rangle$. El incremento del valor de equilibrio $\langle \hat{n}_{z\sigma} \rangle$ cuando el resto de los niveles de energía se encuentran por encima del nivel de Fermi es menos importante debido al menor acoplamiento de los orbitales p_x y p_y con los del átomo dispersor en la superficie.

El aumento en la ocupación de la configuración $|z_\sigma\rangle$ observado en la Fig. 5.11c a distancias cercanas a la superficie puede ser explicado por la proximidad del nivel corrido respecto al nivel de Fermi (ver Fig. 5.5f), que produce un gran ensanchamiento de la densidad espectral.

5.4.2. Proceso dinámico y comparación con la situación estática

En la Fig. 5.12 se muestran las probabilidades de ocupación para las tres aproximaciones, (*sl*), (*is*) y (*cs*), y las dos situaciones analizadas, estática (Fig. 5.12a) y

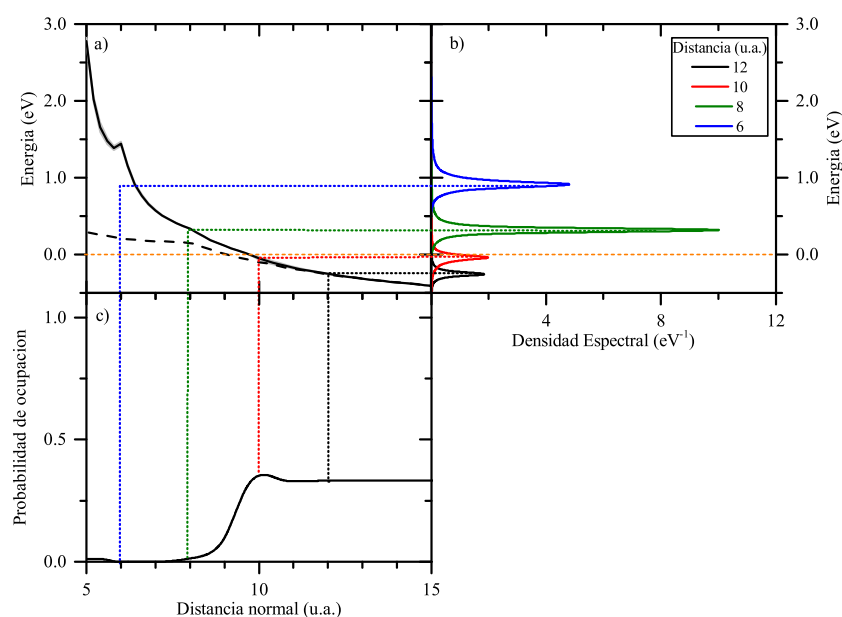


Figura 5.10: a) Densidad espectral para la configuración $|x\rangle$ en el caso (cs) , comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

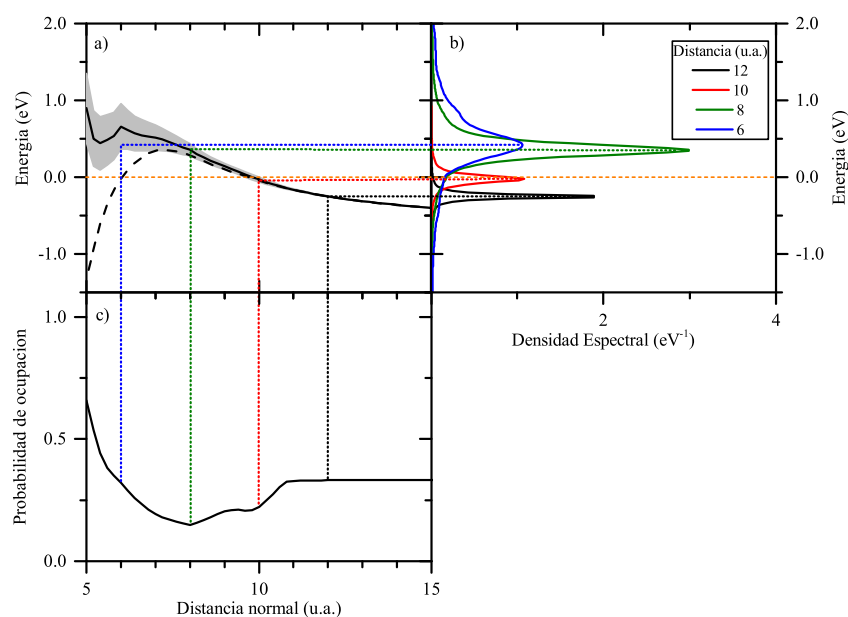


Figura 5.11: a) Densidad espectral para la configuración $|z\rangle$ en el caso (cs) , comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

dinámica (Fig. 5.12b). En los casos (is) y (cs) las probabilidades de ocupación son sumadas en espín de manera de hacer comparables los resultados con el caso (sl) , es decir, se muestra $\sum_{\sigma} \langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle$ para cada α .

Lejos de la superficie los valores de equilibrio de la Fig. 5.12a corresponden a las configuraciones consideradas: 1 para el caso (sl) con una única configuración; $\frac{1}{2}$ para el (is) con fluctuación de espín y orbitales independientes; y $\frac{1}{6}$ para el (cs) con las confi-

guras consideradas al mismo tiempo. La evolución dinámica (Fig. 5.12b) muestra la condición inicial $\langle \hat{n}_{\alpha\sigma}(t_0) \rangle = 0$.

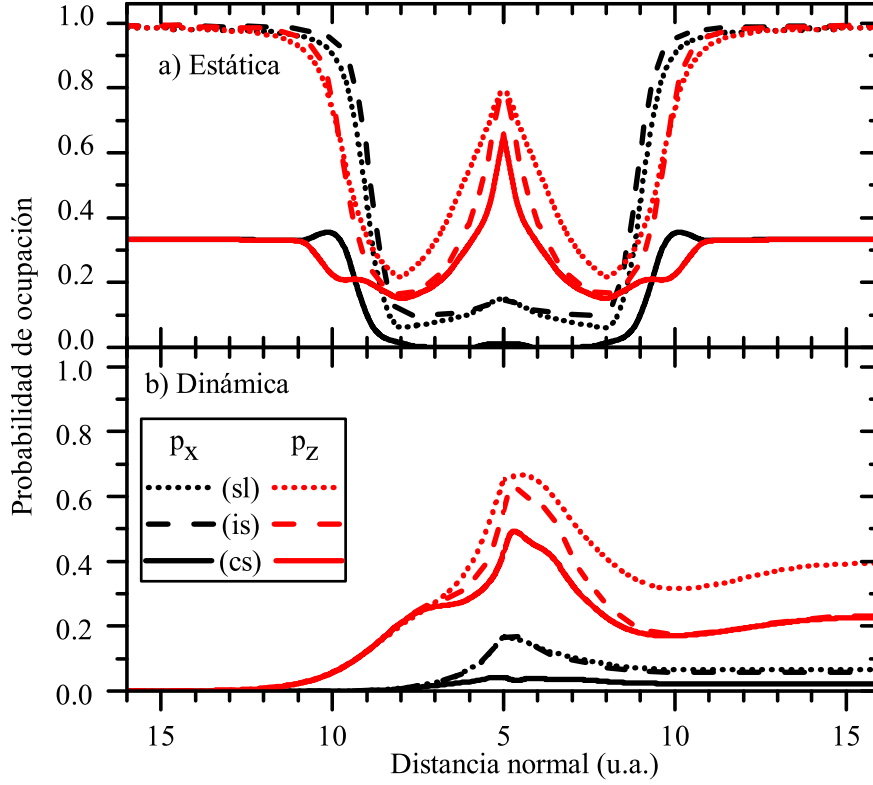


Figura 5.12: a) Probabilidades de ocupación en la situación estática. b) Evolución de la probabilidad de ocupación a lo largo de la trayectoria de entrada (izquierda) y salida (derecha). Se muestra la probabilidad de ocupación de las configuraciones $|x_\sigma\rangle$ y $|z_\sigma\rangle$ para las tres aproximaciones, (sl), (is) y (cs). Para los casos (is) y (cs) las probabilidades están sumadas en espín.

Como se ha discutido previamente, cuando un nivel de energía se encuentra por encima de E_F , el ensanchamiento en la aproximación (sl) es el doble del obtenido en el caso (is). Por otro lado, ambas aproximaciones dan el mismo ensanchamiento cuando el nivel se encuentra por debajo de E_F . Por lo tanto, el proceso de pérdida electrónica es menos probable en el caso (is) y en consecuencia la probabilidad de ocupación es mayor, como puede observarse para $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$ en la Fig. 5.12a. Este razonamiento es estrictamente válido cuando el nivel ensanchado se encuentra bien definido por debajo o por encima de E_F en ambas aproximaciones. Sin embargo, no es tan concluyente cuando los niveles se encuentran relativamente cerca del nivel de Fermi. Por ejemplo, el mayor ensanchamiento del nivel ϵ_z en la aproximación (sl) cuando el nivel atómico se encuentra por debajo del nivel de Fermi hace más probable el proceso de pérdida lejos de la superficie. De esta forma, es posible interpretar los resultados de la Fig. 5.12a para distancias > 9 u.a., en donde se observa que el valor de equilibrio de $\langle \hat{n}_{z\sigma} \rangle$ en el caso (sl) es menor que el correspondiente al caso (is). Sin embargo, comparando las Figs. 5.5d y 5.5e se observa que el mayor ensanchamiento del nivel ϵ_z en el caso

(sl), que es mantenido cuando el mismo está cerca de E_F , permite procesos de captura cerca de la superficie. Esto da lugar a un mayor valor de equilibrio de $\langle \hat{n}_{z\sigma} \rangle$ en esta aproximación para distancias < 9 u.a. (ver Fig. 5.12a).

La discusión precedente es aplicable para el análisis de la evolución dinámica de $\langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle$ presentada en la Fig. 5.12b. Para la configuración $|x_\sigma\rangle$, las aproximaciones (sl) y (is) dan resultados similares, mientras que en el caso (cs) se obtiene un menor valor para $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$. La probabilidad de ocupación de la configuración $|z_\sigma\rangle$ para el caso (sl) es mucho mayor que la del resto de las aproximaciones. Esto es una consecuencia del mayor ensanchamiento del nivel ϵ_z , que se mantiene cerca del E_F durante la mayor parte de la trayectoria. Para las otras dos aproximaciones, los resultados difieren cerca de la superficie y luego convergen a un valor similar. El valor final de la probabilidad de ocupación para la configuración $|z_\sigma\rangle$ es considerablemente mayor que el resto, por lo que dominará en la fracción de neutros total.

Se espera que cuando la velocidad del ion sea baja, el estado de carga del proyectil se defina a mayores distancias de la superficie y que tienda al valor de equilibrio. En este caso, en la Fig. 5.12 se observa que los cálculos para las situaciones estática y dinámica dan resultados similares en la trayectoria de salida alrededor de 8-10 u.a., siendo ésto más apreciable en el caso (cs).

De este análisis se puede concluir que la estadística de espín sumada al tratamiento correlacionado de las diferentes configuraciones orbitales juegan un papel primordial en el proceso de transferencia de carga entre el átomo de Ga y la superficie de Au. La estadística de espín parece ser crucial para el cálculo de la ocupación de la configuración $|z_\sigma\rangle$, mientras que el tratamiento correlacionado de las configuraciones tiene un mayor impacto en las ocupaciones de $|x_\sigma\rangle$ y $|y_\sigma\rangle$.

5.5. Dependencia con la temperatura

Estática

La relación $r_\beta^c = \epsilon_\beta / \Gamma_{\beta\beta}^0(\epsilon_\beta)$ indica los diferentes regímenes de correlación en el límite de U-infinito. Valores de $|\epsilon_\beta| > \Gamma_{\beta\beta}^0(\epsilon_\beta)$ corresponden a un régimen Kondo cuando el nivel de energía se encuentra por debajo de E_F ($r_\beta^c < -1$) o a un régimen de orbital vacío cuando está por encima ($r_\beta^c > 1$). Valores intermedios de r_β^c corresponden a un régimen de tipo valencia mixta [22].

En la Fig. 5.13 se muestra el valor de r_β^c para cada orbital en función de la distancia a la superficie. Teniendo en cuenta los niveles de energía con sus ensanchamientos mostrados en la Fig. 5.5, cuando los niveles adquieren un ancho distinto de cero lejos de la superficie el régimen esperado es de tipo Kondo. El régimen cambia cuando los niveles cruzan E_F : ϵ_x permanece por encima de E_F , dando un régimen de tipo

orbital vacío tendiendo a un valencia mixta más cerca de la superficie, mientras que la proximidad del nivel ϵ_z al nivel de Fermi sugiere un régimen de valencia mixta para el orbital p_z .

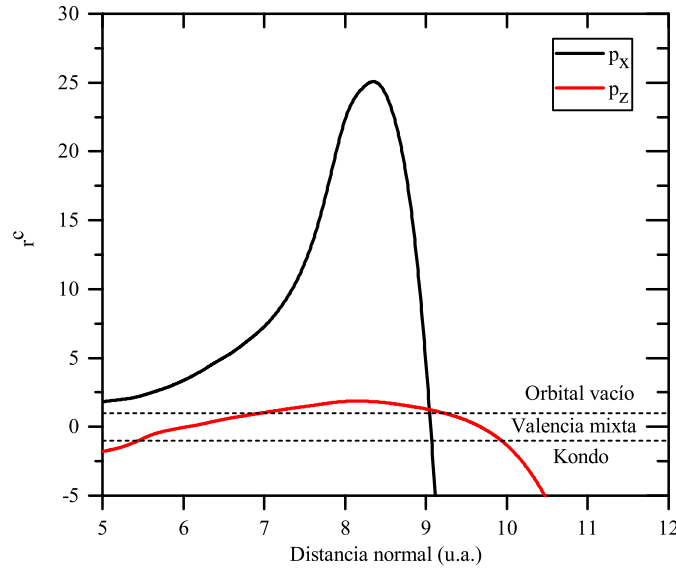


Figura 5.13: Relación r_β^c para cada orbital. La separación entre los distintos regímenes se muestra en línea a trazos.

La Fig. 5.14 muestra la probabilidad de ocupación en equilibrio (solución estática) en función de la distancia a la superficie para distintas temperaturas. Para los casos (*sl*) (Fig. 5.14a) e (*is*) (Fig. 5.14b) se observa que las ocupaciones de equilibrio de ambas configuraciones presentan una dependencia decreciente con la temperatura lejos de la superficie, donde los niveles se encuentran por debajo del nivel de Fermi. La dependencia se invierte cuando cada nivel cruza el nivel de Fermi, en concordancia con lo observado en la Fig. 5.13. La dependencia en temperatura es más marcada para el caso (*is*) debido a que esta variable está involucrada en el cálculo de la autoenergía a través de la función de Fermi (ver Sec. 5.3).

En el caso (*cs*) (Fig. 5.14c), se observa que lejos de la región en donde los niveles cruzan el nivel de Fermi la dependencia cualitativa en temperatura es similar a los primeros dos casos. Sin embargo, alrededor de 10 u.a. se advierte la presencia de la estructura particular discutida en la sección precedente: la ocupación de la configuración $|x_\sigma\rangle$ ($|y_\sigma\rangle$) crece a expensas de la $|z_\sigma\rangle$ y muestra una dependencia en temperatura opuesta, $\langle \hat{n}_{x_\sigma} \rangle$ ($\langle \hat{n}_{y_\sigma} \rangle$) decrece con la temperatura mientras que $\langle \hat{n}_{z_\sigma} \rangle$ aumenta (ver Fig. 5.14c). Este comportamiento no es observado en los primeros dos casos, y es producto del tratamiento correlacionado de las diferentes configuraciones. Como se ha señalado anteriormente, lo que sucede es que el nivel ϵ_z cruza el nivel de Fermi a mayor distancia que el ϵ_x con un ensanchamiento no nulo, lo que permite que la ocupación de la configuración $\langle \hat{n}_{x_\sigma} \rangle$ ($\langle \hat{n}_{y_\sigma} \rangle$) aumente, al encontrarse el nivel ϵ_x por debajo del nivel de

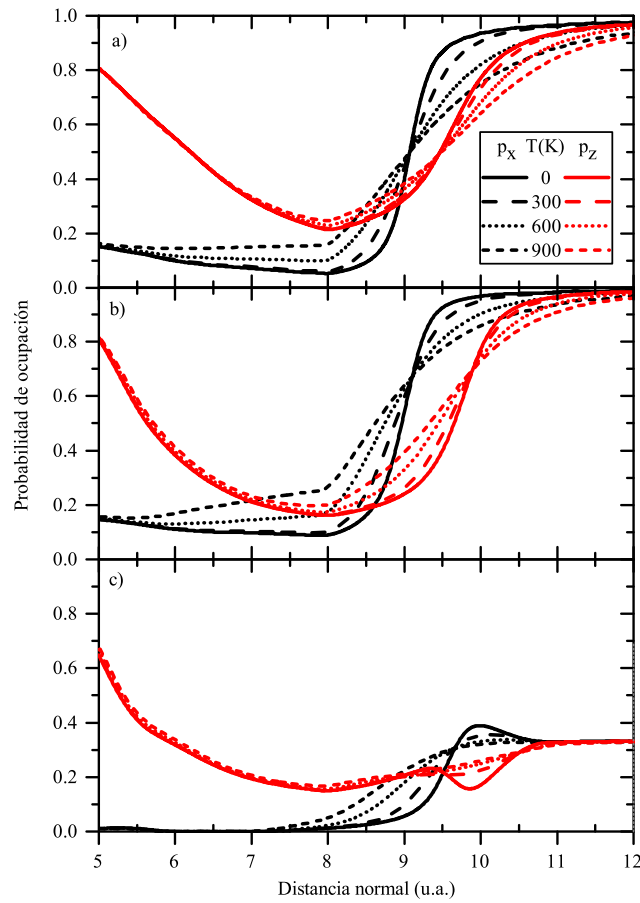


Figura 5.14: Probabilidad de ocupación en equilibrio para distintas temperaturas en función de la distancia para las aproximaciones a) (*sl*), b) (*is*) y c) (*cs*).

Fermi.

En las Figs. 5.15-5.17 se presenta la dependencia en temperatura de las densidades espectrales (Ec. (4.59)) para las distintas aproximaciones.

En la aproximación (*sl*), Fig. 5.15, la densidad espectral no posee dependencia con la temperatura, debido a que la función de Fermi no se encuentra presente en las autoenergías. En la Fig. 5.15d, correspondiente al orbital p_z a una distancia de 5 u.a., la densidad espectral resulta muy ensanchada. En este caso, la estructura de la densidad de estados del Au se pone de manifiesto, trasladándose a la densidad espectral. En función de la distancia a la superficie, se observa una dependencia de la ocupación con la temperatura decreciente (indicando carácter Kondo) o creciente (indicando carácter de orbital vacío), en correspondencia con los regímenes característicos. La dependencia se corresponde con regímenes de orbital vacío y valencia mixta para la configuración $|x_\sigma\rangle$ ($|y_\sigma\rangle$) y valencia mixta para la configuración $|z_\sigma\rangle$.

Las densidades espectrales correspondientes a la aproximación (*is*) poseen dependencia en temperatura, Fig. 5.16. Esta dependencia no es muy marcada lejos de la superficie, lo que produce resultados similares al caso (*sl*). Para el orbital p_z a 5 u.a. se advierte la aparición de un pico tipo Kondo [22], característico del régimen de valencia

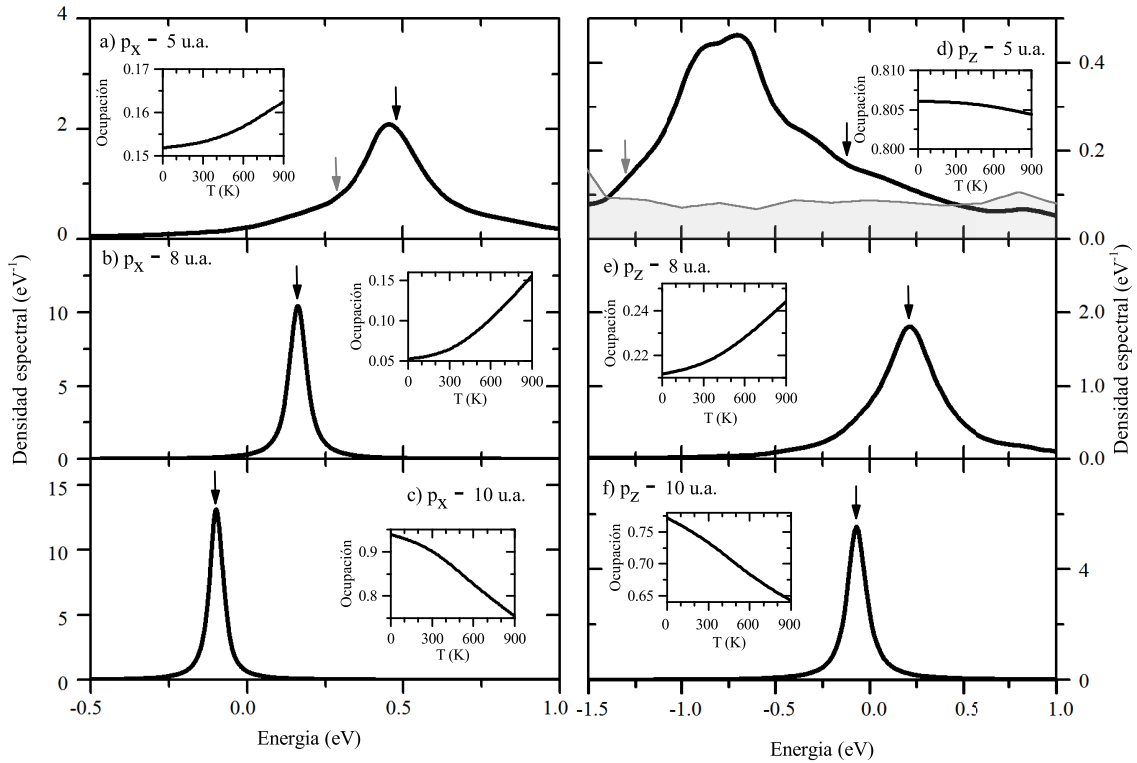


Figura 5.15: Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (*sl*) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el *inset*. En d) se muestra la DOS del Au, cuya estructura influye en la densidad espectral muy extendida.

mixta y que varía de manera marcada con la temperatura. Este pico es producido por procesos de intercambio de electrones entre el nivel localizado y la banda del metal, un efecto de muchos cuerpos que involucra el espín y no puede ser reproducido por la aproximación (*sl*).

Para la aproximación (*cs*), la dependencia en temperatura es más compleja que en el caso (*is*), debido a que la aproximación de orbitales correlacionados involucra un mayor número de autoenergías, que contienen la función de Fermi. Para las distancias de 5 y 8 u.a. la dependencia en temperatura puede ser explicada en términos de los regímenes característicos. Se observa la presencia del pico Kondo para la configuración $|z_\sigma\rangle$, Fig. 5.17d. Además, en la Fig. 5.17a se observa que la densidad espectral de la configuración $|x_\sigma\rangle$ a 5 u.a. adquiere una dependencia más marcada con la temperatura, debido a la influencia del orbital p_z . A 10 u.a. (Figs. 5.17c y 5.17f) se observa el fenómeno de correlación orbital ya descrito: la probabilidad de ocupación del nivel ϵ_z aumenta con la temperatura, aún cuando este se encuentra por debajo del nivel de Fermi.

