



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

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

Efectos de la repulsión coulombiana entre electrones localizados en la interacción entre átomos y superficies

Mag. Adalberto De Jesús Iglesias García

Director de Tesis: Dra. Edith Goldberg

Co-Director: Dra. Evelina García

Grupo de Física de Superficies

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

2013

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

*Este trabajo está dedicado a mi madre,
Rosalba, mis hermanos,
Daniel y Andrés;
mi esposa Nancy
y mi hijo Sebastián.*

Agradecimientos.

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas, que de una u otra forma, me han brindado su apoyo durante esta etapa de mi vida.

A Dios por darme la fortaleza y guiarme por el camino correcto cada día de mi vida.

A mi directora, Edith Goldberg a quien admiro, aprecio y tengo un profundo respeto. Gracias por darme la oportunidad de estar aquí y hacer de este sueño una realidad.

A la Dra. Evelina García mi codirectora, quien siempre estuvo allí para ayudarme cuando lo necesité.

Al profesor Silvano Sferco, gracias por sus valiosos consejos y su apoyo incondicional.

A Marce, también estuviste allí a cualquier hora, aunque casi nunca en persona, pero bueno, muchas gracias.

A todos los del grupo de superficies, en especial a la Dra. Claudia Slutzky.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), a la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas; y a la Universidad Nacional del Litoral.

A mis amigos del 43 Daniel, Carlitos, Juan Carlos en especial a Hector compañero de batallas.

A todos los compañeros de fútbol y asado de los viernes.

Finalmente gracias a mi Madre y mis hermanos en la lejanía, a quienes amo y extraño mucho.

A mi linda esposa, Nancy gracias por apoyarme y estar ahí siempre. A mi hijo Sebas, sobretodo en la etapa final cuando me decías que los sábados ni domingos se trabaja y luego entendías que era necesario que me dejaras ir.

Adalberto Iglesias García.

Resumen.

En este trabajo se estudian los procesos dinámicos de transferencia de carga en la colisión de iones con superficies. El marco conceptual para la descripción del sistema interactuante átomo-superficie lo provee el modelo de Anderson. En una visión localizada del proceso de intercambio de carga se analiza el efecto de la estructura electrónica del sólido (estructura de bandas, presencia de gaps superficiales), y se discuten distintas aproximaciones de la repulsión coulombiana en el sitio del átomo. Mediante el lenguaje de proyectores se incluyen las configuraciones atómicas que se consideran con mayor probabilidad de ocurrencia en el proceso de intercambio de carga con la superficie. La evolución dinámica del sistema se describe usando el Método de Ecuaciones de Movimiento aplicado a las funciones de Green-Keldysh adecuadas para cada caso, y los parámetros del Hamiltoniano de Anderson se obtienen de un cálculo *ab-initio* que incorpora las propiedades químicas de los átomos involucrados en la interacción.

El efecto de la correlación electrónica entre el estado fundamental y los estados excitados en el intercambio de carga ión-superficie nos permite explicar la alta (prácticamente un 100 %) neutralización observada en la dispersión de He^+ por HOPG.

En el caso de He^+ dispersado por Al(100), donde el mecanismo Auger es el dominante para la neutralización al estado fundamental, analizamos el efecto de la estadística de espín y de la base atómica usada para describir el átomo de He. Encontramos que se mejora el acuerdo con el experimento cuando usamos una base extendida para describir al He.

Encontramos que los efectos de la estructura bandas del sólido son importantes en el cálculo de magnitudes físicas tales como anchos y corrimientos de nivel en el caso adiabático y estado de carga del proyectil en el caso dependiente del tiempo. Los efectos de interferencia entre los distintos átomos de la superficie que interactúan con el átomo adsorbato (proyectil) pueden explicar los tiempos de vida media grandes medidos para los estados de átomos alcalinos adsorbidos en superficies de Cu, y también los comportamientos a bajas energías de las fracciones de átomos neutros de Li y de iones negativos de H en la colisión con una superficie de HOPG.

Abstract.

We studied, in this work, the charge exchange between atoms and surfaces involved in the dynamical collision process by using the theoretical frame provided by the Anderson model. The effect of the fine details of the electronic band structure (surface energy gaps, surface states) on the charge exchange process is analyzed within a localized description, and different approximations to the Coulomb repulsion in the atom site are discussed. The projector language is used for introducing the atomic configurations which have an appreciable probability of occurrence in the atom-surface interaction. The dynamical evolution of the interacting system is described by appropriate Green-Keldysh functions, and these ones are solved by means of the Equation of Motion method. The Anderson Hamiltonian parameters are obtained from an *ab-initio* model calculation that takes into account the chemical properties of the involved atoms.

The correlated interaction between ground and excited states of the atom allowed us to reproduce the practically total neutralization found in the scattering of He^+ by HOPG surface.

In the case of He^+ scattered by Al(100) surface in which the Auger mechanism is the dominant one in the neutralization to the ground state, the spin fluctuation statistic and the influence of the atomic basis set were analyzed. A better agreement with the experiment is obtained by using an extended basis set for describing the He atom.

We found that the fine details of the solid band structure can be crucial in the determination of the width and shift of the atom level due to the interaction with the surface band states, and also in the calculation of the final charge fractions of ions scattered by metal surfaces. It is possible, in this form, to explain the large lifetimes of excited states of alkaline atoms adsorbed in Cu surfaces; and the low energy behaviors observed in the neutral fraction of Li and negative ion fraction of H, when the corresponding positive ions, Li^+ and H^+ , are scattered by HOPG surface.

Objetivos.

General.

- Estudiar los procesos adiabáticos y dinámicos de transferencia de carga en la interacción de átomos con superficies.

Específicos.

- Estudiar los distintos formalismos necesarios para describir la interacción átomo-superficie incluyendo la repulsión electrónica en estados localizados en el átomo.
- Aplicar las técnicas de Funciones de Green para procesos irreversibles usando el lenguaje de proyectores.
- Analizar como influye la estructura electrónica del sólido en los procesos de adsorción y dispersión de átomos por superficies.
- Estudiar la influencia de la correlación electrónica entre estados fundamental y excitados en la dispersión de iones por superficies.
- Estudiar en forma unificada los procesos de neutralización resonantes y Auger incorporados en el Hamiltoniano del sistema teniendo en cuenta la estadística de espín.

Listado de publicaciones.

A continuación se enumeran las publicaciones en revistas nacionales e internacionales con arbitraje que fueron originadas en este trabajo de tesis.

- A. Iglesias-García, Evelina A. García y E. C. Goldberg.
Efectos de interferencia en el intercambio de carga entre átomos y superficies.
ANALES AFA Volumen **2**, p 144-148 (2009).
- A. Iglesias-García, Evelina A. García and E. C. Goldberg.
Localized description of surface energy gap effects in the resonant charge exchange between atoms and surfaces.
J. Phys.: Condens. Matter **23** 045003 (2010).
- Marcelo A. Romero, A. Iglesias-García and E. C. Goldberg.
Localized description of band structure effects on Li atom interaction with graphene.
Phys. Rev. B **83**, 125411 (2011).
- Marcelo A. Romero, A. Iglesias-García and E. C. Goldberg.
Quantum-mechanical interference in charge exchange between hydrogen and graphene-like surfaces.
J. Phys.: Condens. Matter **24** 045004 (2012).
- A. Iglesias-García, Evelina A. García and E. C. Goldberg.
The role of He excited configurations in the neutralization of He⁺ ions colliding with a HOPG surface.
Phys. Rev. B **87** 075434 (2013).