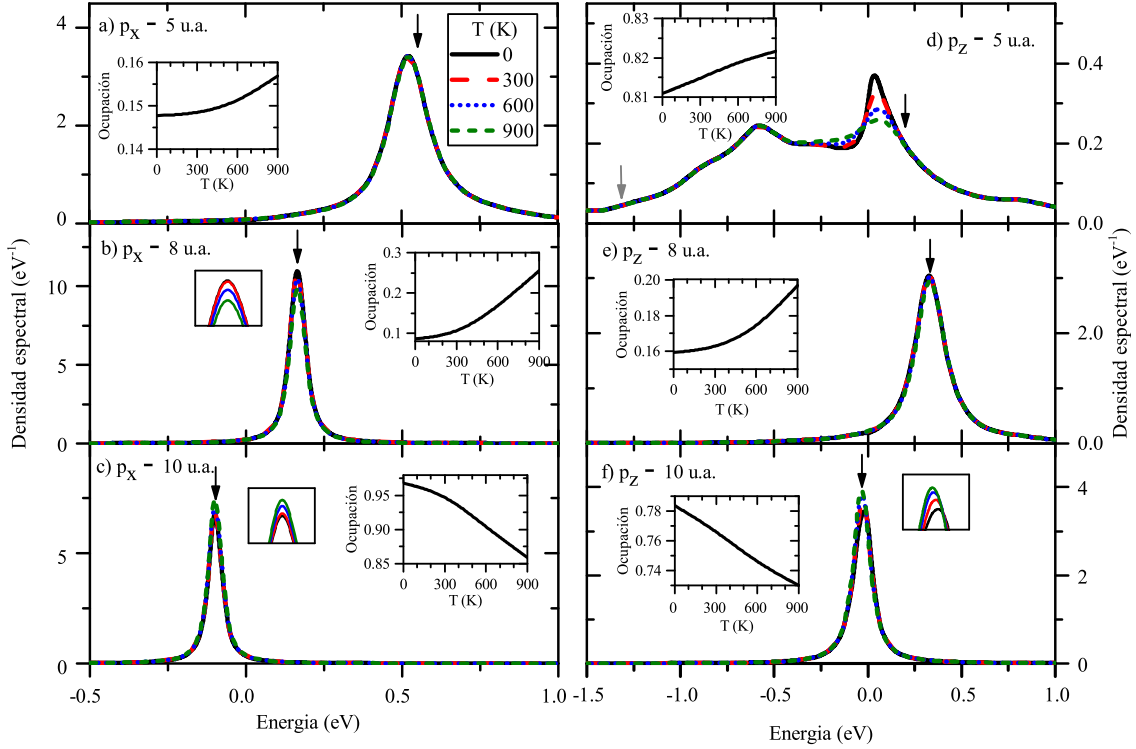


Figura 5.16: Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (*is*) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el *inset*.

Dinámica

La ocupación media, $\langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle$, es la probabilidad que el átomo neutro se encuentre en la configuración $|\alpha\sigma\rangle$. Como se ha discutido en la Sec. 4.1.2, la fracción de neutros $\langle n \rangle$ es calculada a partir de las ocupaciones medias de cada aproximación como:

$$\langle n \rangle_{sl} = \sum_{\alpha} \langle \hat{n}_{\alpha} \rangle \prod_{\beta \neq \alpha} (1 - \langle \hat{n}_{\beta} \rangle) \quad (5.16)$$

$$\langle n \rangle_{is} = \sum_{\alpha, \sigma} \langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle \prod_{\beta \neq \alpha} (1 - \sum_{\sigma'} \langle \hat{n}_{\beta\sigma'} \rangle) \quad (5.17)$$

$$\langle n \rangle_{cs} = \sum_{\alpha, \sigma} \langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \rangle. \quad (5.18)$$

En la Fig. 5.18 la fracción de neutros total y la contribución de cada orbital (sumada sobre espín para las aproximaciones (*is*) y (*cs*)) son comparadas con los resultados experimentales de la Ref. [1]. La aproximación (*sl*) sobreestima la fracción de neutros medida y no es capaz de reproducir la dependencia en temperatura de la referencia. Los

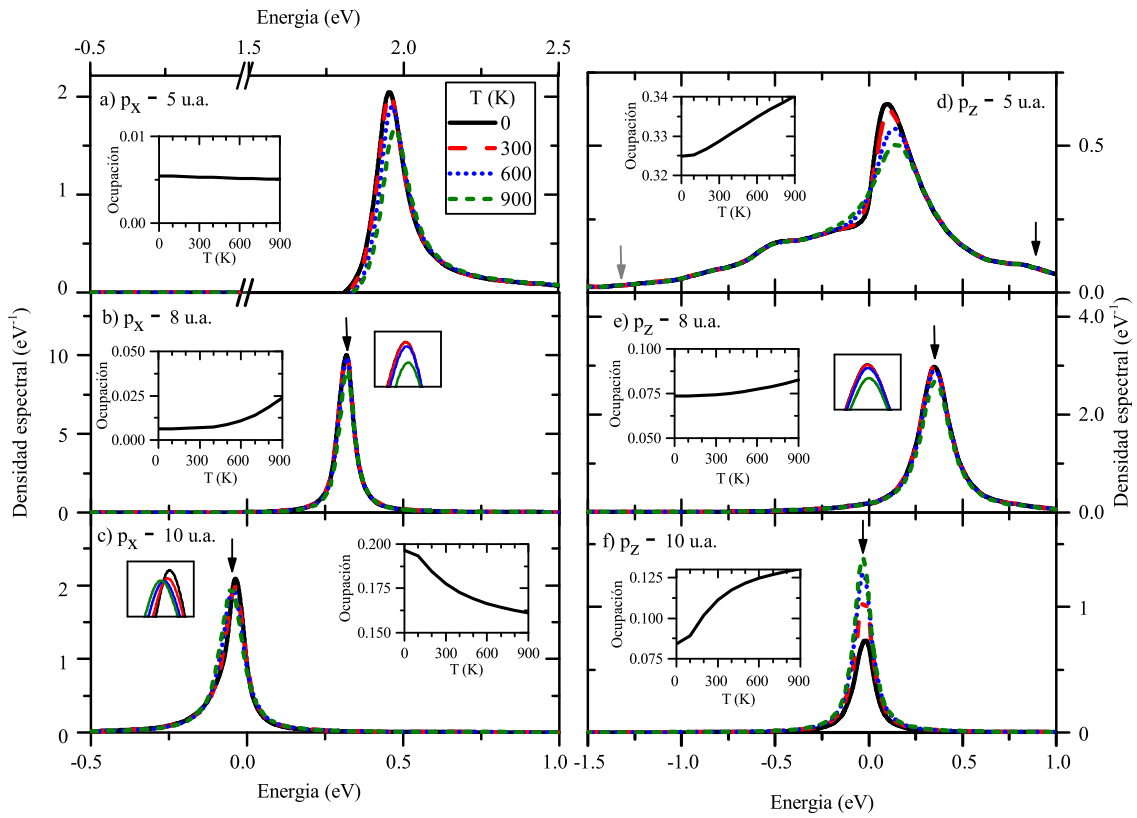


Figura 5.17: Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (*cs*) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el *inset*.

datos experimentales son mejor reproducidos por el cálculo (*cs*), que contempla las seis configuraciones posibles de manera simultánea. La principal diferencia con el caso (*is*) se encuentra en las ocupaciones $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$ y $\langle \hat{n}_{y\sigma} \rangle$, que son mayores en la aproximación (*is*). Sin embargo, dado que la principal contribución a $\langle n \rangle$ viene dada por la configuración $|z_\sigma\rangle$, esta diferencia no es tan notoria en el resultado final. De la Fig. 5.18 se puede inferir que no sólo la magnitud sino también la dependencia en temperatura de la fracción de neutros medida puede ser reproducida mejor cuando la correlación entre los distintos canales de neutralización es tenida en cuenta.

5.6. Dependencia con la función trabajo

Debido a la proximidad de los niveles atómicos del proyectil a la energía de Fermi de la superficie, se espera que el sistema sea sensible a la función trabajo (ϕ) del Au. En la Fig. 5.19 se muestra la fracción de neutros calculada en la aproximación (*cs*) en función de la temperatura para distintas funciones trabajo. Se observa que los datos experimentales se encuentran dentro de la banda de valores teóricos obtenidos variando

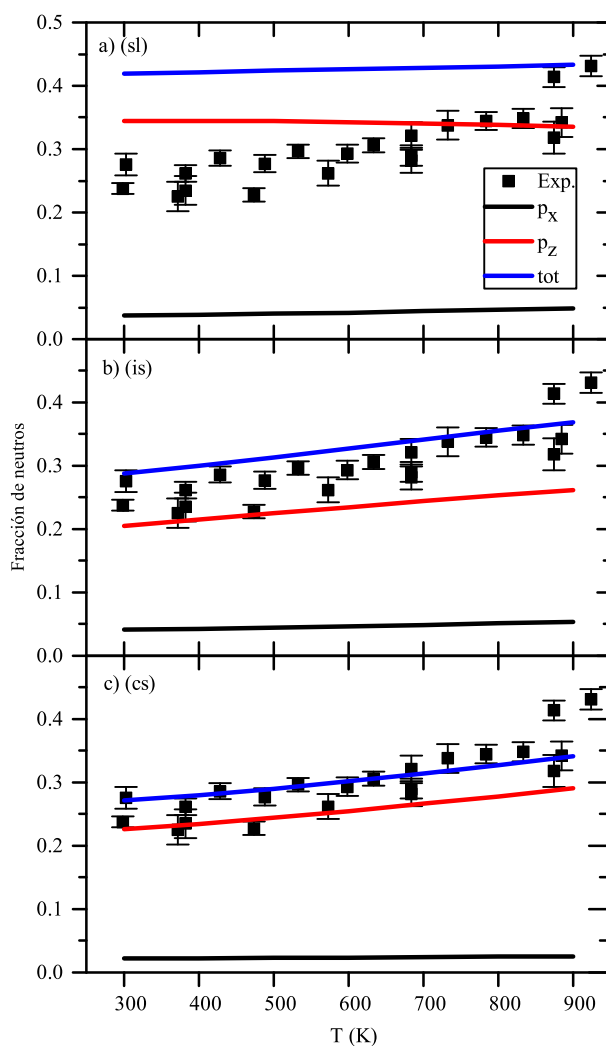


Figura 5.18: Dependencia en temperatura de la fracción de neutros y las contribuciones parciales de las configuraciones $|x_\sigma\rangle$ y $|z_\sigma\rangle$ para cada aproximación. Las contribuciones están sumadas en espín para los casos (*is*) y (*cs*). Se muestran también los datos experimentales [1].

la función trabajo dentro de la incerteza experimental ($5,1 \pm 0,1$ eV) [1].

A modo de comparación, en la Fig. 5.20 se muestran los resultados al variar la función trabajo en las otras aproximaciones. Se observa que para el caso (*sl*) no se obtiene una correspondencia con los datos experimentales aún ante variaciones de la función trabajo dentro de los límites de la incerteza experimental. Por el contrario, el ajuste es razonable para la aproximación (*is*), aunque la dependencia en temperatura obtenida con el cálculo (*cs*), mostrada en la Fig. 5.19, reproduce mejor la tendencia observada.

En la Ref. [11], donde se presentan resultados para el sistema Sr/Au, se propone una variación no-monótona de la función trabajo con la temperatura para explicar la dependencia en temperatura de la fracción de neutros medida [1]. Dos posibles causas de esta variación han sido propuestas: calentamiento de la muestra, que involucra una expansión térmica del cristal y vibraciones de los átomos; y contaminación de la muestra

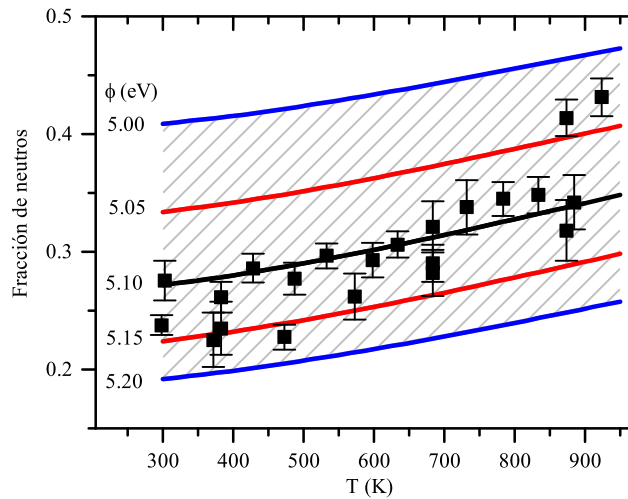


Figura 5.19: Dependencia en temperatura de la fracción de neutros en la aproximación (*cs*) para distintos valores de función trabajo. Se muestran también los datos experimentales [1].

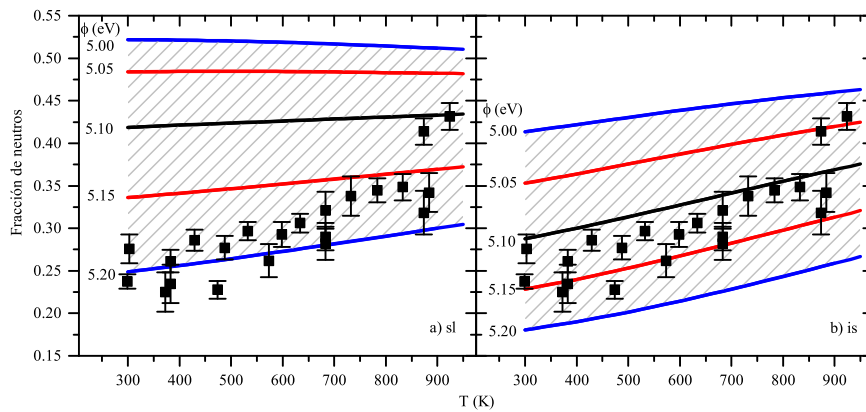


Figura 5.20: Dependencia en temperatura de la fracción de neutros en las aproximaciones (*sl*) e (*is*) para distintos valores de función trabajo. Se muestran también los datos experimentales [1].

por debajo de los límites de detección [11]. Los resultados obtenidos en el presente trabajo para el sistema Ga/Au sugieren que la dependencia no-monótona de la función trabajo del Au con la temperatura no es intrínseca a la superficie metálica. En cambio, podría estar asociada a la implantación de Sr en la superficie.

5.7. Dependencia con la velocidad del proyectil

Como se ha discutido previamente, a bajas velocidades el estado de carga del proyectil es definido a distancias relativamente grandes de la superficie. En este caso, la memoria de la región cercana a la superficie, donde la interacción es mayor, es prácticamente perdida. Cuando la velocidad se incrementa, es de esperar que la distancia efectiva de definición de carga sea menor. Con estos conceptos y teniendo en cuenta

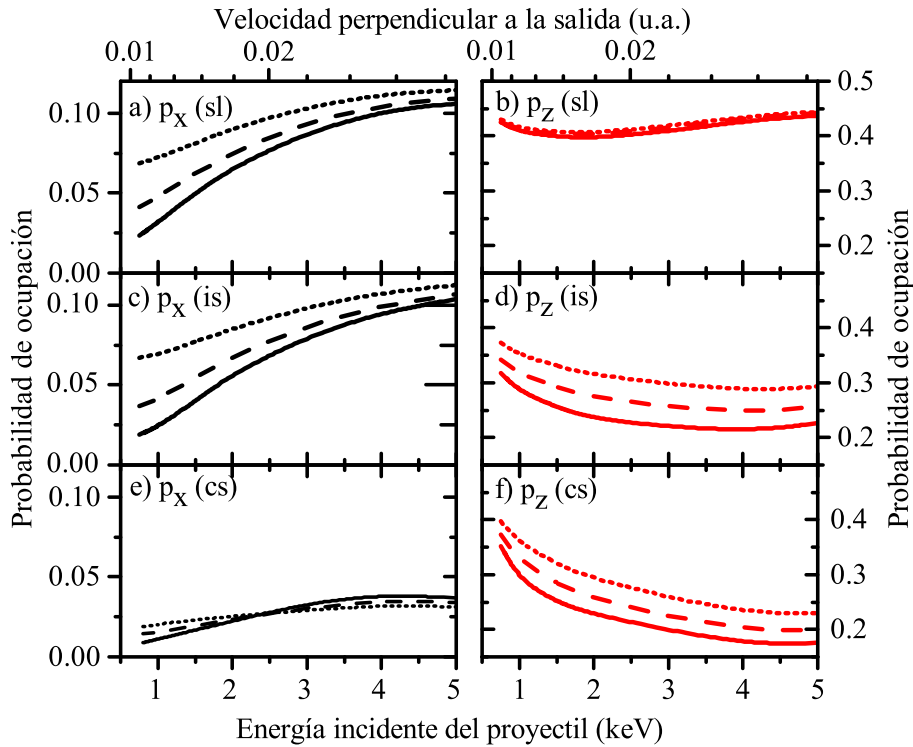


Figura 5.21: Dependencia de las probabilidades de ocupación $\langle \hat{n}_{x_\sigma} \rangle$ y $\langle \hat{n}_{z_\sigma} \rangle$ con la energía incidente del proyectil en las tres aproximaciones a temperaturas de 300 K (línea llena), 600 K (línea a trazos) y 900 K (línea de puntos). Los casos (is) y (cs) están sumados sobre espín.

los niveles corridos y ensanchados de la Fig. 5.5 se puede interpretar la dependencia en velocidad de las ocupaciones de cada configuración en las distintas aproximaciones, mostrada en la Fig. 5.21.

Para la configuración $|x_\sigma\rangle$, el proceso de pérdida electrónica domina sobre prácticamente toda la región de interacción en los tres casos estudiados (Figs. 5.5a-5.5c). Luego, para un mayor tiempo de interacción (esto es, menor velocidad) la ocupación de esta configuración es menos probable, hecho que se ve reflejado en las Figs. 5.21a, 5.21c y 5.21e. Como ya se ha discutido, la estadística de espín no introduce un cambio sustancial respecto al cálculo *spinless* para esta configuración, por lo que las Figs. 5.21a y 5.21c resultan similares. Por el contrario, la aproximación (cs) introduce un comportamiento no trivial, debido a la interacción con el orbital p_z mediado por la banda, que produce un cruce entre las curvas a distintas temperaturas (Fig. 5.21e).

Para la configuración $|z_\sigma\rangle$, el mayor ensanchamiento del nivel en el caso (sl) (Figs. 5.5d y 5.5e) permite procesos de captura y pérdida electrónica al aumentar la velocidad. Este hecho genera un mínimo en la dependencia de la ocupación con la energía incidente del proyectil. Cuando la fluctuación de espín es incluida, sólo los procesos de pérdida electrónica son habilitados al incrementar la velocidad, al menos en el rango de velocidades mostrado en la Fig. 5.21d, por lo que se obtiene una ocupación decreciente. El decrecimiento monótono con la velocidad es más pronunciado en la aproximación

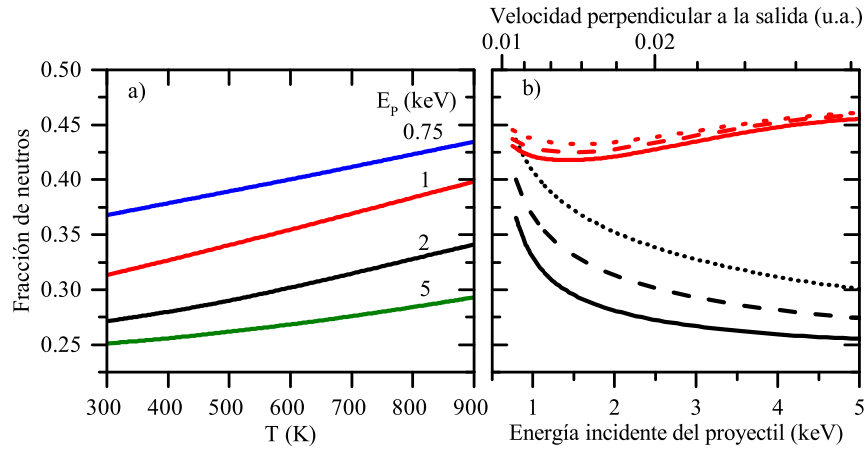


Figura 5.22: a) Dependencia en temperatura de la fracción de neutros en la aproximación (*cs*) para distintas energías incidentes del proyectil (E_P). b) Dependencia en E_P de la fracción de neutros en los casos (*cs*) (negro) y (*sl*) (rojo), para 300 K (línea llena), 600 K (línea a trazos) y 900 K (línea de puntos).

(*cs*). Respecto a la dependencia con la temperatura, la introducción de la estadística de espín involucra una dependencia más marcada comparada con el cálculo *spinless*.

En la Fig. 5.22a se muestra la fracción de neutros en la aproximación (*cs*) en función de la temperatura para distintas energías incidentes del proyectil (E_P), mientras que en la Fig. 5.22b la misma fracción de neutros es graficada en función de E_P para diferentes temperaturas. En la Fig. 5.22a se observa que la dependencia en temperatura es menos pronunciada para energías superiores a 2 keV. Este hecho puede interpretarse a partir de los resultados mostrados en las Figs. 5.21e y 5.21f, donde se observa que para $E_P > 3$ keV la ocupación $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$ ($\langle \hat{n}_{y\sigma} \rangle$) decrece con la temperatura, mientras que la $\langle \hat{n}_{z\sigma} \rangle$ aumenta.

La dependencia en la energía incidente del proyectil mostrada en la Fig. 5.22b para distintas temperaturas es cualitativamente similar a la encontrada cuando iones positivos de Na^+ son dispersados por una superficie de $\text{Cu}(001)$ [2]. En la Ref. [2], la dependencia en temperatura y velocidad de la fracción de neutros resultantes de la colisión de iones de Na^+ hipertérmicos con una superficie de $\text{Cu}(001)$ ha sido estudiada experimentalmente, y los resultados de este experimento fueron descritos teóricamente utilizando un modelo de partícula no interactuante basado en el Hamiltoniano de Anderson. En este sistema, la fracción de neutros calculada usando el modelo de electrones no interactuantes muestra un mínimo con un incremento en la dependencia en la velocidad perpendicular del ion a la salida, v_P^e , cuando $v_P^e > 0,01$ u.a.. Sin embargo, los resultados experimentales muestran una dependencia suave y monótona con la velocidad en ese rango de valores. En el presente sistema Ga/Au, los cálculos bajo la aproximación (*sl*) son cualitativamente consistentes con los obtenidos en la Ref. [2]. Sin embargo, cuando se introduce la correlación electrónica, se encuentra una disminución

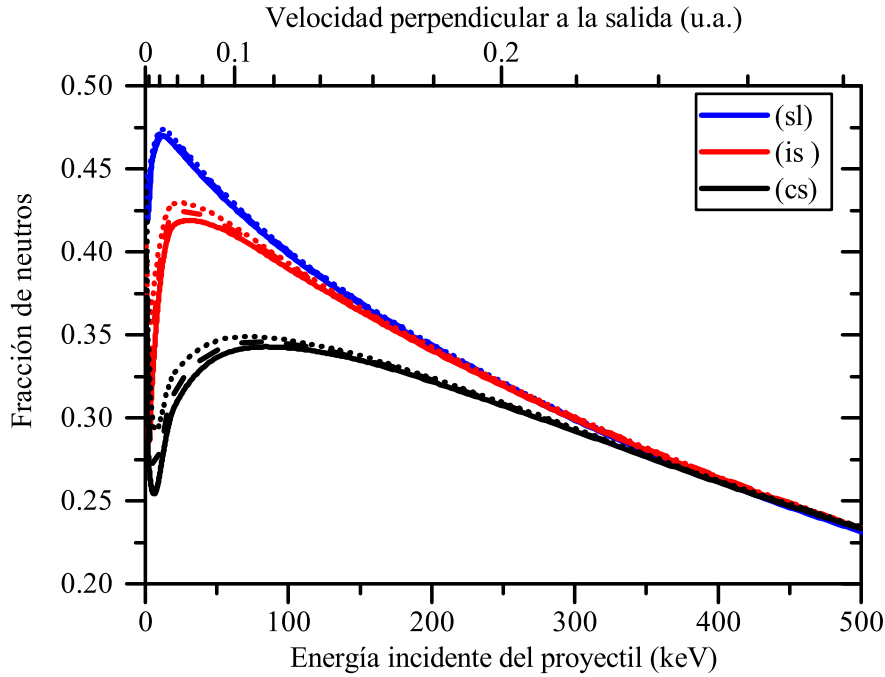


Figura 5.23: Dependencia de la fracción de neutros con la energía incidente del proyectil en una mayor escala energética, para las tres aproximaciones. Se muestran los resultados para 300 K (línea llena), 600 K (línea a trazos) y 900 K (línea de puntos).

en la fracción de neutros, que tiende a una dependencia más acorde con la observada experimentalmente en el rango de velocidades analizado. Este efecto se origina en la interacción de cada orbital del Ga con los estados de la banda modificada por la repulsión electrónica, lo cual se pone de manifiesto a través de los nuevos términos de la autoenergía (Ec. (4.62)).