Índice general

1.. <i>Introducción General</i>	1
2.. <i>Formulación teórica: Interacción de partículas atómicas con superficies</i>	9
2.1. <i>Introducción</i>	9
2.2. <i>Hamiltoniano de interacción</i>	10
2.3. <i>Método de proyectores</i>	12
2.4. <i>Formalismo de Green-Keldysh</i>	14
2.5. <i>Método de Ecuaciones de Movimiento EOM</i>	20
2.6. <i>Parámetros del Hamiltoniano de Anderson: Modelo de enlace a pares</i>	21
3.. <i>Influencia de la estructura de bandas del sólido con superficie en el intercambio de carga resonante entre átomos y superficies</i>	25
3.1. <i>Introducción</i>	25
3.2. <i>Resolución de la evolución en el tiempo del sistema interactuante en aproximación sin espín (<i>spinless</i>)</i>	27
3.3. <i>Caso estacionario: Hamiltoniano independiente del tiempo</i>	32
3.4. <i>Cálculo del acoplamiento $V_{\vec{k},a}(t)$</i>	34
3.5. <i>Resolución exacta de un sólido modelo: cálculo de sus autoestados y autoenergías</i>	35
3.6. <i>Resultados: Cálculo de anchos y corrimientos del nivel, y de la ocupación en la evolución dinámica</i>	38
3.6.1. <i>Efecto de los elementos no diagonales de la matriz densidad del sólido metálico en la aproximación de una única banda</i>	38
3.6.2. <i>Efecto de los elementos no diagonales de la matriz densidad del sólido en presencia de gaps superficiales</i>	43
3.6.3. <i>Efecto de los estados superficiales</i>	55
3.7. <i>Conclusiones</i>	60

4..	<i>Descripción localizada de los efectos de la estructura de bandas del grafeno en la interacción con átomos.</i>	62
4.1.	Introducción.	62
4.2.	Modelo de interacción.	64
4.3.	Estructura electrónica del grafeno.	65
4.4.	Términos del Hamiltoniano.	68
4.5.	Evolución adiabática.	72
4.5.1.	Anchos de Hibridización.	72
4.5.2.	Densidad local de estados del Li y ocupación de valencia.	81
4.5.3.	Densidad local de estados del H y formación de iones negativos.	84
4.6.	Evolución dinámica.	91
4.6.1.	Li ⁺ dispersado por grafeno: Fracción de neutros.	91
4.6.2.	H ⁺ dispersado por grafeno: Fracción de negativos.	92
4.7.	Conclusiones	95
5..	<i>Procesos de interferencia y estados excitados en la dispersión de He⁺ por HOPG.</i>	97
5.1.	Introducción.	97
5.2.	Teoría.	99
5.2.1.	Configuraciones electrónicas del átomo de He que pueden ser probables canales de neutralización en la dispersión de He ⁺ por HOPG.	100
5.2.2.	Hamiltoniano modelo y magnitudes físicas de interés.	103
5.2.3.	Evolución en el tiempo de las Funciones de Green que resuelven el problema.	106
5.2.4.	Expansión <i>LCAO</i> de los estados de banda del sólido: acoplamientos átomo-átomo y matriz densidad del sólido.	110
5.3.	Resultados y discusión.	110
5.3.1.	Estado fundamental del átomo de He como único canal de neutralización.	112
5.3.2.	Los estado excitados como posibles canales de neutralización además del fundamental.	115
5.4.	Conclusiones.	122
6..	<i>Dispersión de He⁺ por Al: neutralización resonante y Auger.</i>	124
6.1.	Introducción.	124
6.2.	Modelo de interacción.	125
6.2.1.	Aproximación <i>spinless</i> .	125
6.2.2.	Incluyendo la fluctuación de espín.	128
6.3.	Resultados.	134
6.3.1.	Influencia de la base en el cálculo de los parámetros del Hamiltoniano.	134
6.3.2.	Cálculo de la fracción de iones: dependencia con la base atómica del He e influencia de la estadística de espín.	136

6.3.3. Análisis de la independencia de los procesos resonante y Auger.	140
6.4. Conclusiones.	142
7.. Conclusiones Generales.	143
Perspectivas	145
Apéndice	146
A.. Resolución del sólido cúbico semi-infinito.	147
A.1. θ real.	150
A.2. θ complejo: $\theta = \eta + i\mu$	150
A.2.1. $\theta = i\mu$	151
A.2.2. $\theta = \pi + i\mu$	152
Bibliografía.	161

CAPÍTULO 1

Introducción General.

El problema central que se enfoca en esta tesis es la interacción de átomos con superficies en problemas fuera del equilibrio, específicamente los procesos dinámicos de colisión átomo-superficie donde el movimiento del átomo respecto de la superficie con una velocidad finita es lo que introduce la dependencia en el tiempo. El límite estacionario (velocidad del átomo nula) nos lleva a procesos de transferencia de carga entre átomos y superficies en situaciones también fuera del equilibrio como lo es, por ejemplo, el transporte electrónico desde una superficie a otra a través de un átomo por efecto de una diferencia de potencial aplicada.