Cuando la velocidad del proyectil se incrementa, la relación de incerteza tiempo-energía propia de un proceso dinámico de *scattering* ($\Delta E_u \approx v_p^e/2$ en u.a.) comienza a ser comparable al ensanchamiento de los niveles [57]. Dentro de la incerteza en energía introducida por la velocidad del ion, las diferencias entre las autoenergías de las diferentes aproximaciones (Ec. (4.62)) comienza a ser despreciable. Por lo tanto, se espera que la correlación presente en el sistema en el rango de velocidades estudiado sea difuminada en el límite de altas velocidades. La Fig. 5.23 muestra la dependencia de la fracción de neutros en función de la energía incidente del proyectil para cada aproximación en un mayor rango de energías cinéticas del proyectil. Notar que los resultados obtenidos bajo las tres aproximaciones convergen a una única dependencia en velocidad para energías incidentes de alrededor de 400 keV. Así mismo, la dependencia en temperatura se pierde a altas velocidades. Cabe resaltar que los resultados para los casos (*sl*) y (*is*) se unifican a una energía menor que los del (*cs*), producto de la mayor correlación introducida con este modelo. Aunque un experimento a estas velocidades sería probablemente inviable, es una excelente muestra de la consistencia

de los modelos teóricos aplicados.

5.8. Conclusiones para el sistema Ga/Au

A partir de la posición de los niveles de energía de un electrón del Ga respecto al nivel de Fermi del Au se puede inferir que el proceso más probable es la fluctuación de carga $\text{Ga}^+ \leftrightarrow \text{Ga}^0$. Este hecho habilita a considerar para el análisis del sistema las configuraciones de cero o un electrón en una aproximación de U-infinito.

Los anchos y corrimientos de los niveles de energía de un electrón, presentados en las Figs. 5.4 y 5.5, permiten realizar un primer análisis de la influencia de las distintas aproximaciones. En estas figuras se aprecia como la aproximación (*is*) modifica principalmente al nivel ϵ_z , respecto al correspondiente al caso (*sl*). A su vez, se pone de manifiesto el carácter correlacionado de la aproximación (*cs*), que modifica en gran medida al nivel ϵ_x debido a la interacción con el nivel ϵ_z .

Al evaluar las densidades espectrales y ocupaciones de equilibrio, correspondientes a la situación estática, se observa de manera directa la influencia de las variaciones en los anchos y corrimientos de los niveles de un electrón. Nuevamente, el tratamiento correlacionado de los orbitales en la aproximación (*cs*) se pone de manifiesto en la dependencia de la ocupación de equilibrio con la distancia a la superficie, Fig. 5.12, en donde la ocupación del orbital p_x crece a expensas de la ocupación del orbital p_z , cuyo nivel cruza por encima del nivel de Fermi.

La dependencia de la probabilidad de ocupación con la temperatura responde a los regímenes de correlación esperados para cada orbital, pasando de un régimen Kondo lejos de la superficie a uno de valencia mixta (orbital vacío) para la configuración $|z_\sigma\rangle$ ($|x_\sigma\rangle$) cerca de la superficie. A 5 u.a., la densidad espectral de la configuración $|z_\sigma\rangle$ presenta un pico tipo Kondo, característico del régimen de valencia mixta, que es inherente a la interacción electrón-electrón. Por otro lado, el tratamiento correlacionado de la aproximación (*cs*) vuelve a ponerse de manifiesto en la dependencia con la temperatura de las densidades espectrales para cada orbital.

Al comparar los resultados de las diferentes aproximaciones con los resultados experimentales [1], resulta evidente que la aproximación (*sl*) sobreestima la fracción de neutros medida y no es capaz de reproducir la dependencia con la temperatura observada. Incluir las seis configuraciones como posibles canales de neutralización resulta esencial para una descripción adecuada de los resultados experimentales, que quedan dentro de la banda de valores teóricos obtenidos al variar la función trabajo dentro del rango de incerteza experimental.

Finalmente, se observa que las tres aproximaciones estudiadas tienden a un único límite cuando se incrementa la energía del ion incidente. Este comportamiento se relaciona con la incerteza tiempo-energía propia de un proceso dinámico, que resulta

mucho mayor que las autoenergías involucradas en las diferentes aproximaciones, borrando así las diferencias entre los distintos tratamientos de la repulsión electrónica. Este hecho es una muestra de la consistencia de los modelos teóricos utilizados.

Capítulo 6

Sistemas Ga/Ag e In/Au

*“Se vuelve aquello un incendio
mas feo que la misma guerra:
entre una nube de tierra
se hizo allí una mescolanza,
de potros, indios y lanzas,
con alaridos que aterran.”*

— José Hernández - Martín Fierro

La solución al problema de transferencia de carga en la aproximación de U-infinito para muchos estados desarrollada en el Cap. 4 es aplicable a una variedad de sistemas. En el Cap. 5 se ha utilizado el método desarrollado para estudiar el sistema Ga/Au, principal objetivo de este trabajo. Resulta instructivo extender el análisis a otros sistemas, de manera de comprobar la robustez del método y mejorar la comprensión de los resultados obtenidos.

En el presente capítulo se estudian los casos de Ga/Ag e In/Au, es decir, se varía por un lado el proyectil y por el otro el blanco respecto al caso Ga/Au. El cambio del material del blanco o del proyectil involucra una variación de la posición de los niveles de un electrón respecto al nivel de Fermi, así como del acoplamiento de los orbitales del átomo con la banda, lo que permite estudiar el comportamiento del modelo ante variaciones de los parámetros utilizando sistemas realistas.

De manera de facilitar la comparación con el sistema Ga/Au, se mantuvo el punto de retorno en 5 u.a., pero se tuvo en cuenta la variación en las masas de los elementos involucrados para el cálculo del factor de pérdida de energía.

6.1. Sistema Ga/Ag

En el capítulo anterior se ha observado que el sistema Ga/Au es relativamente sensible ante cambios en la función trabajo de la superficie. Este hecho se pone de manifiesto en la Fig. 5.19, en la cual se observa que una disminución de un 2% en la función trabajo (de 5,1 a 5,0 eV) aumenta en un 50% la fracción de neutros (de 0,27 a 0,41 a 300 K). El cambio del material del blanco conlleva un cambio en la función trabajo, variando la posición relativa de los niveles de energía de un electrón respecto al nivel de Fermi. Dado que la función trabajo de la Ag (4,4 eV) es un 14% menor que la del Au, es de esperar que la fracción de neutros resultante sea considerablemente mayor, si bien se debe tener en cuenta el efecto de los corrimientos y ensanchamientos asociados al nuevo sistema.

Los niveles de energía de un electrón referidos al nivel de Fermi para este sistema, calculados de la misma manera que en el caso Ga/Au, se presentan en la Fig. 6.1.

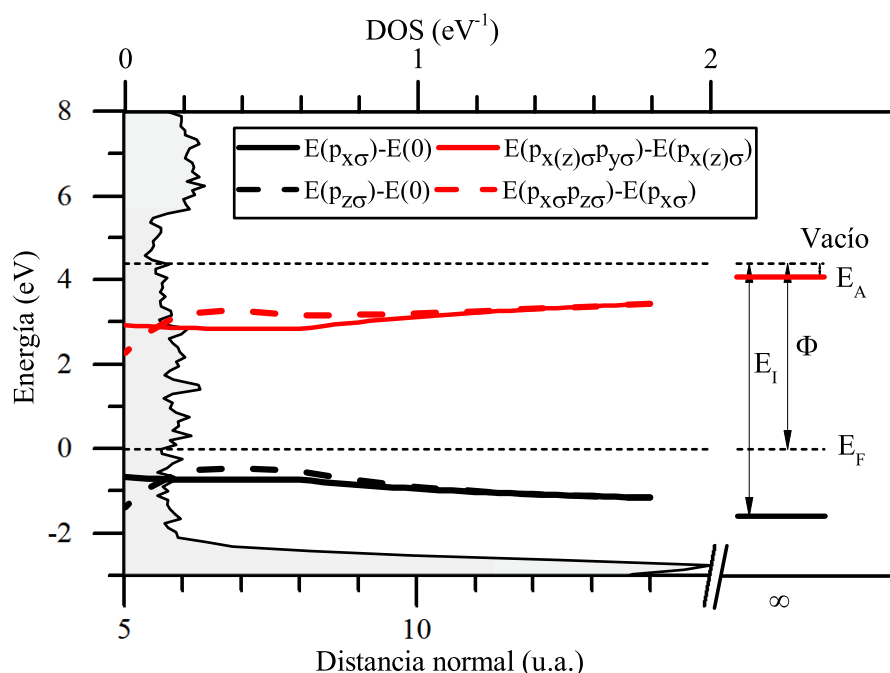


Figura 6.1: Niveles de energía de un electrón definidos como la diferencia de energía total entre las configuraciones de la Tab. 5.1 para el sistema Ga/Ag. La energía de Fermi es tomada como cero. La energía de ionización, E_I , la energía de afinidad, E_A , y la función trabajo de la Ag, Φ , son indicadas en el lado derecho. Se muestra también la DOS total de la Ag(111) (área sombreada).

Se observa que la dependencia cualitativa de los niveles es similar a la del sistema Ga/Au (Fig. 5.2). Los niveles correspondientes a la captura del segundo electrón desde la configuración neutra se encuentran considerablemente por encima del nivel de Fermi, por lo que en principio puede considerarse a la fluctuación de carga $\text{Ga}^+ \leftrightarrow \text{Ga}^0$ como el único canal de neutralización y utilizar la aproximación de U-infinito desarrollada en el Cap. 4. Sin embargo, en este caso los niveles correspondientes al proceso de

neutralización se encuentran por debajo del nivel de Fermi en todo el rango de distancias a la superficie, debido al valor de la función trabajo de la Ag. Esto indica que, como se ha adelantado, la ocupación de equilibrio y la fracción de neutros resultante del proceso dinámico serán mucho mayores a las obtenidas para el sistema Ga/Au.

6.1.1. Anchos y corrimientos

El cambio de cualquiera de los elementos del sistema requiere el cálculo de los términos de acople átomo-átomo $V_{\alpha i}$ y los niveles de energía de un electrón ϵ_{α} por medio del modelo de enlace de a pares, como se ha realizado en la sección 5.3 para el caso Ga/Au. Al variar el material del blanco, se varía además la matriz densidad del sólido, ρ_{ij} . Los términos $V_{\alpha i}$ correspondientes al sistema Ga/Ag y la densidad de estados de la superficie de Ag(111) (calculada con el código *Fireball* [42, 43]) se presentan en la Fig. 6.2.

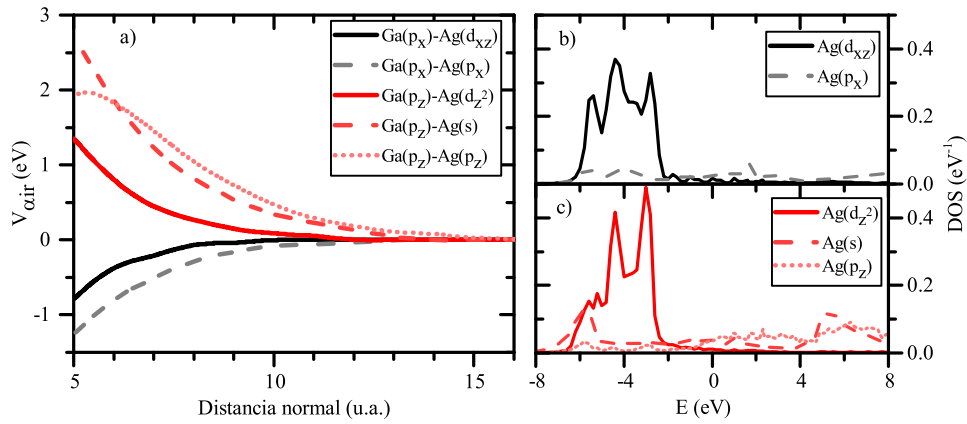


Figura 6.2: a) Términos de acople Ga-Ag en función de la distancia normal a la superficie. b) y c) DOS parciales correspondientes a los estados activos de la Ag.

Comparando la Fig. 6.2 con la 5.3, se observa que los términos de acople Ga-Ag son ligeramente mayores en valor absoluto que para los Ga-Au. Por lo tanto, podrían esperarse anchos y corrimientos mayores para este caso, aunque se debe considerar además la incidencia de una matriz densidad diferente, la de la Ag.

Los niveles de energía de un electrón con sus ensanchamientos son mostrados en las Figs. 6.3 y 6.4 para los niveles originales y corridos, respectivamente. Se observa que, debido a que los niveles de un electrón del Ga se encuentran por debajo del nivel de Fermi durante toda la trayectoria (Fig. 6.3), los ensanchamientos de ambos niveles para las aproximaciones (*sl*) e (*is*) resultan idénticos (ver Sec. 5.3). El mayor ensanchamiento de los niveles en el caso (*cs*) (Figs. 6.3c y 6.3f) ocurre por el mismo motivo: dado que los niveles se encuentran por debajo del nivel de Fermi, habilitan la contribución al ensanchamiento de los niveles restantes (Ec. (5.10)), como se ha discutido en la Sec. 5.3.

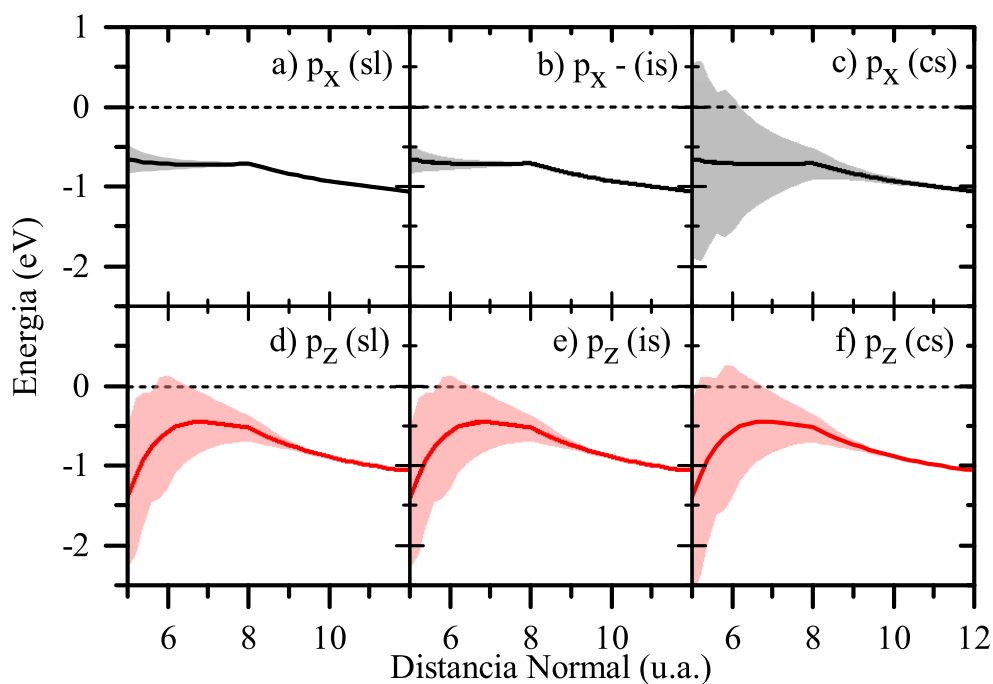


Figura 6.3: Niveles de energía del Ga en el sistema Ga/Ag con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación.

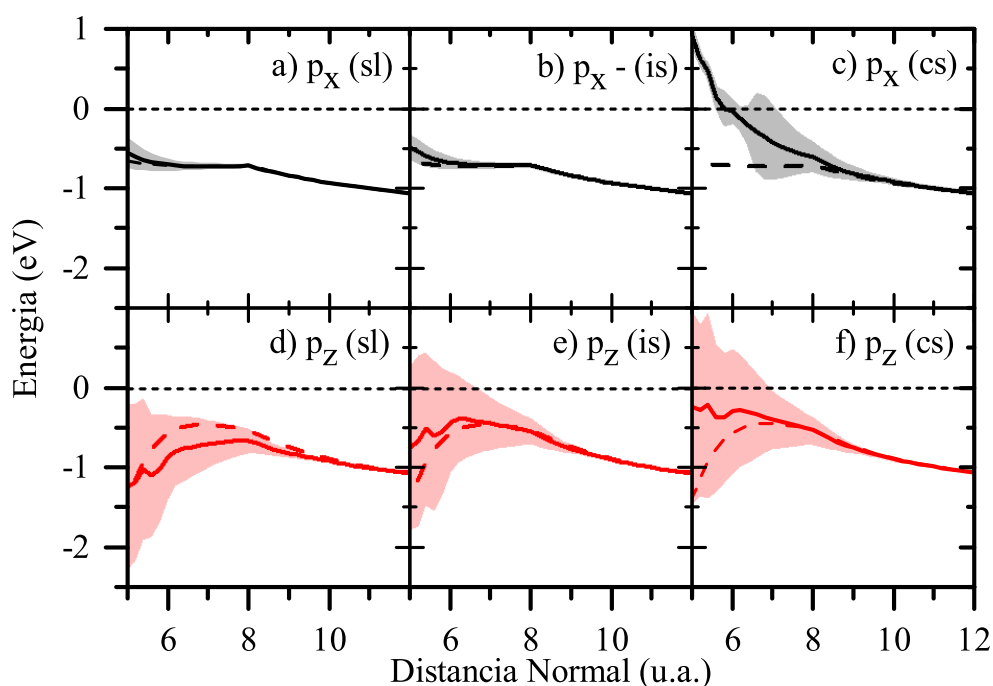


Figura 6.4: Niveles de energía corridos del Ga en el sistema Ga/Ag (línea llena) con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación. Los niveles originales se muestran en línea de trazos.

Al considerar los corrimientos, Fig. 6.4, se producen cambios cualitativamente similares a los observados en el sistema Ga/Au. Para las aproximaciones (*sl*) e (*is*) los

niveles se corren y ensanchan de manera similar, siendo mayor el corrimiento del nivel ϵ_z debido al mayor acople con los estados de la superficie. Cabe destacar que, a pesar del corrimiento, ambos niveles se mantienen por debajo del nivel de Fermi, incluso el nivel ϵ_x . Por este motivo, se esperan ocupaciones cercanas a la unidad para ambos orbitales.

Por otro lado, los niveles son más afectados en el cálculo (*cs*). El nivel ϵ_x sufre un corrimiento mucho mayor al obtenido mediante las aproximaciones restantes, tal como el observado para el sistema Ga/Au en la Fig. 5.5c. Este corrimiento produce que el nivel ϵ_x cruce del nivel de Fermi, quedando por encima del mismo cerca de la superficie (Fig. 6.4c). Es de esperar por lo tanto una disminución drástica en la ocupación $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$ para la aproximación (*cs*) respecto a la calculada mediante las restantes aproximaciones.

El corrimiento del nivel ϵ_z es suficiente como para que deje de estar bien definido por debajo del nivel de Fermi. Entre 5 y 7 u.a., una fracción importante del ensanchamiento del nivel ϵ_z queda por encima del nivel de Fermi. Esto produce una disminución de la contribución de este nivel al ensanchamiento del nivel ϵ_x (comparar Figs. 6.4c y 6.4f).

6.1.2. Evolución de la probabilidad de ocupación del ion a lo largo de la trayectoria

Situación estática

En las Figs. 6.5-6.10 se presentan las densidades espectrales para cada configuración y aproximación, comparadas con los niveles corridos y ensanchados y las ocupaciones de equilibrio.

En el caso (*sl*), Figs. 6.5 y 6.6, los niveles se encuentran completamente definidos por debajo del nivel de Fermi. Lejos de la superficie las densidades espectrales son lorentzianas y los orbitales se encuentran completamente ocupados en el equilibrio, mientras que a distancias más cercanas el ensanchamiento de los niveles produce una disminución de la ocupación de equilibrio.

Los resultados son muy similares en la aproximación (*is*), Figs. 6.7 y 6.8. Lejos de la superficie los niveles se encuentran bien definidos por debajo del nivel de Fermi, mientras que a distancias más cercanas el corrimiento de los niveles produce una disminución del valor de ocupación de equilibrio. Una diferencia fundamental con respecto a la aproximación (*sl*), es que la aproximación (*is*) introduce efectos de muchos cuerpos. Este hecho se observa en la Fig. 6.8b: el ensanchamiento del nivel ϵ_z por debajo del nivel de Fermi produce la aparición de un pico tipo Kondo en la densidad espectral de la configuración $|z_\sigma\rangle$ a 6 u.a.. Como se ha discutido en la Sec. 5.5, este pico no puede ser reproducido con la aproximación (*sl*). En la siguiente sección se estudiará la dependencia del mismo con la temperatura.

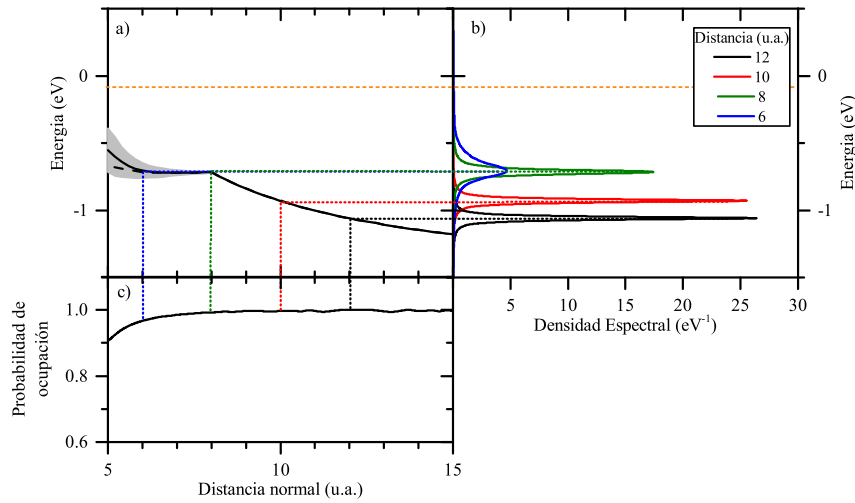


Figura 6.5: a) Densidad espectral para la configuración $|x\rangle$ en el caso (sl) . b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.

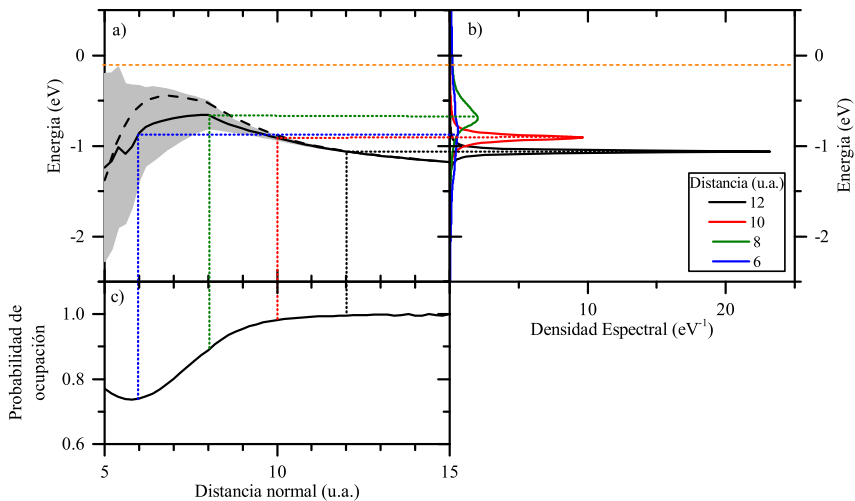


Figura 6.6: Densidad espectral para la configuración $|z\rangle$ en el caso (sl) . b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.

Finalmente, para el caso (cs) (Figs. 6.9 y 6.10) se observa un comportamiento de la ocupación de equilibrio que se corresponde con la obtenida para el sistema Ga/Au. Lejos de la superficie ambos orbitales se encuentran igualmente ocupados, con una ocupación de equilibrio de $\frac{1}{6}$. Alrededor de 8 u.a., el ensanchamiento del nivel ϵ_z habilita procesos de pérdida electrónica para el orbital p_z , lo que produce una disminución en la probabilidad de ocupación del mismo. En consecuencia, se incrementa la ocupación del nivel ϵ_x , que se encuentra por debajo del nivel de Fermi a esa distancia. Este comportamiento se mantiene hasta alrededor de 5-6 u.a., cuando el nivel ϵ_x corrido comienza a atravesar el nivel de Fermi. El cruce del nivel de Fermi produce el efecto inverso, se incrementa la ocupación del orbital p_z a expensas de la del p_x .

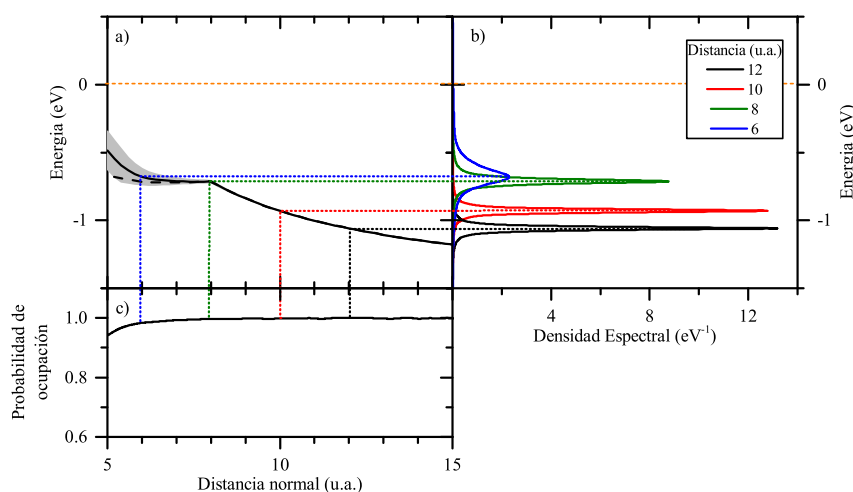


Figura 6.7: Densidad espectral para la configuración $|x\rangle$ en el caso (is) . b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.

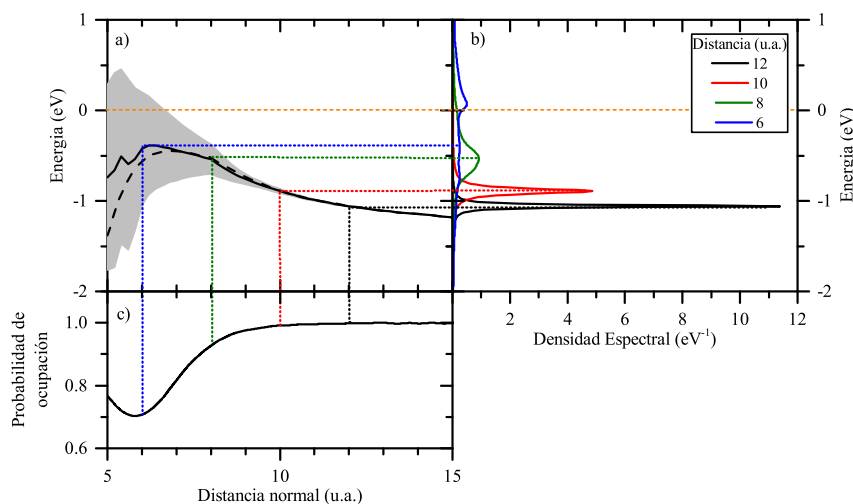


Figura 6.8: Densidad espectral para la configuración $|z\rangle$ en el caso (is) . b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.

Proceso dinámico y comparación con la situación estática

Las probabilidades de ocupación de equilibrio para las aproximaciones estudiadas se presentan en la Fig. 6.11a, junto con la evolución de las probabilidades de ocupación durante la trayectoria del proceso dinámico, Fig. 6.11b.

En la Fig. 6.11a se observa que, para cada orbital, las ocupaciones de equilibrio calculadas en las aproximaciones (sl) e (is) resultan similares. Este hecho se corresponde con lo observado en la Fig. 6.4: los anchos y corrimientos correspondientes a cada orbital calculados mediante la aproximación (sl) e (is) resultan similares. Para el caso (cs) se pone de manifiesto el comportamiento correlacionado de los orbitales en la dependencia de la ocupación de equilibrio con la distancia a la superficie, discutida en la sección anterior.

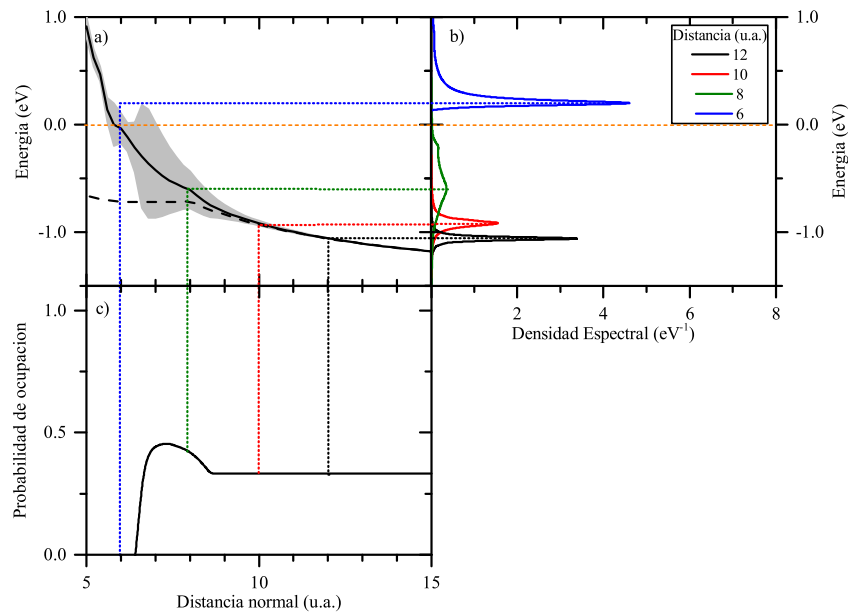


Figura 6.9: Densidad espectral para la configuración $|x\rangle$ en el caso (cs) . b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.

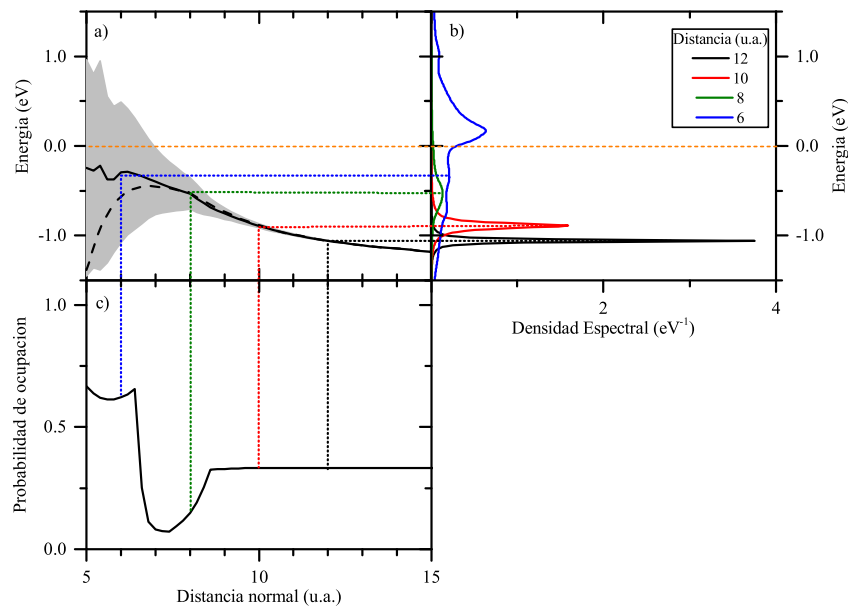


Figura 6.10: Densidad espectral para la configuración $|z\rangle$ en el caso (cs) . b) Nivel de energía corrido y ensanchado. c) Ocupación de equilibrio del nivel.

En la Fig. 6.11b se observa que la probabilidad de ocupación del orbital p_z en el proceso dinámico tiene una evolución similar en las tres aproximaciones, llegando a un estado de carga completamente neutro al final de la trayectoria en los casos (sl) e (is) y casi completamente ocupado en el caso (cs) . Este comportamiento puede entenderse considerando que en las tres aproximaciones estudiadas el nivel ϵ_z permanece por debajo del nivel de Fermi. Por lo tanto, durante la mayor parte de la trayectoria

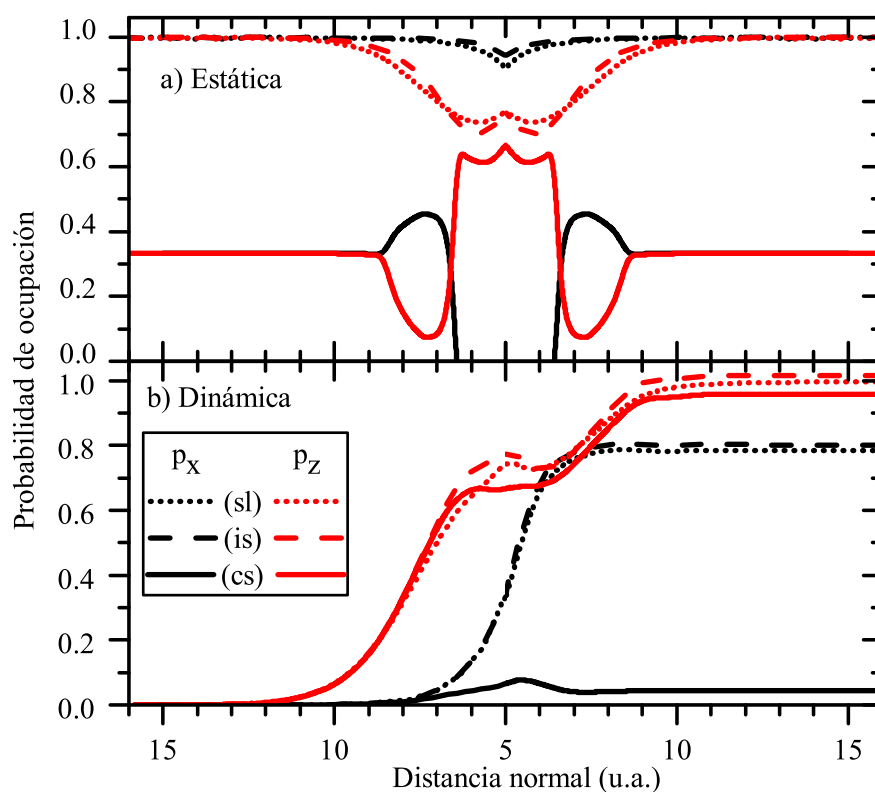


Figura 6.11: a) Probabilidades de ocupación en la situación estática. b) Evolución de la probabilidad de ocupación a lo largo de la trayectoria de entrada (izquierda) y salida (derecha). Se muestra la probabilidad de ocupación de las configuraciones $|x_\sigma\rangle$ y $|z_\sigma\rangle$ para las tres aproximaciones, (sl) , (is) y (cs) . Para los casos (is) y (cs) las probabilidades están sumadas en espín.

sólo se habilitan procesos de captura electrónica para el orbital p_z . Sólo a distancias cercanas a la superficie (5-7 u.a.) el ensanchamiento de este nivel habilita procesos de pérdida electrónica, lo que se traduce en una interrupción del crecimiento monótono de la probabilidad de ocupación al acercarse a la superficie. Durante la trayectoria de salida el crecimiento monótono es retomado. El ensanchamiento del nivel ϵ_z resulta suficiente para que la ocupación al final de la trayectoria sea prácticamente total en los tres casos.

La evolución de la probabilidad de ocupación de la configuración $|x_\sigma\rangle$ en la aproximación (sl) es muy similar a la del caso (is) . Este comportamiento se corresponde con el observado en las Figs. 6.4a y 6.4b: el corrimiento y ensanchamiento del nivel ϵ_x en ambas aproximaciones, (sl) e (is) , es prácticamente idéntico. Por otro lado, en estas aproximaciones el nivel ϵ_x permanece por debajo del nivel de Fermi en todo el rango de distancias a la superficie, lo que se ve reflejado en un crecimiento monótono de la probabilidad de ocupación durante la totalidad de la trayectoria de entrada y salida. Comparado con el del nivel ϵ_z , el ensanchamiento del nivel ϵ_x es menor y se habilita a distancias más cercanas a la superficie. El efecto de este hecho es que la ocupación $\langle \hat{n}_{x_\sigma} \rangle$ varía en un rango de distancias menor respecto a la $\langle \hat{n}_{z_\sigma} \rangle$, y no llega a una ocupación

completa al final de la trayectoria. La probabilidad de ocupación final para este orbital en estas dos aproximaciones es de alrededor de 0,8.

Como se ha discutido en la Sec. 6.1.1, en el caso (*cs*) el nivel ϵ_x presenta un mayor corrimiento, llegando a cruzar el nivel de Fermi. Esto produce una disminución drástica de la probabilidad de ocupación $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$ para esta aproximación, observada en la Fig. 6.11b. La razón de este comportamiento radica en la aproximación de U-infinito: sólo un orbital puede ser ocupado a la vez. Dado que la ocupación del orbital p_z resulta más favorable, la del p_x se ve reducida. Este tratamiento conjunto sólo es capturado por la aproximación (*cs*), que indica claramente que el orbital p_z es el principal canal de transferencia de carga.

La fracción de neutros total calculada en la aproximación (*cs*) es 1, el proyectil se carga completamente. Como ya se ha hecho notar, el orbital p_z resulta el principal canal de transferencia, contribuyendo en un 92% al total. El resto de la transferencia de carga ocurre hacia los dos orbitales restantes, p_x y p_y .

En las restantes aproximaciones, en donde cada orbital se calcula como un canal de carga independiente, la probabilidad de ocupación del orbital p_z resulta 1, mientras que la del p_x (p_y) 0,8. Al aplicar las expresiones de probabilidad independiente para el cálculo de las fracciones de neutros en estas aproximaciones, Ecs. (4.15) y (4.16), se obtiene una probabilidad de ocupación de 0 para el orbital p_x y de 0,04 para el p_z . Se observa entonces que, en este caso, el tratamiento correlacionado es el único consistente. Despreciar la correlación orbital resulta crítico cuando todos los niveles tienen una gran probabilidad de ocupación al tratarse en forma independiente. Por otro lado, la mayor proximidad de los niveles de afinidad al nivel de Fermi (Fig. 6.1) podría indicar que el canal negativo juega un papel más importante que en el caso del sistema Ga/Au.

6.1.3. Dependencia con la temperatura

Como se ha discutido en la sección 5.5, el parámetro r_β^c resulta un buen indicador del régimen de correlación esperado. En la Fig. 6.12 se presenta la variación de r_β^c en función de la distancia a la superficie para cada orbital. Ambos orbitales se encuentran en la región de régimen tipo Kondo, sin embargo, el ensanchamiento del nivel ϵ_x es muy pequeño, lo que produce valores muy negativos de r_β^c . En consecuencia, el comportamiento esperado será más característico de un régimen de orbital semilleno, sin una dependencia apreciable con la temperatura. Por el contrario, el ensanchamiento del nivel ϵ_z es suficiente como para que un régimen Kondo sea esperable. En efecto, la presencia de un pico tipo Kondo en la densidad espectral del orbital p_z en la aproximación (*is*) se ha hecho notar en la sección anterior (Fig. 6.8b).

En la Fig. 6.13 se muestran las probabilidades de ocupación de equilibrio en función

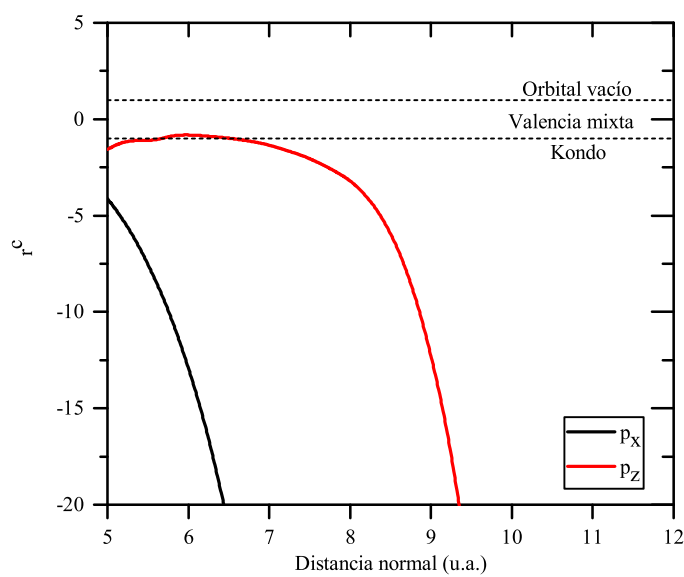


Figura 6.12: Relación r_{β}^c para cada orbital. La separación entre los distintos regímenes se muestra en línea a trazos.

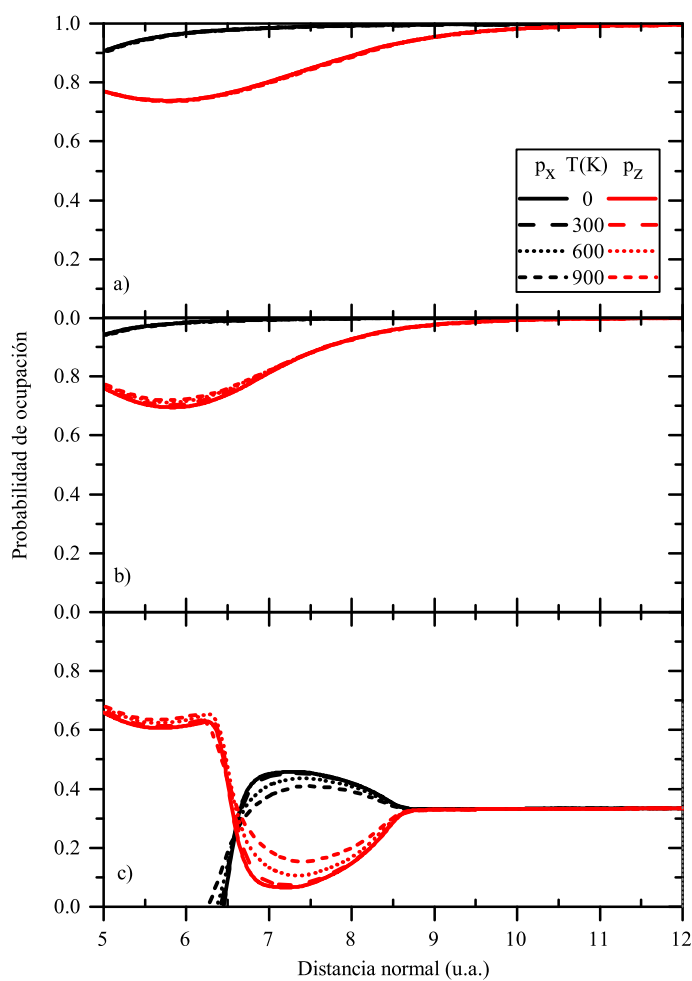


Figura 6.13: Probabilidad de ocupación en equilibrio para distintas temperaturas en función de la distancia para las aproximaciones a) (*sl*), b) (*is*) y c) (*cs*).

de la distancia a la superficie para las tres aproximaciones estudiadas. La probabilidad de ocupación de equilibrio no se ve afectada por la temperatura para el caso (*sl*), mientras que en la aproximación (*is*) la dependencia es muy leve. La temperatura introduce una dependencia apreciable en las probabilidades de ocupación de cada estado solo para el caso (*cs*), debido que en esta aproximación el nivel ϵ_z tiene un ensanchamiento grande en el nivel de Fermi, y el nivel ϵ_x llega a cruzar E_F .

En las Figs. 6.14 y 6.15 se muestran las densidades espectrales de cada configuración a distancias y temperaturas seleccionadas para los casos (*is*) y (*cs*), respectivamente.

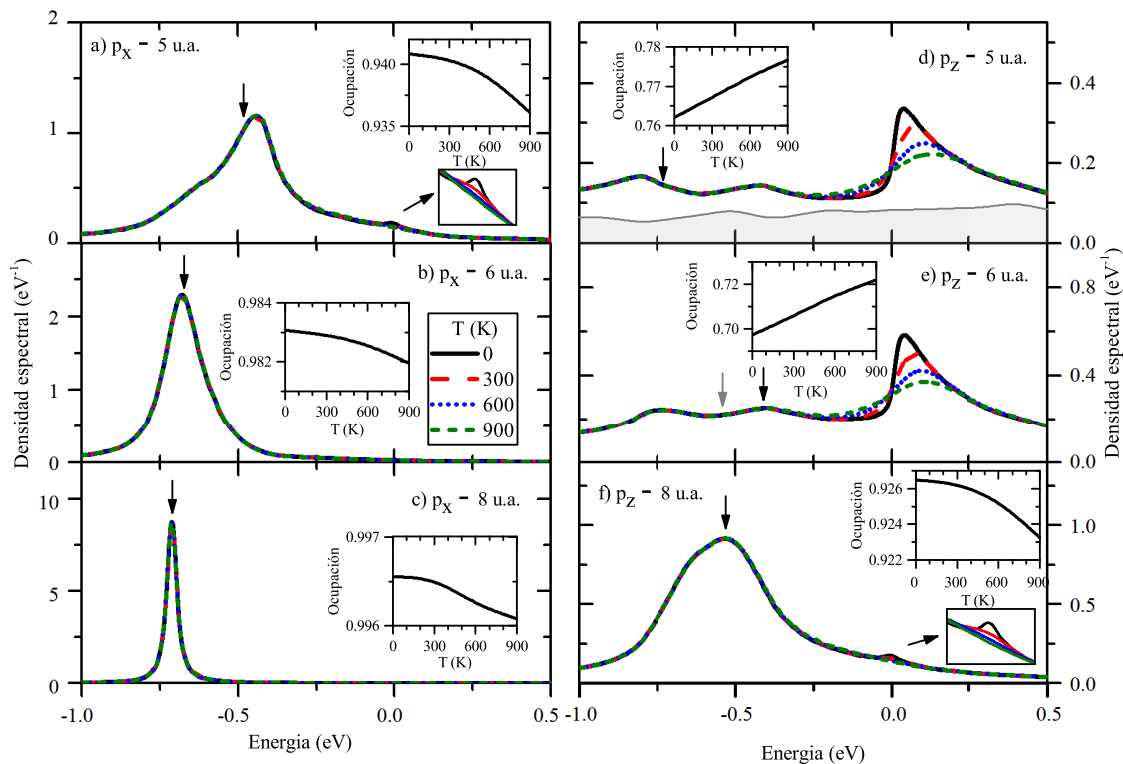


Figura 6.14: Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (*is*) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el *inset*. En d) se muestra la DOS de la Ag, cuya estructura influye en la densidad espectral muy extendida.

En la Fig. 6.14 se observa que las densidades espectrales del orbital p_x no presentan una variación apreciable con la temperatura, salvo a 5 u.a. (Fig. 6.14a), en donde se observa la aparición de un pico Kondo. El mismo es pequeño debido al leve ensanchamiento del nivel ϵ_x en esta aproximación.

Por otro lado, para el orbital p_z se advierte un pico Kondo a una distancia relativamente grande de la superficie, 8 u.a. (Fig. 6.14f). Este pico se ensancha al disminuir la distancia a la superficie, producto del aumento en el ensanchamiento del nivel y el pasaje de un régimen Kondo a uno de valencia mixta (Figs. 6.14e y 6.14f). Una vez

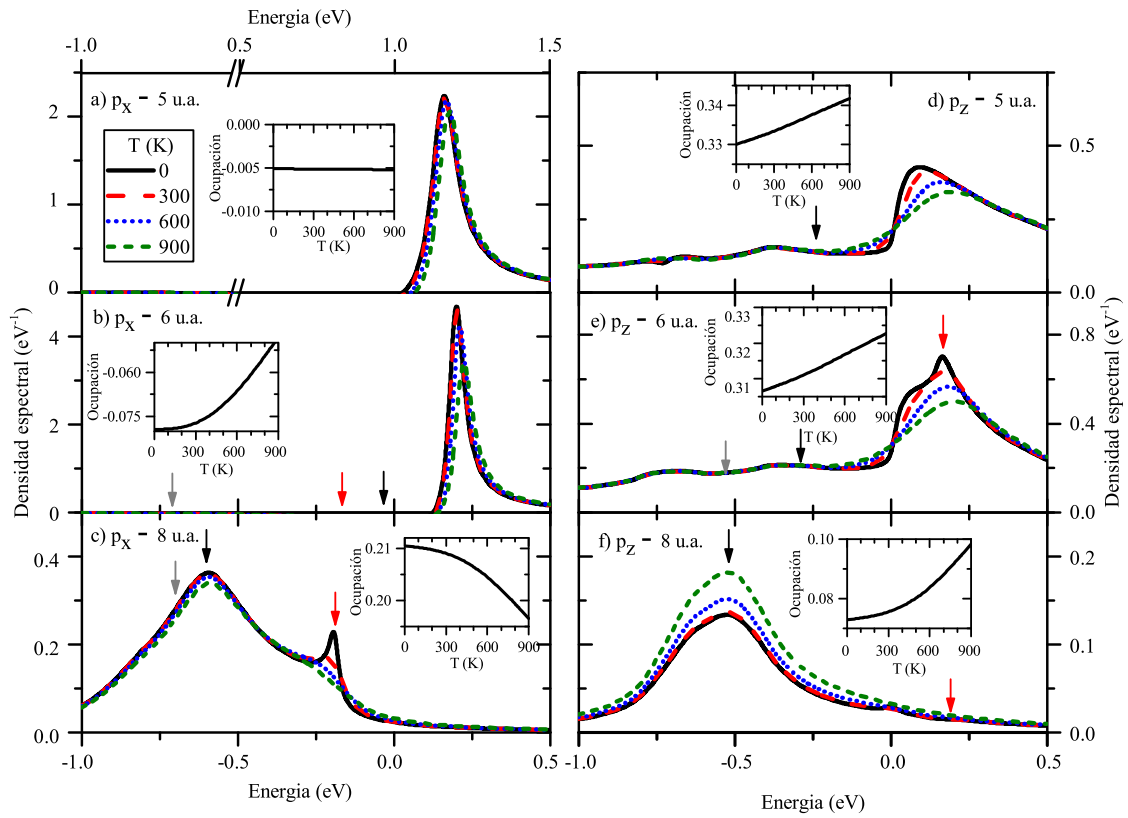


Figura 6.15: Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (*cs*) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La flecha roja indica el valor de la diferencia de energía entre los niveles. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el *inset*.

más, la influencia de la estructura de la DOS del sólido es más marcada cuando la densidad espectral se encuentra más extendida (Fig. 6.14d).

En la Fig. 6.15 se pone de manifiesto el tratamiento en conjunto de los orbitales. En la misma se observa que la dependencia en temperatura de la ocupación de equilibrio del orbital p_z se traslada también al p_x , que no mostraba variaciones importantes en las densidades espectrales al variar la temperatura en el caso (*is*). Más aún, en la Fig. 6.15c se observa la aparición de un pico ubicado a una energía de $-0,19$ eV, con una dependencia con la temperatura característica de un pico Kondo. La posición de este pico corresponde a la diferencia entre las energías de los niveles de un electrón, $\epsilon_z - \epsilon_x$. La resonancia en este punto es introducida por el término dado por la Ec. (4.65) de la autoenergía, presente sólo en el cálculo correlacionado, que pone de manifiesto el comportamiento correlacionado de los orbitales. El pico sólo es apreciable si ambos niveles se encuentren por debajo de E_F con un ancho habilitado. Un pico similar se observa para el orbital p_z a 6 u.a., Fig. 6.15d. En este caso el pico se encuentra montado sobre el correspondiente al régimen de valencia mixta, en un valor de energía de 0,16

eV. Esta posición corresponde a la diferencia de energías $\epsilon_x - \epsilon_z$

Respecto a la evolución dinámica, el sistema no presenta cambios significativos en la ocupación final en el rango de temperaturas y variaciones de función trabajo estudiados (0-900 K y $\pm 0,1$ eV, respectivamente).

6.1.4. Conclusiones para el sistema Ga/Ag

Al variar uno de los elementos del sistema se varían al mismo tiempo distintos parámetros característicos, tales como la posición de los niveles de energía respecto al nivel de Fermi y los acoplamientos entre los átomos. Para el sistema Ga/Ag, el acoplamiento entre los átomos no presenta una variación muy marcada respecto a la del sistema Ga/Au. La principal variación viene dada por el cambio en la función trabajo del metal que, al disminuir notablemente, deja a los niveles de un electrón por debajo del nivel de Fermi en todo el rango de distancias.

En las aproximaciones (*sl*) e (*is*), los anchos y corrimientos son similares, y ambos niveles permanecen por debajo del nivel de Fermi aún considerando sus corrimientos. La posición de los niveles respecto al nivel de Fermi se pone de manifiesto en las probabilidades de ocupación de equilibrio, que resultan muy cercanas a la unidad para ambos orbitales considerados de manera independiente. Es de destacar que para la configuración $|z_\sigma\rangle$ en la aproximación (*is*), el ensanchamiento del nivel habilita la aparición de un pico tipo Kondo, que no puede ser reproducido por el cálculo (*sl*). La evolución dinámica de la probabilidad de ocupación en estas dos aproximaciones refleja también el comportamiento de los niveles de un electrón. La ocupación del orbital p_x crece de manera monótona en la región de ensanchamiento apreciable, mientras que la ocupación del orbital p_z muestra una interrupción en el crecimiento monótono en la región en donde el ensanchamiento del nivel ϵ_z habilita procesos de pérdida. Ambos orbitales terminan la trayectoria con una elevada probabilidad de ocupación.

En contraste, el tratamiento correlacionado de los orbitales marca una clara diferencia entre ellos: el corrimiento del nivel ϵ_x , debido a la interacción con el ϵ_z , es suficiente para que cruce el nivel de Fermi; mientras que el nivel ϵ_z permanece por debajo de E_F . Una consecuencia de esta interacción es la drástica disminución de la ocupación de equilibrio del orbital p_x cerca de la superficie, donde el nivel ϵ_x queda por encima del nivel de Fermi. Además, la probabilidad de ocupación de equilibrio en función de la distancia a la superficie (Fig. 6.11a) muestra una estructura como la observada en el caso Ga/Au, donde la ocupación de un orbital crece a expensas de la ocupación de los restantes. A su vez, el comportamiento correlacionado se traslada al proceso dinámico, donde se observa que el orbital p_x termina la trayectoria con una probabilidad de ocupación baja, debido a que es el p_z el que resulta ser el principal canal de transferencia de carga. De este modo, la neutralización es completa, mayoritariamente hacia

el orbital p_z y resulta independiente de la temperatura y la función trabajo.

La diferencia fundamental introducida por la aproximación (cs) es la definición de un canal de transferencia de carga claramente preferencial, en contraste con las aproximaciones de estados independientes (sl) e (is), en las cuales las probabilidades de ocupación para los distintos orbitales resultan similares. Esta es una consecuencia de la aproximación de U-infinito correctamente tratada con muchos orbitales posibles, en donde sólo puede haber un orbital ocupado a la vez. Este tratamiento resulta crucial para una adecuada descripción del proceso de transferencia de carga, ya que la fracción de neutros calculada asumiendo probabilidades independientes en los casos (sl) e (is) no resulta consistente.

6.2. Sistema In/Au

El tercer sistema estudiado en este trabajo es el de In/Au, esto es, se varía el proyectil respecto al sistema Ga/Au, manteniendo el elemento del blanco. El In se encuentra debajo del Ga en la tabla periódica, su configuración electrónica es $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$, con un único electrón en un orbital de valencia tipo p, al igual que el Ga.

En el estudio del sistema Ga/Ag se ha observado que la posición relativa de los niveles de un electrón respecto al nivel de Fermi es un parámetro de importancia fundamental. Para el sistema In/Au, la neutralización involucra el nivel de ionización del In, que es de $-5,78$ eV. La diferencia entre este nivel de energía y el correspondiente al Ga ($-5,99$ eV) es equivalente a un aumento en la función trabajo del Au de $0,21$ eV, es decir un 4% . Dada la respuesta del sistema Ga/Au a variaciones de este parámetro (Fig. 5.19), para el sistema In/Au se espera una disminución de la probabilidad de ocupación respecto a la obtenida para el sistema Ga/Au.

La posición de los niveles de un electrón respecto al nivel de Fermi para este sistema se presenta en la Fig. 6.16. Como se ha hecho notar, la principal diferencia viene dada por la nueva posición de los niveles respecto al nivel de Fermi. Comparados con los niveles del sistema Ga/Au (Fig. 5.2), en este caso los niveles cruzan por encima del nivel de Fermi a una distancia mayor de la superficie, y quedan desplazados hacia energías mayores.

Una vez más, los niveles correspondientes a la fluctuación de carga $\text{In}^0 \leftrightarrow \text{In}^-$ se encuentran considerablemente alejados del nivel de Fermi, lo que permite realizar una aproximación de U-infinito y seleccionar sólo las configuraciones con cero o un electrón en la capa de valencia.

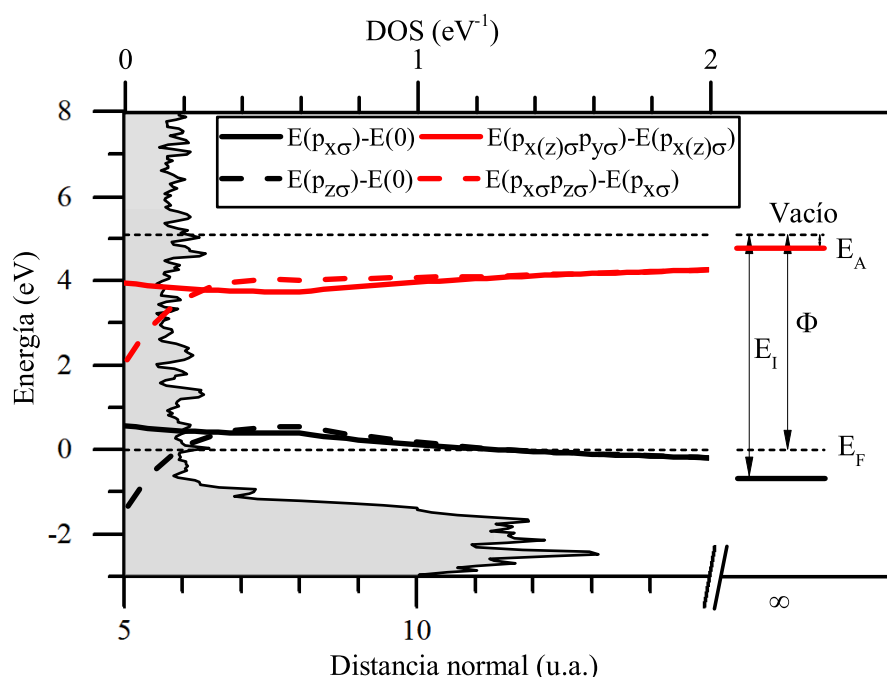


Figura 6.16: Niveles de energía de un electrón definidos como la diferencia de energía total entre las configuraciones de la Tab. 5.1 para el sistema In/Au. La energía de Fermi es tomada como cero. La energía de ionización, E_I , la energía de afinidad, E_A , y la función trabajo del Au, Φ , son indicadas en el lado derecho. Se muestra también la DOS total del Au(100) (área sombreada).

6.2.1. Anchos y corrimientos

En este caso el metal del blanco es Au, al igual que en el sistema Ga/Au. Por lo tanto la matriz densidad, la función trabajo y demás parámetros del sólido son los mismos que en el caso Ga/Au. Los términos de acople $V_{\alpha i}$, calculado con el modelo de enlace de a pares, se presentan en la Fig. 6.17, junto a la matriz densidad del Au (ya presentada en la Fig. 5.3). Para este caso, los términos $V_{\alpha i}$ son similares en magnitud a los obtenidos para el sistema Ga/Au.

Los niveles de energía originales con sus correspondientes anchos son mostrados en la Fig. 6.18, mientras que los niveles corridos y ensanchados por la interacción con la superficie son mostrados en la Fig. 6.19. Se observa que, en este caso, el comportamiento de los niveles es cualitativamente muy similar al del sistema Ga/Au (Figs. 5.4 y 5.5), aunque los mismos se encuentran desplazados hacia mayores energías respecto del nivel de Fermi. En consecuencia, los niveles cruzan el nivel de Fermi lejos de la superficie, sin un ancho definido y siendo aún degenerados. Esto indica que no se debe esperar una estructura en la dependencia de la probabilidad de ocupación de equilibrio con la distancia, como la observada en los sistemas Ga/Au y Ga/Ag (Figs. 5.12a y 6.11a).

Dado que para todas las aproximaciones estudiadas el nivel ϵ_x permanece por encima del nivel de Fermi durante la trayectoria, la probabilidad de ocupación para este orbital será muy baja en todos los casos. El nivel ϵ_z permanece definido por encima del nivel

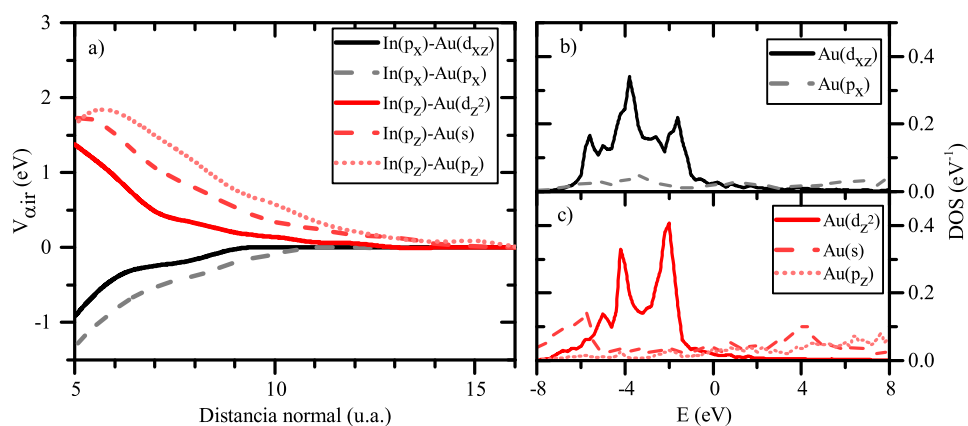


Figura 6.17: a) Términos de acople In-Au en función de la distancia normal a la superficie. b) y c) DOS parciales correspondientes a los estados activos del Au.

de Fermi en un rango de distancias mayor, lo que producirá una disminución de la probabilidad de ocupación de la trayectoria dinámica respecto al sistema Ga/Au.

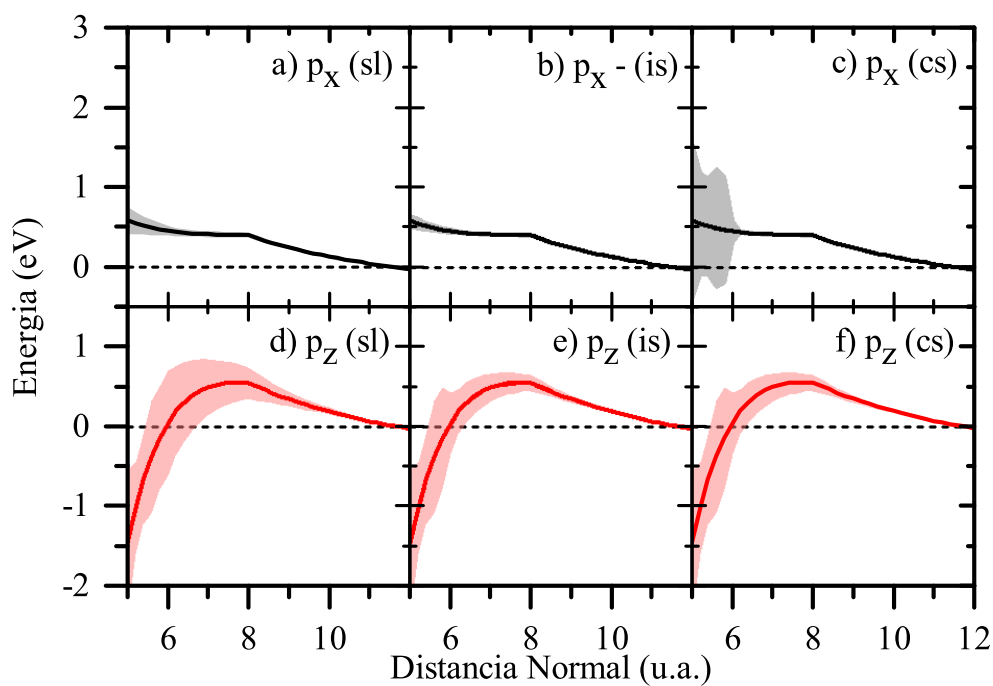


Figura 6.18: Niveles de energía del In en el sistema In/Au con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación.

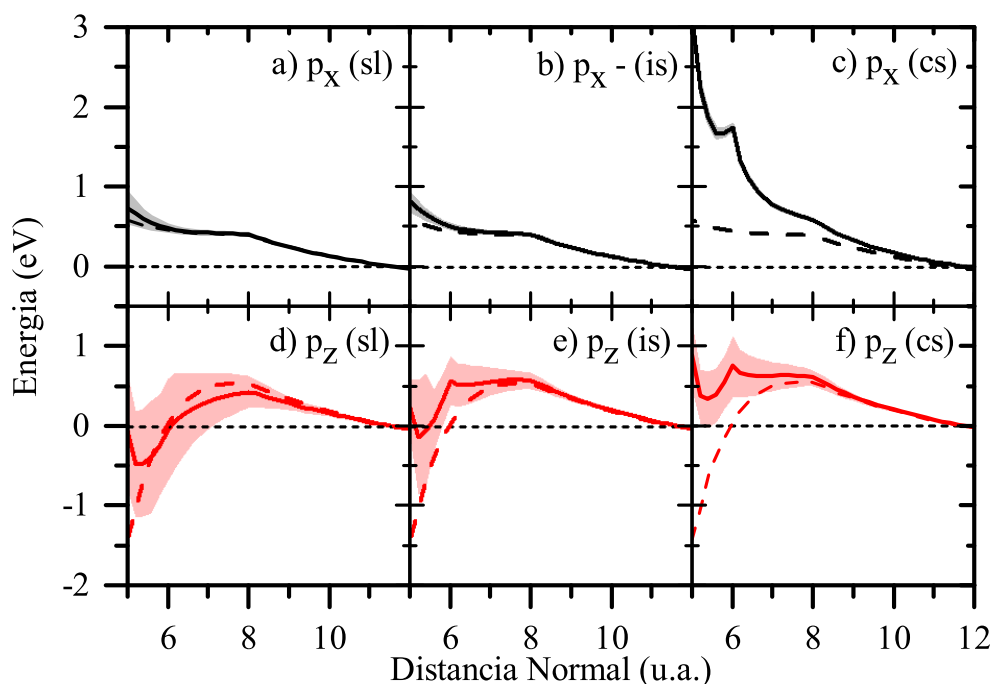


Figura 6.19: Niveles de energía corridos del In en el sistema In/Au (línea llena) con sus correspondientes anchos (sombreados) en función de la distancia normal a la superficie. Los resultados se muestran para cada aproximación. Los niveles originales se muestran en línea de trazos.

6.2.2. Evolución de la probabilidad de ocupación del ion a lo largo de la trayectoria

Situación estática

Las densidades espectrales para cada configuración y aproximación, comparadas con los niveles corridos y ensanchados y las ocupaciones de equilibrio se muestran en las Figs. 6.20-6.25.

Dado que los niveles cruzan el nivel de Fermi a una distancia de la superficie en donde su ensanchamiento es pequeño, la disminución en la probabilidad de ocupación de equilibrio es relativamente abrupta en todos los casos. En las tres aproximaciones estudiadas, el nivel ϵ_x permanece por encima del nivel de Fermi en el rango de distancias en que su ensanchamiento habilitará procesos de transferencia de carga. Este hecho se ve reflejado en las figuras correspondientes al orbital p_x , Figs. 6.20, 6.22 y 6.24, en las que se observa que la probabilidad de ocupación de equilibrio para esta configuración es cercana a cero mientras el nivel está por encima de E_F .

Lejos de la superficie, la probabilidad de ocupación del orbital p_z es similar a la del p_x (p_y), ya que los estados son prácticamente degenerados. El corrimiento del nivel ϵ_z hacia mayores energías, respecto al sistema Ga/Au, produce que la ocupación de equilibrio se mantenga en valores bajos en un amplio rango de distancias. El comportamiento de la ocupación de los distintos orbitales difiere de manera apreciable sólo

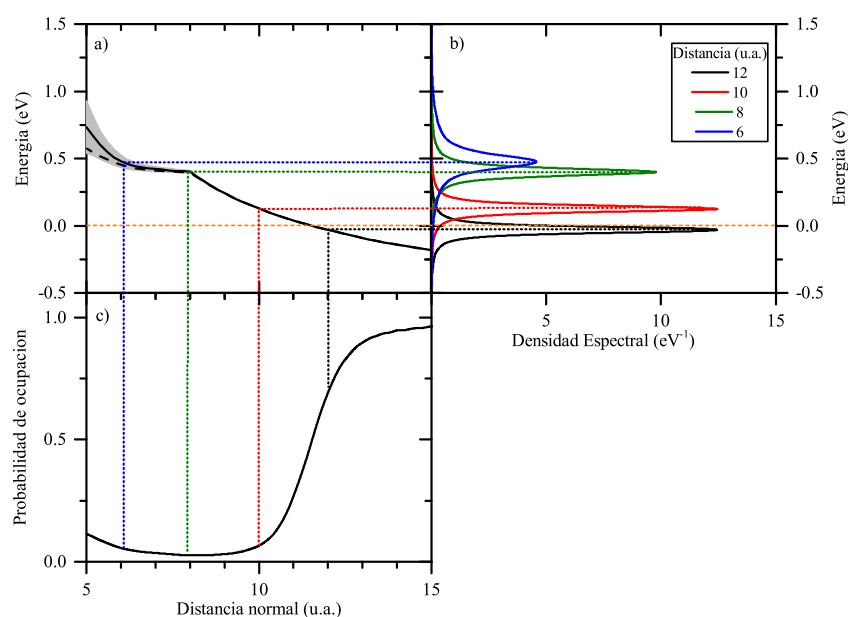


Figura 6.20: a) Densidad espectral para la configuración $|x\rangle$ en el caso (sl) , comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

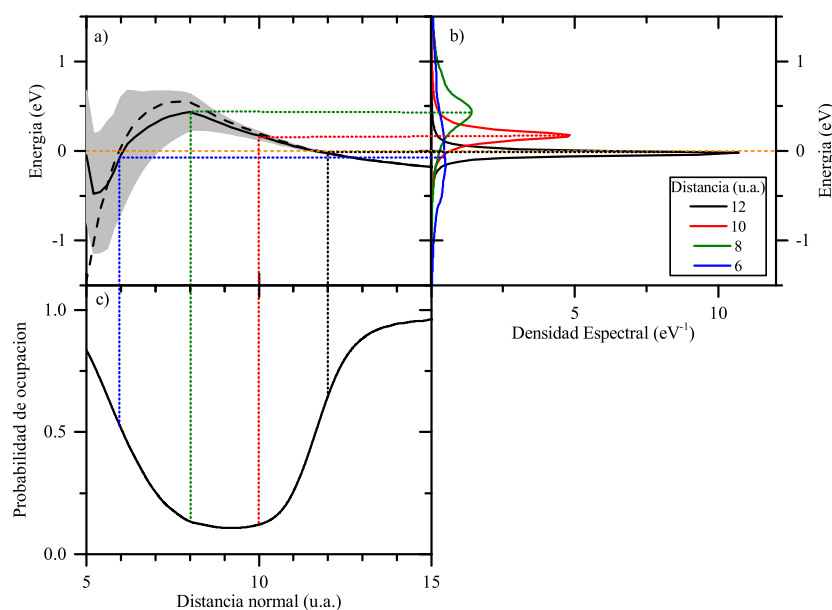


Figura 6.21: a) Densidad espectral para la configuración $|z\rangle$ en el caso (sl) , comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

a distancias relativamente cercanas a la superficie, entre 5 y 8 u.a.. Debido al mayor ensanchamiento del nivel ϵ_z , se produce un aumento de la probabilidad de ocupación $\langle \hat{n}_{z\sigma} \rangle$ en este rango de distancias a la superficie (Figs. 6.21, 6.23 y 6.25).

Como se había adelantado, el comportamiento particular de la probabilidad de ocupación de equilibrio en función de la distancia observado en los sistemas Ga/Au y Ga/Ag para la aproximación (cs) , en los cuales la ocupación $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$ crece a expensas de

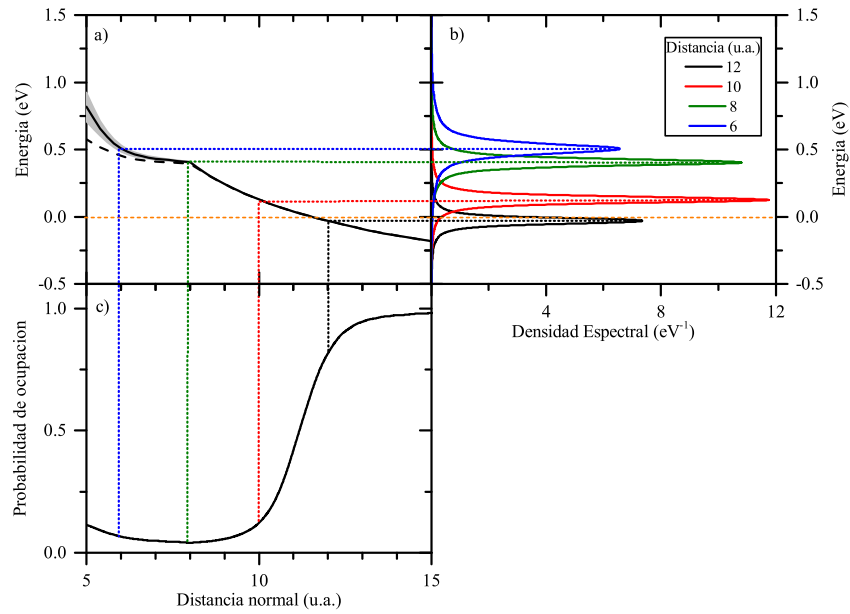


Figura 6.22: a) Densidad espectral para la configuración $|x\rangle$ en el caso (is) , comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

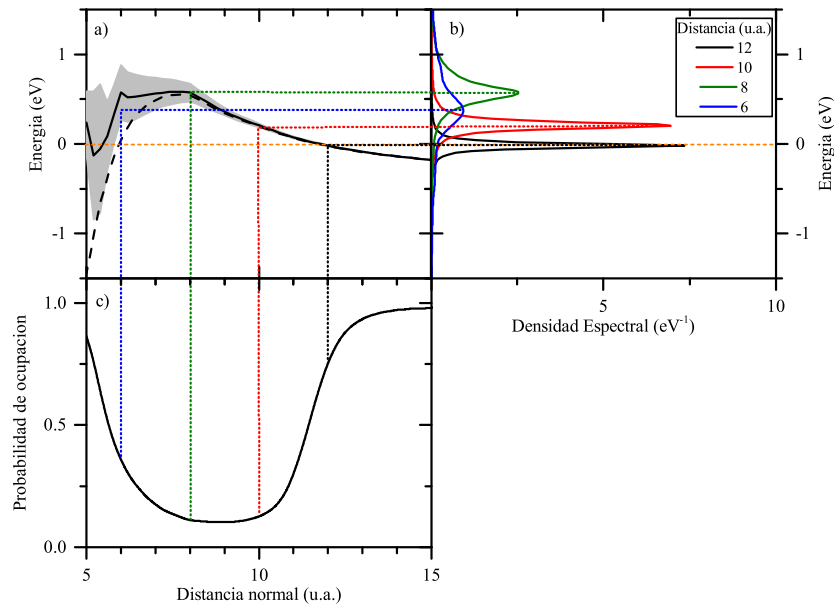


Figura 6.23: a) Densidad espectral para la configuración $|z\rangle$ en el caso (is) , comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

un decrecimiento de $\langle \hat{n}_{z\sigma} \rangle$ cuando ϵ_z cruza el nivel de Fermi con un ancho apreciable, no se observa en este sistema (Figs. 6.24 y 6.25). La ausencia de esta estructura se debe a que los niveles aún son degenerados al cruzar el nivel de Fermi.

En la Fig. 6.26a se muestra la dependencia de las probabilidades de ocupación de equilibrio en función de la distancia para las tres aproximaciones y los dos orbitales. En la misma se pone de manifiesto una vez más que el desdoblamiento de los orbita-

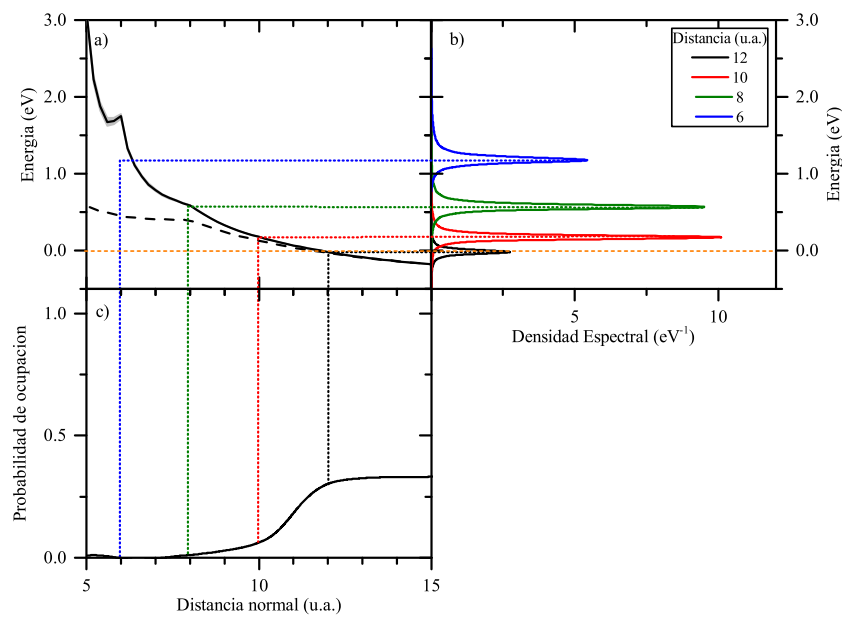


Figura 6.24: a) Densidad espectral para la configuración $|x\rangle$ en el caso (cs) , comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

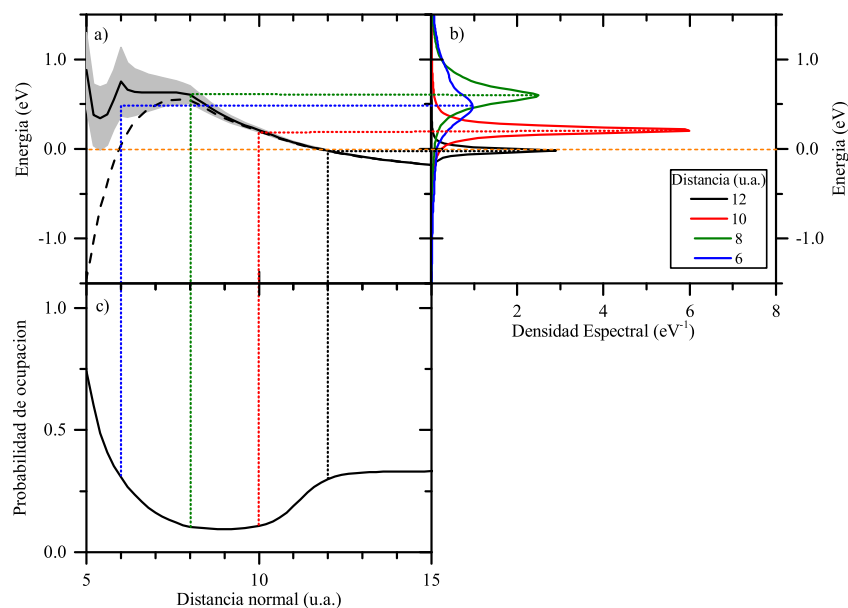


Figura 6.25: a) Densidad espectral para la configuración $|z\rangle$ en el caso (cs) , comparada con el nivel de energía corrido y ensanchado (b)). c) Ocupación de equilibrio del nivel.

les comienza a producir un cambio de comportamiento apreciable en la ocupación de equilibrio a una distancia de aproximadamente 8 u.a.. En esta figura puede observarse además la similitud entre los resultados de las distintas aproximaciones para ambos orbitales. La ocupación del nivel p_x disminuye en la aproximación (cs) debido al mayor corrimiento del nivel ϵ_x .

Las diferencias entre las diferentes aproximaciones en la Fig. 6.26a son mucho menos

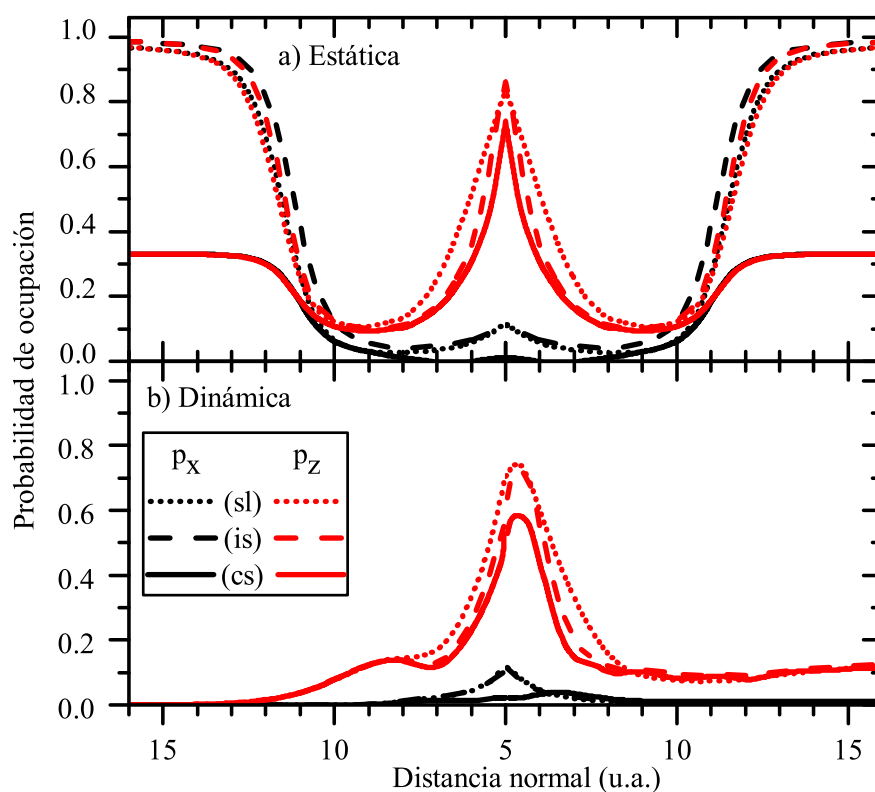


Figura 6.26: a) Probabilidades de ocupación en la situación estática. b) Evolución de la probabilidad de ocupación a lo largo de la trayectoria de entrada (izquierda) y salida (derecha). Se muestra la probabilidad de ocupación de las configuraciones $|x_\sigma\rangle$ y $|z_\sigma\rangle$ para las tres aproximaciones, (sl) , (is) y (cs) . Para los casos (is) y (cs) las probabilidades están sumadas en espín.

marcadas para este sistema que para el caso de Ga/Au, mostrado en la Fig. 5.12a. Esto se corresponde con la evolución de la probabilidad de ocupación durante la trayectoria dinámica, mostrada en la Fig. 6.26b. Las diferentes aproximaciones dan resultados similares para la ocupación de cada orbital. La probabilidad de ocupación final es de alrededor de 0,1 para el orbital p_z y prácticamente despreciable para el p_x (p_y), considerablemente menores a los resultados obtenidos para el sistema Ga/Au. La posición relativa de los niveles de energía, desplazados a mayores energías respecto al caso Ga/Au, conduce a un comportamiento similar de los resultados de las distintas aproximaciones.

6.2.3. Dependencia con la temperatura y la función trabajo

Situación estática

Analizando la dependencia del parámetro r_β^c con la distancia a la superficie, Fig. 6.27, se observa que el orbital p_x se encuentra predominantemente en la región del régimen de orbital vacío, muy alejado del régimen de valencia mixta (comparar con la Fig. 5.13 para el sistema Ga/Au). Por otro lado, los valores que toma r_z^c sugieren un

régimen del tipo valencia mixta con carácter de orbital vacío para el orbital p_z en el rango de distancias de interacción con la superficie.

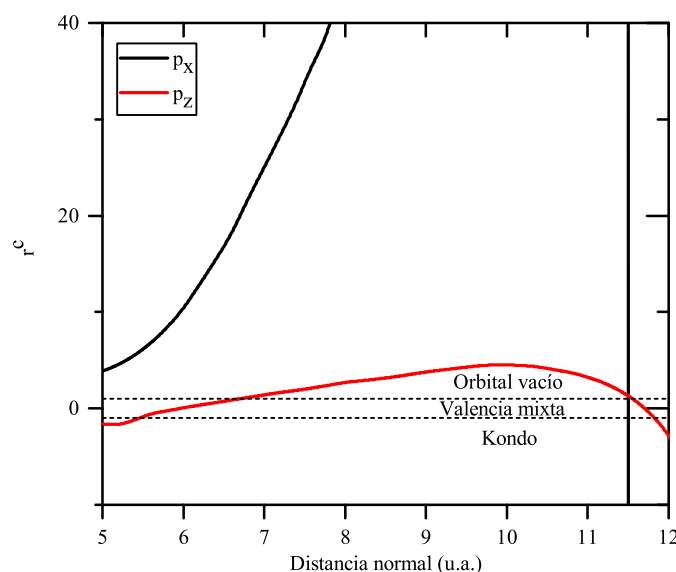


Figura 6.27: Relación r_β^ϵ para cada orbital. La separación entre los distintos regímenes se muestra en línea a trazos.

La Fig. 6.28 muestra las probabilidades de ocupación de equilibrio de los orbitales en las distintas aproximaciones. Se observa una vez más como la degeneración orbital se mantiene hasta distancias de alrededor de 10 u.a., y no introduce diferencias significativas en las ocupaciones de cada orbital sino hacia una distancia de aproximadamente 8 u.a.. A distancias menores que 8 u.a. la ruptura de degeneración se manifiesta claramente: la ocupación del orbital p_z aumenta debido al ensanchamiento del nivel ϵ_z , mientras que la del orbital p_x , con un nivel bien definido por encima del nivel de Fermi, se mantiene en valores bajos. Una vez más, se observa la similitud entre los resultados de las diferentes aproximaciones. Como se ha discutido anteriormente, en la aproximación (*cs*) la ocupación $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$ disminuye debido al corrimiento del nivel ϵ_x (Fig. 6.28c). El cambio en la dependencia con la temperatura se produce en el punto en el que los orbitales cruzan el nivel de Fermi, pasando de un régimen tipo Kondo para distancias mayores a 11-12 u.a., a uno de tipo valencia mixta (p_z) u orbital vacío (p_x) para distancias menores.

Debido a la posición de los niveles de energía respecto al nivel de Fermi, y considerando el valor del parámetro r_β^ϵ en función de la distancia a la superficie, no es de esperar una dependencia marcada con la temperatura en las densidades espectrales. Este hecho puede verificarse observando las Figs. 6.29 y 6.30, en las cuales se muestran las densidades espectrales a distancias y temperaturas seleccionadas para las aproximaciones (*is*) y (*cs*).

Lejos de la superficie, las densidades espectrales para ambas aproximaciones, (*is*) y

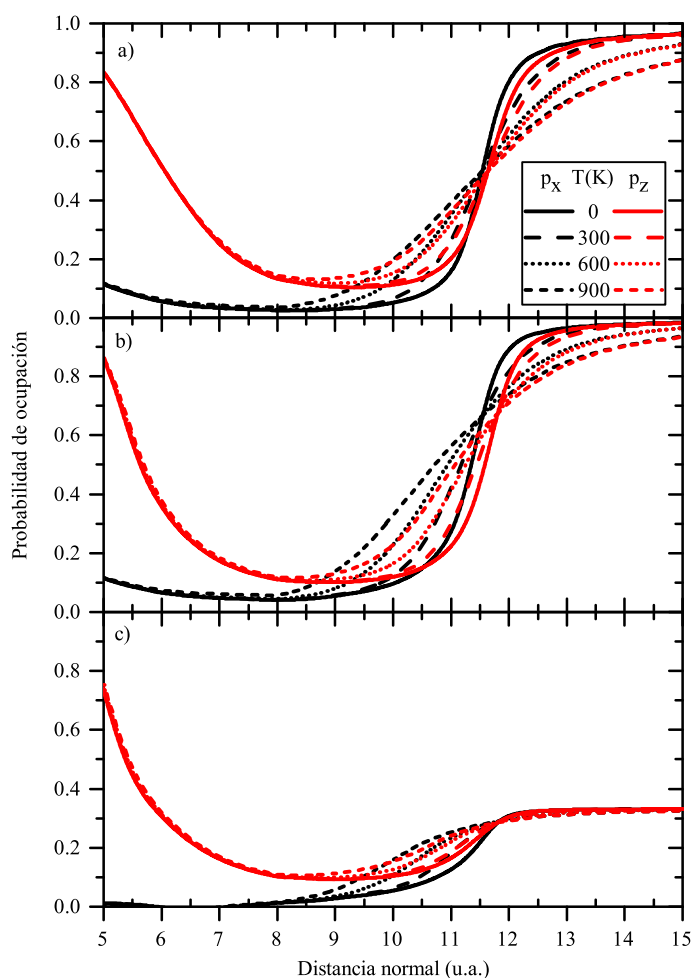


Figura 6.28: Probabilidad de ocupación en equilibrio para distintas temperaturas en función de la distancia para las aproximaciones a) (*sl*), b) (*is*) y c) (*cs*).

(*cs*), no presentan una variación marcada con la temperatura (distancias de 10 y 12 u.a. en las Figs. 6.29 y 6.30). Se observa la inversión en la dependencia de la ocupación con la temperatura al cruzar el nivel de Fermi, pasando de un régimen Kondo con dependencia negativa (a 12 u.a.) a uno con características de orbital vacío con dependencia positiva (a 10 u.a.). A una distancia de 5 u.a. se observa en la aparición de un pico tipo Kondo en la densidad espectral del orbital p_z , Figs. 6.29d y 6.30d. En la aproximación (*cs*), la dependencia en temperatura se traslada también a la densidad espectral del orbital p_x , debido al tratamiento en conjunto de las configuraciones.

Proceso dinámico

Los resultados obtenidos en las secciones anteriores muestran un comportamiento similar en las tres aproximaciones consideradas para este sistema. Esta similitud se mantiene al comparar la dependencia en temperatura de la fracción de neutros en el proceso dinámico para las distintas aproximaciones, Fig. 6.31. Se observa que la fracción de neutros presenta una dependencia monótonamente creciente con la temperatura,

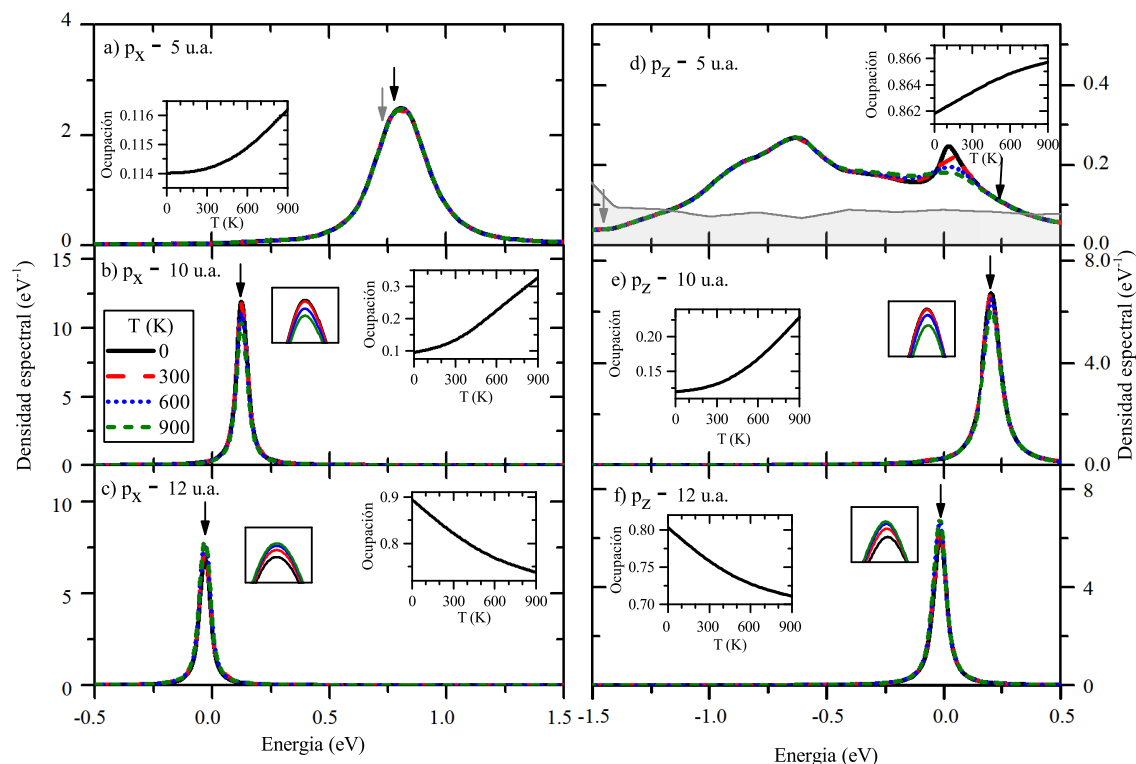


Figura 6.29: Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (*is*) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el *inset*. En d) se muestra la DOS del Au, cuya estructura influye en la densidad espectral muy extendida.

producto del régimen con característica de orbital vacío que domina durante la totalidad de la trayectoria para ambos orbitales.

En la Fig. 6.32 se presenta la variación con la temperatura de la fracción de neutros para distintos valores de la función trabajo. Se observa que la aproximación (*sl*) resulta más sensible a variaciones de este parámetro. Esto puede entenderse a partir de la posición de los niveles de energía, mostrados en la Fig. 6.19. En la aproximación (*sl*), el nivel ϵ_z con su ensanchamiento se solapa con el nivel de Fermi en un rango amplio de distancias, mientras que en el resto de las aproximaciones, permanece más alejado. Por este motivo, una variación en la función trabajo produce un cambio más marcado en la ocupación en la aproximación (*sl*).

6.2.4. Conclusiones para el sistema In/Au

La diferencia entre las energías de ionización del In y el Ga produce una variación en la posición relativa de los niveles de energía de un electrón, que se encuentran desplazados a mayores energías en el sistema In/Au respecto al caso Ga/Au. De esta

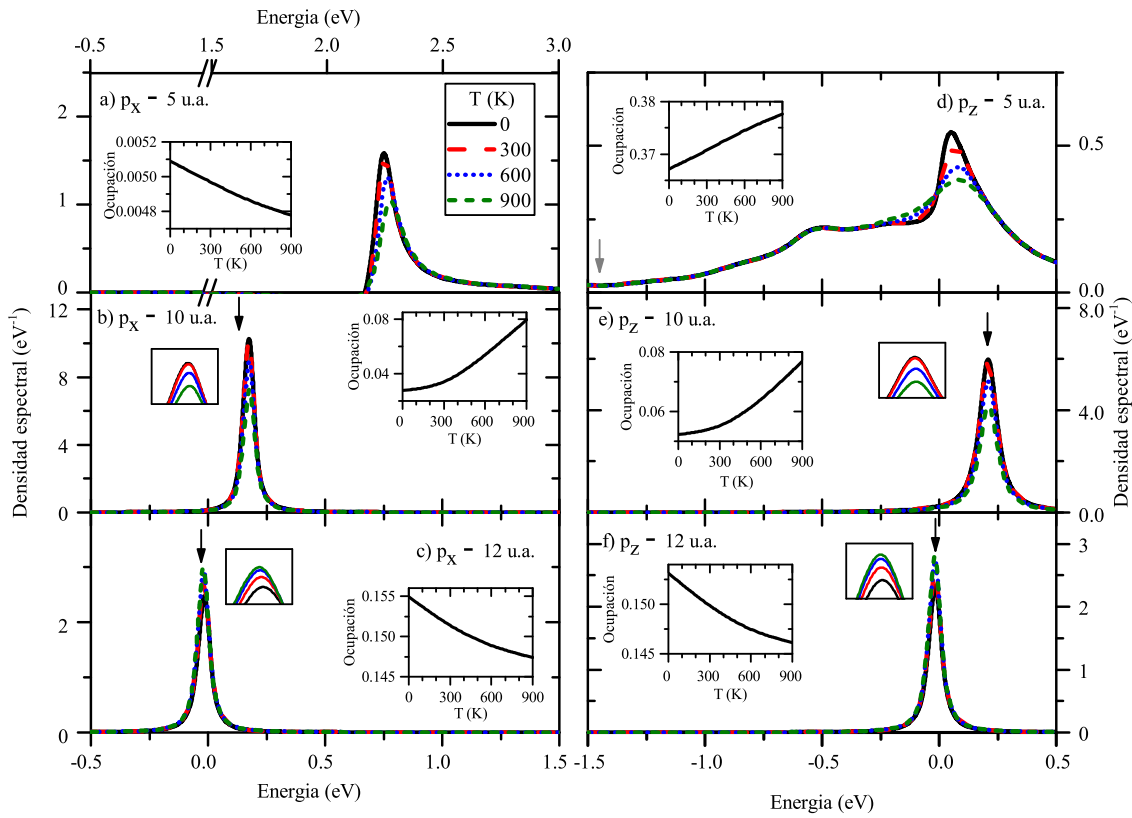


Figura 6.30: Densidad espectral ($\rho_{\alpha\sigma}$) en la aproximación (*cs*) a diferentes temperaturas y distancias átomo-superficie. La flecha negra indica la posición del nivel de energía corrido, la gris el nivel original si la diferencia es apreciable. La dependencia en temperatura de la probabilidad de ocupación se muestra en el *inset*.

forma, los ensanchamientos y corrimientos de los niveles ϵ_x y ϵ_z tienen características similares a las observadas en el caso Ga/Au, pero se encuentran en general más alejados del nivel de Fermi.

Los niveles cruzan el nivel de Fermi siendo prácticamente degenerados, sin un ancho importante. Esto produce una disminución relativamente abrupta de la ocupación de equilibrio para todos los orbitales y aproximaciones. Por este mismo motivo no se observa el comportamiento particular observado en los sistemas Ga/Au y Ga/Ag para la aproximación (*cs*), en los cuales la ocupación $\langle \hat{n}_{x\sigma} \rangle$ crece a expensas de un decrecimiento de $\langle \hat{n}_{z\sigma} \rangle$ cuando ϵ_z cruza el nivel de Fermi con un ancho apreciable. El nivel ϵ_x permanece por encima del nivel de Fermi cerca de la superficie, por lo que la ocupación de equilibrio se mantiene en valores cercanos a cero en esta región. Por otro lado, el ensanchamiento del nivel ϵ_z habilita un incremento en la ocupación.

Al comparar las ocupaciones de equilibrio y la evolución de la probabilidad de ocupación entre las tres aproximaciones estudiadas, se observan resultados muy similares. La ocupación del orbital p_x al final de la trayectoria para el proceso dinámico resulta muy baja, mientras que para el orbital p_z corresponde a aproximadamente 0,1. Am-

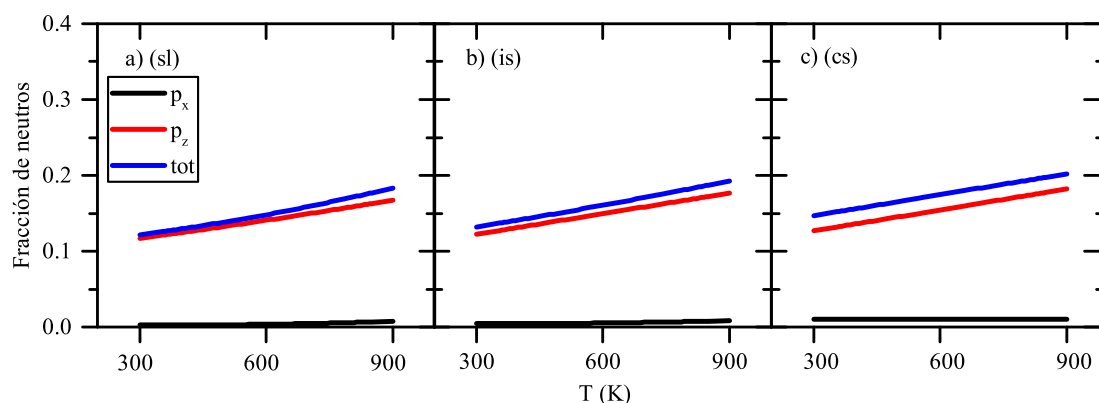


Figura 6.31: Dependencia en temperatura de la fracción de neutros y las contribuciones parciales de las configuraciones $|x_\sigma\rangle$ y $|z_\sigma\rangle$ para cada aproximación en el sistema In/Au. Las contribuciones están sumadas en espín para los casos (*is*) y (*cs*).

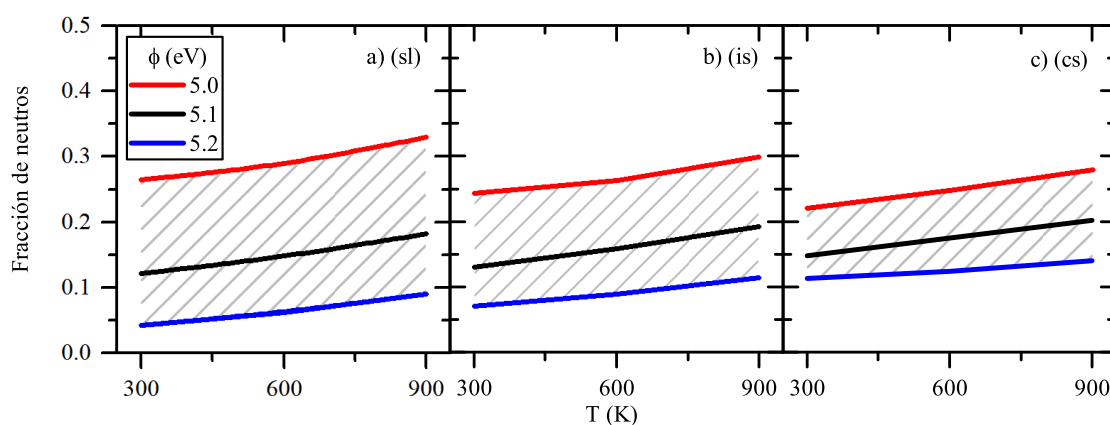


Figura 6.32: Dependencia en temperatura de la fracción de neutros en la aproximación (*cs*) para distintos valores de función trabajo para el sistema In/Au.

bas ocupaciones son considerablemente inferiores a las obtenidas para el caso Ga/Au, debido a la posición de los niveles de energía respecto al nivel de Fermi.

La dependencia en temperatura de las ocupaciones de equilibrio se corresponde con los regímenes esperados. A distancias mayores a 12 u.a. de la superficie, se observa una disminución de la ocupación con la temperatura, correspondiente a un régimen de tipo Kondo. Luego de que los niveles cruzan el nivel de Fermi se obtiene una dependencia positiva de la ocupación con la temperatura, característica de un régimen del tipo orbital vacío o valencia mixta.

La dependencia con la temperatura de la fracción de neutros en el proceso dinámico se corresponde con la de la ocupación de equilibrio. Se obtiene una ocupación monótonamente creciente con la temperatura para las tres aproximaciones estudiadas.

Respecto a la variación de la fracción de neutros con la función trabajo, se obtiene una dependencia más marcada con este parámetro con la aproximación (*sl*). Este comportamiento se debe a que para esta aproximación el nivel ϵ_z con su ensanchamiento

se solapan con el nivel de Fermi en un mayor rango de distancias, haciendo al sistema más sensible a su variación. A su vez, el tratamiento correlacionado de los orbitales es la aproximación que muestra menos dependencia con la función trabajo, lo que resulta consistente con los anchos y corrimientos de niveles producidos por la interacción de los distintos orbitales con la superficie.

Capítulo 7

Conclusiones

*“ And Spring herself, when she woke at dawn
Would scarcely know that we were gone.”*

— Ray Bradbury - There will come soft rains

Se estudió el problema de la transferencia de carga en colisiones de Ga^+ en una superficie de oro de manera exhaustiva. A partir de la posición de los niveles de ionización y afinidad del Ga respecto al nivel de Fermi del Au, se infirió que el proceso más probable es la fluctuación de carga $\text{Ga}^+ \leftrightarrow \text{Ga}^0$, lo que llevó a considerar sólo las configuraciones de cero y un electrón.

Dado que en el Ga^+ la neutralización ocurre a una capa tipo p, la fluctuación de carga $\text{Ga}^+(4s^24p^0)$ a $\text{Ga}^0(4s^24p^1)$ involucra, además de la estadística de espín, la posibilidad de tres proyecciones de momento angular diferentes. Este hecho demandó extender el formalismo utilizado para estudiar el caso de Sr^+/Au de manera de incluir muchos estados de valencia en el proyectil.

En el estudio se consideraron tres cálculos diferentes en relación al tratamiento de la correlación electrónica: un modelo simple sin interacción, una aproximación considerando la fluctuación de espín para los tres orbitales p tratados independientemente y un cálculo considerando las seis configuraciones espín-órbita de manera correlacionada. La comparación entre los resultados obtenidos mediante los diferentes modelos permitieron concluir la importancia de los efectos de muchos cuerpos en el intercambio de carga entre Ga^+ y la superficie de oro.

Los anchos y corrimientos de los niveles de energía permitieron realizar un primer análisis de la influencia de las distintas aproximaciones. El mismo fue luego validado por cálculos en dos situaciones diferentes, por un lado la situación estática de equilibrio y por el otro el proceso dinámico de no equilibrio.

Se observó que el tratamiento correlacionado produce variaciones importantes en los resultados, introducidas a través de autoenergías que no se encuentran presentes en las aproximaciones simplificadas. El efecto de estas autoenergías es producir un

comportamiento correlacionado de los orbitales, que se pone de manifiesto cuando los niveles de energía se encuentran cerca del nivel de Fermi. Un ejemplo de este fenómeno fue observado en la dependencia de la ocupación de equilibrio con la distancia a la superficie, en donde la ocupación del orbital p_x crece a expensas de la ocupación del orbital p_z , cuyo nivel cruza por encima del nivel de Fermi. La dependencia en temperatura calculada puede ponerse en correspondencia con los regímenes de correlación esperados por la posición y ensanchamiento de los niveles de un electrón respecto al nivel de Fermi.

Al comparar los resultados del proceso dinámico con los datos experimentales, se encontró que la fracción de neutros medida no puede ser descripta teóricamente, tanto en magnitud como en su dependencia en la temperatura, sin incluir interacciones electrón-electrón. Incluir las seis configuraciones como posibles canales de neutralización resulta esencial para una descripción adecuada de la neutralización.

Al aumentar la energía del proyectil se encontró que la incerteza tiempo-energía difumina las diferencias entre las diferentes aproximaciones, dando como resultado un límite unificado para la fracción de neutros a altas energías. Este hecho puede identificarse como una muestra de la consistencia en los modelos utilizados.

La proximidad de los niveles de un electrón del proyectil al nivel de Fermi de la superficie resulta fundamental para determinar la influencia de la correlación electrónica en las fracciones de neutros y su dependencia con la temperatura. Este hecho se ve respaldado por el análisis realizado en dos sistemas diferentes: Ga/Ag e In/Au.

En el sistema Ga/Ag, los niveles de un electrón quedan bien definidos por debajo del nivel de Fermi. En un tratamiento de orbitales independientes, este hecho produce una ocupación casi completa de todos los orbitales involucrados, lo que conduce a una inconsistencia al calcular la fracción de neutros. Por el contrario, el tratamiento correlacionado define un canal de transferencia de carga preferencial, dando lugar a una neutralización completa pero que tiene en cuenta de manera adecuada la contribución de los diferentes orbitales.

Para el caso del In/Au, los niveles se encuentran desplazados a energías mayores respecto al sistema Ga/Au, lo que produce una disminución en las probabilidades de ocupación de los orbitales. Para este sistema se encuentra que las diferentes aproximaciones conducen a resultados similares, dado que en este límite de ocupación baja no aparecen inconsistencias en el tratamiento de orbitales independientes.

Se concluye que la posición de los niveles de un electrón, junto con el ensanchamiento producido por la interacción átomo-superficie, son fundamentales para intuir la importancia del efecto de la repulsión electrónica en el sitio del proyectil, en el proceso de intercambio de carga con la superficie.

Apéndice A

Unidades y notación

A.1. Unidades

A lo largo del texto se utilizan unidades atómicas (u.a.) con la convención de Hartree, a menos que se especifique lo contrario. En este sistema de unidades la masa del electrón, m , la carga elemental, e , la constante de Planck reducida, \hbar , y la constante de Coulomb, $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, se definen como 1. Algunas unidades de este sistema junto a su valor en el sistema internacional (SI) se muestran en la tabla A.1 [33].

Nombre	Símbolo	Valor en el SI u otro
Masa del electrón	m	$9,109382 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 510,99 \text{ keV}$
Carga elemental	e	$1,6021765 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Planck reducida	\hbar	$1,0545716 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Constante de Coulomb	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	$8,987551 \cdot 10^9 \frac{\text{N}\cdot\text{m}^2}{\text{C}}$
Radio de Bohr	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$	$5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,52918 \text{ \AA}$
Unidad de velocidad	$v_0 = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\hbar}$	$2,1876913 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
Unidad de energía	$E_0 = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}$	$4,359744 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27,212 \text{ eV}$
Unidad de tiempo	$\tau_0 = \frac{\hbar^3}{me^4}$	$2,4189 \cdot 10^{-17} \text{ s}$

Tabla A.1: Magnitudes iguales a 1 en el sistema de unidades atómicas con la convención de Hartree, junto a su valor en el sistema internacional (SI).

Una ventaja de utilizar este sistema de unidades es que el Hamiltoniano atómico,

$$\hat{H}_{at} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \quad (\text{A.1})$$

puede expresarse como

$$\hat{H}_{at} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \frac{Z}{r_i}, \quad (\text{A.2})$$

que es la expresión utilizada en la Sec. 3.1.1.

A.2. Notación

Se presentan a continuación comentarios sobre la notación utilizada en el texto.

- La notación para los diferentes objetos que aparecen en el texto se presenta en la tabla A.2.

Objeto	Notación
Escalar	A
Vector	$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix}$
Matriz	$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & \dots & A_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & \dots & A_{NN} \end{pmatrix}$
Operador (escalar)	\hat{A}
Operador (vector)	$\hat{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} \hat{A}_1 \\ \vdots \\ \hat{A}_N \end{pmatrix}$

Tabla A.2: Notación utilizada en el texto.

- El conjugado de un número complejo A se denota con A^* .
- La notación \mathbf{A}^2 indica el producto escalar usual,

$$\mathbf{A}^2 = A_1^2 + \dots + A_N^2. \quad (\text{A.3})$$

- Para los casos en que se utiliza la misma letra para un escalar y un vector, el escalar debe interpretarse como el módulo del vector,

$$A = |\mathbf{A}| = \sqrt{A_1^2 + \dots + A_N^2}. \quad (\text{A.4})$$

- El adjunto de un operador \hat{A} se denota con \hat{A}^\dagger .
- El conmutador y anticonmutador de dos operadores se indica con:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (\text{A.5})$$

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (\text{A.6})$$

- El conmutador (anticonmutador) de dos operadores vector debe interpretarse como la matriz que contiene el conmutador (anticonmutador) componente a componente,

$$[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] == \begin{pmatrix} [\hat{A}_1, \hat{B}_1] & \dots & [\hat{A}_1, \hat{B}_N] \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ [\hat{A}_N, \hat{B}_1] & \dots & [\hat{A}_N, \hat{B}_N] \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

Apéndice B

Acoplamiento de momentos angulares: autofunciones del Hamiltoniano atómico

En este apéndice se aplica el desarrollo presentado en la Sec. 3.1.1 al caso de uno y dos electrones con $l = 1$.

En la representación espacial las autofunciones de los operadores de una partícula \hat{l}^2 y \hat{l}_z son los armónicos esféricos $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$. Para los operadores de espín \hat{s}^2 y \hat{s}_z las autofunciones son los espinores χ_\uparrow y χ_\downarrow . Por lo tanto se tienen las siguientes equivalencias:

$$|l m_l\rangle = Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (\text{B.1})$$

$$|s m_s\rangle = \chi_\sigma \quad (\text{B.2})$$

donde $\sigma = \uparrow, \downarrow$ para $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, respectivamente. En términos de estas funciones, la solución de la parte angular discutida en la sección 3.1.1 viene dada por:

$$|l s m_l m_s\rangle = |l m_l\rangle |s m_s\rangle = Y_{l,m_l}(\theta, \phi)\chi_\sigma \quad (\text{B.3})$$

Los casos a considerar son los de uno o dos electrones ($s = \frac{1}{2}$) en un orbital tipo p ($l = 1$). Los armónicos esféricos correspondientes a $l = 1$ son $Y_{1,+1}, Y_{1,0}$ y $Y_{1,-1}$.

B.1. Una partícula

Dado que los valores de l y s están fijos las soluciones se pueden escribir en términos de los números cuánticos de interés,

$$|m_l m_s\rangle \hat{=} |l s m_l m_s\rangle. \quad (\text{B.4})$$

Con esta notación, para $s = \frac{1}{2}$ y $l = 1$ se tiene:

$$|+1 + \frac{1}{2}\rangle \quad |+1 - \frac{1}{2}\rangle \quad (\text{B.5})$$

$$|0 + \frac{1}{2}\rangle \quad |0 - \frac{1}{2}\rangle \quad (\text{B.6})$$

$$|-1 + \frac{1}{2}\rangle \quad |-1 - \frac{1}{2}\rangle \quad (\text{B.7})$$

Estas autofunciones se corresponden con las configuraciones:

$$|\uparrow 0 0\rangle \quad |\downarrow 0 0\rangle \quad (\text{B.8})$$

$$|0 \uparrow 0\rangle \quad |0 \downarrow 0\rangle \quad (\text{B.9})$$

$$|0 0 \uparrow\rangle \quad |0 0 \downarrow\rangle. \quad (\text{B.10})$$

En la notación utilizada, se indica un electrón con espín $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ocupando la primera, segunda o tercera posición si posee $m_l = 1, 0$ o -1 , respectivamente. Las configuraciones satisfacen las primeras dos reglas de Hund y, despreciando las correcciones relativistas, son degeneradas. Si se quiere incorporar el término de espín-órbita, esta base ya no es autofunción del Hamiltoniano (ver sección 3.1.1), por lo que es conveniente cambiar a una base que si lo sea. Dado que

$$\hat{\mathbf{j}}^2 = \hat{\mathbf{l}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (\text{B.11})$$

el término $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ puede escribirse en función del momento angular total $\hat{\mathbf{j}}$. Para este caso con $s = \frac{1}{2}$ y $l = 1$ los valores posibles para j son:

$$j = \begin{cases} \frac{1}{2} & l - s \\ \frac{3}{2} & l + s \end{cases}. \quad (\text{B.12})$$

Las autofunciones de la nueva base quedan determinadas por los nuevos números cuánticos j y m_j y pueden obtenerse usando los coeficientes de Clebsch-Gordan. En la tabla B.1 se presenta la nueva base en términos de la original.

La interacción espín-órbita rompe la degeneración en dos grupos, cada uno con un

$ j \ m_j\rangle$	$ m_l \ m_s\rangle$
$ \frac{3}{2} \ +\frac{3}{2}\rangle$	$= +1 \ +\frac{1}{2}\rangle$
$ \frac{3}{2} \ +\frac{1}{2}\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} (+1 \ -\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{2} 0 \ +\frac{1}{2}\rangle)$
$ \frac{3}{2} \ -\frac{1}{2}\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} (-1 \ +\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{2} 0 \ -\frac{1}{2}\rangle)$
$ \frac{3}{2} \ -\frac{3}{2}\rangle$	$= -1 \ -\frac{1}{2}\rangle$
$ \frac{1}{2} \ +\frac{1}{2}\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} +1 \ -\frac{1}{2}\rangle - 0 \ +\frac{1}{2}\rangle)$
$ \frac{1}{2} \ -\frac{1}{2}\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} (-\sqrt{2} -1 \ +\frac{1}{2}\rangle + 0 \ -\frac{1}{2}\rangle)$

Tabla B.1: Cambio de base, de $|m_l \ m_s\rangle$ a $|j \ m_j\rangle$.

valor de j diferente. Siguiendo la tercera regla de Hund, la energía se minimiza para el menor valor de j , por lo que el estado fundamental es doblemente degenerado. Este es un ejemplo del teorema de Kramers: el estado fundamental de una cantidad impar de electrones es degenerado, siendo un singlete para el caso par [27].

B.2. Dos partículas

Como se ha discutido en la Sec. 3.1.1, el acoplamiento L - S involucra acoplar por separado el espín y el momento angular de los electrones presentes, s_i y l_i , para formar el espín total S y el momento angular total L . En las siguientes secciones se presenta cada acople por separado.

Acoplamiento de espín

La combinación de los espines de dos electrones es el caso paradigmático de acoplamiento de momentos angulares [58]. Cada partícula $i = 1, 2$ tiene un valor de $s = \frac{1}{2}$, con las autofunciones χ_\uparrow y χ_\downarrow ya presentadas. Dado que s es fijo, la autofunción queda determinada por el valor de m_s . Sin embargo en este caso debe considerarse que hay dos partículas, por lo que en la presente sección se usará la notación

$$|m_s\rangle_{(i)} \hat{=} |s \ m_s\rangle_{(i)} = \chi_\sigma(i). \quad (\text{B.13})$$

La composición de los $s_i = \frac{1}{2}$ puede tener dos valores:

$$S = \begin{cases} 0 & s_1 - s_2 \\ 1 & s_1 + s_2 \end{cases}, \quad (\text{B.14})$$

lo que permite un total de cuatro autofunciones compuestas que se denotarán de la

forma

$$|S M_S\rangle. \quad (\text{B.15})$$

Dado que $S = 1$, el mayor valor posible para M_S es 1, con la autofunción:

$$|1 + 1\rangle = \left|+\frac{1}{2}\right\rangle_{(1)} \left|+\frac{1}{2}\right\rangle_{(2)} = \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\uparrow}(2) \quad (\text{B.16})$$

El resto de las autofunciones pueden obtenerse utilizando los coeficientes de Clebsch-Gordan, como en la sección anterior. Sin embargo, resulta ilustrativo obtenerlos utilizando el operador *ladder*

$$\hat{S}^- = \hat{s}_1^- + \hat{s}_2^-. \quad (\text{B.17})$$

El efecto de $s^- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y$ sobre los autoestados χ_{σ} es

$$s^- \chi_{\uparrow} = \chi_{\downarrow} \quad (\text{B.18})$$

$$s^- \chi_{\downarrow} = 0, \quad (\text{B.19})$$

es decir, genera la autofunción con el mismo autovalor s pero con el autovalor de \hat{s}_z disminuido en 1. Aplicando el operador \hat{S}^- a la Ec. (B.16) resulta

$$\hat{S}^- |1 + 1\rangle = (s_1^- + s_2^-) (\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)) \quad (\text{B.20})$$

$$|1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)), \quad (\text{B.21})$$

donde se ha normalizado el autoestado resultante. De la misma manera, al aplicar por segunda vez el operador \hat{S}^- , se obtiene

$$|1 - 1\rangle = \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\downarrow}(2). \quad (\text{B.22})$$

El autoestado restante, con valores de $S = 0$ y $M_S = 0$ debe ser ortogonal al ya encontrado con el valor $M_S = 0$ (y $S = 1$). Por lo tanto, tomando el estado ortogonal a (B.21) se obtiene:

$$|0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)) \quad (\text{B.23})$$

De esta manera, se han obtenido los estados triplete y singlete de espín, resumidos en la tabla B.2

	$ S\ M_S\rangle$	$ m_s\rangle_{(i)}$
	$ 1\ +1\rangle$	$ +\frac{1}{2}\rangle_{(1)} +\frac{1}{2}\rangle_{(2)}$
Triplete	$ 1\ 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(+\frac{1}{2}\rangle_{(1)} -\frac{1}{2}\rangle_{(2)} + -\frac{1}{2}\rangle_{(1)} +\frac{1}{2}\rangle_{(2)} \right)$
	$ 1\ -1\rangle$	$ -\frac{1}{2}\rangle_{(1)} -\frac{1}{2}\rangle_{(2)}$
Singlete	$ 0\ 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(+\frac{1}{2}\rangle_{(1)} -\frac{1}{2}\rangle_{(2)} - -\frac{1}{2}\rangle_{(1)} +\frac{1}{2}\rangle_{(2)} \right)$

Tabla B.2: Estados singlete y triplete de espín.

Notar que el triplete resulta simétrico respecto al intercambio de partículas, mientras que el singlete es antisimétrico.

Acoplamiento de momento angular

En este caso cada electrón $i = 1, 2$ tiene un valor de $l = 1$, por lo que el autoestado queda determinado por el valor de m_l . De manera similar a la sección anterior, para la presente se utilizará la notación

$$|m_l\rangle_{(i)} \hat{=} |l\ m_l\rangle_{(i)} = Y_{l,m_l}(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{B.24})$$

para las autofunciones de una partícula y

$$|L\ M_L\rangle. \quad (\text{B.25})$$

para la composición. El valor de $l_i = 1$ da como resultado:

$$L = \begin{cases} 0 & l_1 - l_2 \\ 1 & \\ 2 & l_1 + l_2 \end{cases}. \quad (\text{B.26})$$

La autofunción con $L = 2$ de máximo $M_L = L$ puede construirse de manera directa:

$$|2 \ +2\rangle = | +1\rangle_{(1)} | +1\rangle_{(2)} = Y_{1,+1}(\theta_1, \phi_1) Y_{1,+1}(\theta_2, \phi_2). \quad (\text{B.27})$$

El resto de las autofunciones con $L = 2$ puede obtenerse utilizando el procedimiento descrito en la sección anterior, mediante el operador $L^- = l_1^- + l_2^-$ [58]. Los resultados se presentan en la tabla B.3.

$ L \ M_L\rangle$	$ m_l\rangle_{(i)}$
$ 2 \ +2\rangle$	$ +1\rangle_{(1)} +1\rangle_{(2)}$
$ 2 \ +1\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(0\rangle_{(1)} +1\rangle_{(2)} + +1\rangle_{(1)} 0\rangle_{(2)} \right)$
$ 2 \ 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \left(-1\rangle_{(1)} +1\rangle_{(2)} + 2 0\rangle_{(1)} 0\rangle_{(2)} + +1\rangle_{(1)} -1\rangle_{(2)} \right)$
$ 2 \ -1\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-1\rangle_{(1)} 0\rangle_{(2)} + 0\rangle_{(1)} -1\rangle_{(2)} \right)$
$ 2 \ -2\rangle$	$ -1\rangle_{(1)} -1\rangle_{(2)}$

Tabla B.3: Autofunciones $|L \ M_L\rangle$ con $L = 2$ en términos de los estados $|m_l\rangle_{(i)}$.

La autofunción con $L = 1$ de máximo $M_L = 1$ puede obtenerse, de manera similar al caso de la sección anterior, tomando la autofunción ortogonal a la $|2 \ +1\rangle$. Las autofunciones restantes, presentadas en la tabla B.4, se obtienen mediante sucesivas aplicaciones del operador L^- .

$ L \ M_L\rangle$	$ m_l\rangle_{(i)}$
$ 1 \ +1\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(0\rangle_{(1)} +1\rangle_{(2)} - +1\rangle_{(1)} 0\rangle_{(2)} \right)$
$ 1 \ 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-1\rangle_{(1)} +1\rangle_{(2)} - +1\rangle_{(1)} -1\rangle_{(2)} \right)$
$ 1 \ -1\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-1\rangle_{(1)} 0\rangle_{(2)} - 0\rangle_{(1)} -1\rangle_{(2)} \right)$

Tabla B.4: Autofunciones $|L \ M_L\rangle$ con $L = 1$ en términos de los estados $|m_l\rangle_{(i)}$.

Finalmente, la autofunción con $L = 0$ y $M_L = 0$ puede obtenerse construyendo la función ortogonal a $|2 \ 0\rangle$ y $|1 \ 0\rangle$. La misma se presenta en la tabla B.5.

$ L \ M_L\rangle$	$ m_l\rangle_{(i)}$
$ 0 \ 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(-1\rangle_{(1)} +1\rangle_{(2)} - 0\rangle_{(1)} 0\rangle_{(2)} + +1\rangle_{(1)} -1\rangle_{(2)} \right)$

Tabla B.5: Autofunción $|L \ M_L\rangle$ con $L = 0$ en términos de los estados $|m_l\rangle_{(i)}$.

Las nueve autofunciones obtenidas se encuentran agrupadas por sus valores de L .

Notar que las correspondientes a valores de L pares son funciones simétricas, mientras que las correspondientes a los impares son antisimétricas.

Acoplamiento de L y S

La combinación de las nueve autofunciones de momento angular con las cuatro de espín debe tener en cuenta la antisimetría de la función de onda total. Por lo tanto, las seis funciones simétricas con L par podrán combinarse con la del singlete de espín antisimétrico, mientras que las tres funciones antisimétricas con L impar se combinarán con las tres del triplete, antisimétricas. De esta manera se obtienen quince estados posibles para los dos electrones con $l = 1$. Cada estado estará determinado por los cuatro números cuánticos, resultando:

$$|L S M_L M_S\rangle = |L M_L\rangle |S M_S\rangle \quad (\text{B.28})$$

Tomando las expresiones para cada autoestado $|L M_L\rangle$ y $|S M_S\rangle$ en términos de las autofunciones de una partícula dadas en las tablas B.2-B.5 se pueden construir las autofunciones totales. Por ejemplo, considerando el estado $|2 0 + 2 0\rangle$ y reemplazando por las expresiones correspondientes para $|L M_L\rangle$ y $|S M_S\rangle$ dadas en las tablas B.2 y B.3 se obtiene el resultado de la tabla B.6.

$ L S M_L M_S\rangle$	$ m_l\rangle_{(i)}$	$ m_s\rangle_{(i)}$
$ 2 0 + 2 0\rangle$	$= +1\rangle_{(1)} +1\rangle_{(2)}$	$\cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left(+\frac{1}{2}\rangle_{(1)} -\frac{1}{2}\rangle_{(2)} - -\frac{1}{2}\rangle_{(1)} +\frac{1}{2}\rangle_{(2)} \right)$

Tabla B.6: Autofunción $|2 0 + 2 0\rangle$ en términos de los estados $|m_l\rangle_{(i)}$ y $|m_s\rangle_{(i)}$.

La expresión de la tabla B.6 corresponde al determinante de Slater

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} | +1\rangle_{(1)} | +\frac{1}{2}\rangle_{(1)} & | +1\rangle_{(2)} | +\frac{1}{2}\rangle_{(2)} \\ | +1\rangle_{(1)} | -\frac{1}{2}\rangle_{(1)} & | +1\rangle_{(2)} | -\frac{1}{2}\rangle_{(2)} \end{vmatrix}, \quad (\text{B.29})$$

que se identifica con la configuración $|\uparrow\downarrow 0 0\rangle$ (dos electrones con $m_l = +1$ y diferente espín). De la misma manera pueden identificarse las diferentes configuraciones determinantaes con las que se construyen los autoestados. Los estados se muestran en la tabla B.7, agrupados según su valor de L , que determina el símbolo espectroscópico.

Las dos primeras reglas de Hund permiten obtener el término espectroscópico de menor energía: aquel que maximiza el valor de S . Por lo tanto las nueve configuraciones

	$ L S M_L M_S\rangle$	Configuraciones
D	$ 2 0 +2 0\rangle$	$= \uparrow\downarrow 0 0\rangle$
	$ 2 0 +1 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow \downarrow 0\rangle - \downarrow \uparrow 0\rangle)$
	$ 2 0 0 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} (\uparrow 0 \downarrow\rangle + 2 0 \uparrow\downarrow 0\rangle - \downarrow 0 \uparrow\rangle)$
	$ 2 0 -1 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} (0 \downarrow \uparrow\rangle - 0 \uparrow \downarrow\rangle)$
	$ 2 0 -2 0\rangle$	$= 0 0 \uparrow\downarrow\rangle$
P	$ 1 1 +1 +1\rangle$	$= \uparrow \uparrow 0\rangle$
	$ 1 1 +1 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow \downarrow 0\rangle + \downarrow \uparrow 0\rangle)$
	$ 1 1 +1 -1\rangle$	$= \downarrow \downarrow 0\rangle$
	$ 1 1 0 +1\rangle$	$= \uparrow 0 \uparrow\rangle$
	$ 1 1 0 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow 0 \downarrow\rangle + \downarrow 0 \uparrow\rangle)$
	$ 1 1 0 -1\rangle$	$= \downarrow 0 \downarrow\rangle$
	$ 1 1 -1 +1\rangle$	$= 0 \uparrow \uparrow\rangle$
	$ 1 1 -1 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} (0 \uparrow \downarrow\rangle + 0 \downarrow \uparrow\rangle)$
$ 1 1 -1 -1\rangle$	$= 0 \downarrow \downarrow\rangle$	
S	$ 0 0 0 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} (\uparrow 0 \downarrow\rangle - \downarrow 0 \uparrow\rangle - 0 \uparrow\downarrow 0\rangle)$

Tabla B.7: Autoestados $|L S M_L M_S\rangle$ en términos de las configuraciones electrónicas.

con $L = 1$ serán las fundamentales, degeneradas si se desprecia la interacción espín-órbita.

Si se considera la interacción espín-órbita es conveniente cambiar a la base en términos de J . Para $L = 2$ y $L = 0$ la conversión es inmediata, ya que el resultado es $J = 2$ y $J = 0$, respectivamente. Para $L = 1$ con $S = 1$ pueden utilizarse los coeficientes de Clebsch-Gordan para obtener las combinaciones con distintos valores de J . De esta forma, los términos S y D quedan expresados de la misma manera, mientras que el P se separa por valores de J . Los resultados se presentan en la tabla B.8. Por la tercera regla de Hund, el estado fundamental viene dado por el mínimo J del término espectroscópico P .

	$ L S J M_J\rangle$	Configuraciones
D	$ 2 0 2 + 2\rangle$	$ \uparrow\downarrow 0 0\rangle$
	$ 2 0 2 + 1\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow \downarrow 0\rangle - \downarrow \uparrow 0\rangle)$
	$ 2 0 2 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} (\uparrow 0 \downarrow\rangle + 2 0 \uparrow\downarrow 0\rangle - \downarrow 0 \uparrow\rangle)$
	$ 2 0 2 - 1\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} (0 \downarrow \uparrow\rangle - 0 \uparrow \downarrow\rangle)$
	$ 2 0 2 - 2\rangle$	$= 0 0 \uparrow\downarrow\rangle$
P	$ 1 1 2 + 2\rangle$	$ \uparrow \uparrow 0\rangle$
	$ 1 1 2 + 1\rangle$	$= \frac{1}{2} (\uparrow \downarrow 0\rangle + \downarrow \uparrow 0\rangle + \sqrt{2} \uparrow 0 \uparrow\rangle)$
	$ 1 1 2 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} (\downarrow \downarrow 0\rangle + \sqrt{2} \uparrow 0 \downarrow\rangle + \sqrt{2} \downarrow 0 \uparrow\rangle + 0 \uparrow \uparrow\rangle)$
	$ 1 1 2 - 1\rangle$	$= \frac{1}{2} (0 \downarrow \uparrow\rangle + 0 \uparrow \downarrow\rangle + \sqrt{2} \downarrow 0 \downarrow\rangle)$
	$ 1 1 2 - 2\rangle$	$= \downarrow \downarrow 0\rangle$
	$ 1 1 1 + 1\rangle$	$= \frac{1}{2} (\uparrow \downarrow 0\rangle + \downarrow \uparrow 0\rangle - \sqrt{2} \uparrow 0 \uparrow\rangle)$
	$ 1 1 1 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\downarrow \downarrow 0\rangle + 0 \uparrow \uparrow\rangle)$
	$ 1 1 1 - 1\rangle$	$= \frac{1}{2} (0 \downarrow \uparrow\rangle + 0 \uparrow \downarrow\rangle - \sqrt{2} \downarrow 0 \downarrow\rangle)$
	$ 1 1 0 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2} \downarrow \downarrow 0\rangle - \uparrow 0 \downarrow\rangle - \downarrow 0 \uparrow\rangle + \sqrt{2} 0 \uparrow \uparrow\rangle)$
S	$ 0 0 0 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} (\uparrow 0 \downarrow\rangle - \downarrow 0 \uparrow\rangle - 0 \uparrow\downarrow 0\rangle)$

Tabla B.8: Autoestados $|L S J M_J\rangle$ en términos de las configuraciones electrónicas.

Bibliografía

- [1] He, X., Yarmoff, J. A. Correlated electron effects in low energy Sr⁺ ion scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 176806, 2010. [vii](#), [vii](#), [vii](#), [1](#), [2](#), [59](#), [76](#), [78](#), [79](#), [83](#)
- [2] Sosolik, C. E., Hampton, J. R., Lavery, A. C., Cooper, B. H., Marston, J. B. Thermally enhanced neutralization in hyperthermal energy ion scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 013201, 2003. [81](#)
- [3] Onufriev, A. V., Marston, J. B. Memory loss and auger processes in a many-body theory of charge transfer. *Phys. Rev. B*, **53**, 13340–13356, 1996. [9](#), [59](#)
- [4] Merino, J., Marston, J. B. Room-temperature kondo effect in atom-surface scattering: Dynamical 1/N approach. *Phys. Rev. B*, **58**, 6982–6991, 1998.
- [5] He, X., Yarmoff, J. A. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B*, **269**, 1195, 2011. [1](#)
- [6] Langreth, D. C., Nordlander, P. *Phys. Rev. B*, **43**, 2541, 1991.
- [7] Shao, H., Langreth, D. C., Nordlander, P. *Phys. Rev. B*, **49**, 13929, 1994.
- [8] Shao, H., Nordlander, P., Langreth, D. C. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 948, 1996. [1](#)
- [9] Pamperin, M., Bronold, F. X., Fehske, H. *Phys. Rev. B*, **91**, 035440, 2015. [1](#), [59](#)
- [10] Pamperin, M., Bronold, F. X., Fehske, H. *Phys. Scr.*, **165**, 014008, 2015.
- [11] Bonetto, F., Gonzalez, C., Goldberg, E. C. *Phys. Rev. B*, **93**, 195439, 2016. [1](#), [2](#), [35](#), [59](#), [61](#), [78](#), [79](#)
- [12] Rund, S., *et al.* *Phys. Rev. A*, **64**, 012901, 2001. [2](#)
- [13] Rund, S., *et al.* *NIMB*, **269**, 1171, 2011.
- [14] Iglesias-García, A., García, E. A., Goldberg, E. C. *Phys. Rev. B*, **87**, 075434, 2013.
- [15] Iglesias-García, A., García, E. A., Goldberg, E. C. Importance of considering helium excited states in He⁺ scattering by an aluminum surface. *Phys. Rev. B*, **90**, 195416, 2014.

- [16] Kouache, K. K. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, **382**, 11–14, 2016. [2](#)
- [17] Pathria, R. K., Beale, P. D. *Statistical Mechanics*. Butterworth-Heinemann, 2011. [5](#)
- [18] Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001. [5](#), [15](#)
- [19] Griffiths, D. J. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice-Hall, 1999. [6](#)
- [20] Iglesias-García, A. D. J. Efectos de la repulsion coulombiana entre electrones localizados en la interaccion entre atomos y superficies. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Química - Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas - Universidad Nacional del Litoral, 2013. [7](#), [55](#)
- [21] Brongersma, H. H., Draxler, M., Ridder, M. D., Bauer, P. *Surface Science Reports*, **62**, 63–109, 2007. [7](#), [8](#)
- [22] Hewson, A. C. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, 1993. [9](#), [29](#), [30](#), [31](#), [32](#), [33](#), [72](#), [74](#)
- [23] Anderson, P. W. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, **124**, 41, 1961. [9](#), [29](#)
- [24] Plihal, M., Langreth, D. C. *Phys. Rev. B*, **58**, 2191, 1998. [9](#), [59](#)
- [25] Bonetto, F., Romero, M. A., García, E. A., Vidal, R. A., Ferrón, J., , *et al. Phys. Rev. B*, **78**, 075422, 2008.
- [26] Meyer, C., Bonetto, F., Vidal, R., García, E. A., Gonzalez, C., Ferrón, J., *et al. Phys. Rev. A*, **86**, 032901, 2012. [9](#), [59](#)
- [27] Majlis, N. *The Quantum Theory of Magnetism*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2007. [11](#), [12](#), [13](#), [120](#)
- [28] Huzinaga, S. Gaussian-type functions for polyatomic systems. *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293, 1965. [12](#), [61](#)
- [29] Huzinaga, S., Andzelm, J., Klobukowsky, M., Radzio-Andzelm, E., Sakai, Y., Tatewaki, H. *Gaussian Basis Set for Molecular Calculations*. Elsevier, Amsterdam, 1984. [12](#), [61](#)
- [30] Clementi, E., Roetti, C. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **14**, 177, 1974. [12](#)

- [31] Krupin, O. Dichroism and rashba effect at magnetic crystal surfaces of rare-earth metals, 2004. [13](#)
- [32] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloe, F. Quantum Mechanics. Wiley-Interscience, 1991. [14](#)
- [33] Radzig, A. A., Smirnov, B. M. Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions. Springer Series in Chemical Physics, 1985. [15](#), [115](#)
- [34] Cuevas, J. C., Scheer, E. Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment. World Scientific, 2010. [17](#), [18](#), [23](#), [24](#), [25](#), [39](#), [40](#)
- [35] Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev.*, **136**, 864–871, 1964. [17](#)
- [36] Kohn, W., Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **140**, 1133–1138, 1965. [19](#)
- [37] Springborg, M. Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science. Wiley, 1997. [19](#), [20](#), [21](#)
- [38] Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200, 1980. [20](#)
- [39] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098, 1988. [21](#)
- [40] Perdew, J. P., Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **33**, 8800, 1986. [21](#)
- [41] Ashcroft, N. W., Mermin, N. Solid State Physics. Saunders College, 1976. [21](#)
- [42] Lewis, J. P., Glaesemann, K. R., Voth, G. A., Fritsch, J., Demkok, A. A., Ortega, J., *et al.* *Phys. Rev. B*, **64**, 195103, 2001. [23](#), [62](#), [87](#)
- [43] Jelinek, P., Wang, H., Lewis, J. P., Sankey, O. F., Ortega, J. *Phys. Rev. B*, **71**, 235101, 2005. [23](#), [62](#), [87](#)
- [44] Foo, E. N., Davison, S. G. Green function theory of chemisorption. Springer, 2006. [24](#)
- [45] Bruus, H., Flensberg, K. Many-body quantum theory in condensed matter physics. Oxford University Press, 2002. [25](#)
- [46] Georges, A., de' Medici, L., Mravlje, J. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **4**, 137–178, 2013. [27](#), [28](#)
- [47] Bolcatto, P. G., Goldberg, E. C., Passeggi, M. C. G. *Phys. Rev. A*, **50**, 46439, 1994. [29](#)
- [48] Ovchinnikov, S. G., Val'kov, V. V. Hubbard Operators in the Theory of Strongly Correlated Electrons. Imperial College Press, 2004. [33](#)

- [49] Bolcatto, P. G., Goldberg, E. C., Passeggi, M. C. G. *Phys. Rev. B*, **58**, 5007, 1998. [36](#), [61](#)
- [50] Aoki, H., Tsuji, N., Eckstein, M., Kollar, M., Oka, T., Werner, P. *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, **86**, 779, 2014. [38](#), [39](#), [40](#), [57](#)
- [51] Keldysh, L. V. Diagram technique for nonequilibrium processes. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **47**, 1515–1527, 1964. [39](#), [46](#)
- [52] Romero, M. A., Flores, F., Goldberg, E. C. *Phys. Rev. B*, **80**, 235427, 2009. [46](#)
- [53] Kadanoff, L., Baym, G. *Quantum Statistical Mechanics*. W. A. Benjamin, 1962. [47](#)
- [54] Goldberg, E. C., Flores, F., Monreal, R. C. *Phys. Rev. B*, **71**, 035112, 2005. [49](#)
- [55] Slater, J. C. *Journal of Chemical Physics*, **41**, 3199–3205, 1964. [59](#)
- [56] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., *et al.* Gaussian 98, revision A. 7. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998. [61](#)
- [57] Bonetto, F. J., Romero, M. A., Iglesias-García, A., Vidal, R. A., Goldberg, E. C. Time-energy uncertainty and electronic correlation in H⁺-graphite collisions. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 3124, 2015. [82](#)
- [58] Mandl, F., Phil, M. A. *Quantum Mechanics*. Butterworth and Co., 1957. [120](#), [123](#)

Agradecimientos

Agradezco a mi familia, que siempre está para apoyarme en las decisiones que voy tomando en este viaje.

A Agustina, mi novia, que elige seguir aguantándome :)

A mi directora Edith, que me impulsó a embarcarme en este trabajo, me alentó a desarrollarlo en profundidad e hizo todo lo posible para que pueda terminarlo en tiempo y forma; además de ayudarme y orientarme en su desarrollo.

A mi codirector Fernando, siempre dispuesto a darme una mano y aportando sugerencias muy prácticas.

A Silvano, que dedicó muchas tardes de viernes a discusiones sobre los misterios de la mecánica estadística.

A los chicos del IFIS, en particular a Sindy y George, con los que compartimos cientos de cafés.