Estamos interesados principalmente en los procesos de colisión que involucran energías del proyectil incidente en el rango de 1 a 10 keV, siendo éstos la base de una técnica de análisis de superficies conocida como LEIS por sus siglas en inglés: *Low Energy Ion Scattering*. Esta técnica es la técnica por excelencia para el análisis de superficies ya que proporciona la composición atómica de las capas superficiales, siendo éstas las que dominan muchos procesos tales como adhesión, catálisis, emisión electrónica, crecimiento y corrosión [1–11]. LEIS es una técnica que permite analizar tanto la composición elemental como la estructura atómica de una superficie. Consiste en bombardear la superficie con iones incidentes con una dada energía cinética E_0 y un cierto ángulo α respecto de la normal a la superficie, para un dado ángulo de scattering θ (Fig. 1.1), y analizar el espectro en energía de las partículas dispersadas en un ángulo fijo. Analizando la distribución en energía de los iones dispersados se observan picos a energías características (pico elástico) que se pueden relacionar directamente con la masa del proyectil y con la de los átomos de la superficie. Por otro lado, en superficies cristalinas, las intensidades de

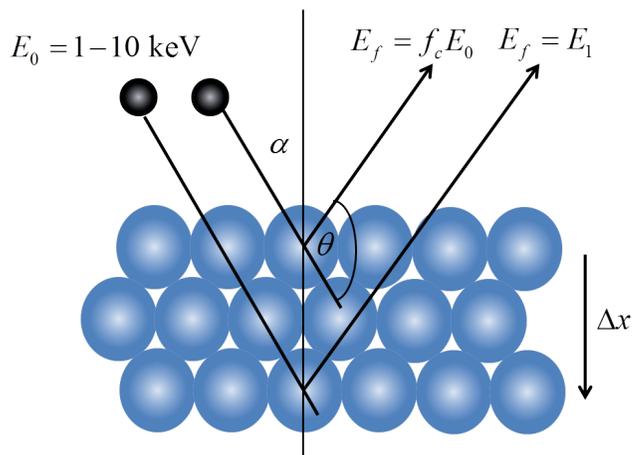


Fig. 1.1: Condiciones experimentales en LEIS.

estos picos varían fuertemente con la dirección de incidencia del haz, esto está relacionado con la estructura atómica de la superficie. Otra característica importante de LEIS es la posibilidad de estudiar procesos de transferencia de carga ya que por medio de un análisis por tiempo de vuelo (LEIS-TOF; TOF: *Time Of Flight*) [12] se pueden separar de las partículas detectadas, las contribuciones de iones y neutros, pudiéndose determinar así la fracción de iones dispersados por la superficie. Las energías características en las que aparecen los picos elásticos responden a una colisión elástica y clásica entre dos partículas (colisión binaria), una de ellas inicialmente en reposo en el sistema de laboratorio, y la otra que incide con un parámetro de impacto p (Fig. 1.2).

Utilizando las leyes de conservación de energía y del impulso, se obtiene la energía final del proyectil E_f :

$$E_f = f_c E_0 = \left(\frac{\cos \theta \pm \sqrt{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right)^2 \cdot E_0 \quad (1.1)$$

donde m_1 es la masa del ión incidente y m_2 la masa del blanco. El signo positivo aplica si $m_2/m_1 \geq 1$, los dos signos son soluciones si $1 \geq m_2/m_1 \geq |\sin \theta|$. Ésta muestra que, para un ángulo de dispersión fijo las energías de los proyectiles dispersados en colisiones únicas sólo depende del cociente entre las masas. De esta forma se pueden discriminar del espectro en energía aquellas contribuciones que provienen de colisiones simples, de aquellas que provienen de colisiones múltiples e identificar las masas de los átomos de la superficie. En el caso de ángulos de scattering grandes (condición de backscattering), los proyectiles son dispersados por los átomos de la superficie casi exclusivamente por colisiones binarias con energías $E_f = f_c E_0$ ($f_c < 1$, corresponde al factor de pérdida de energía de la colisión elástica binaria definido de acuerdo a

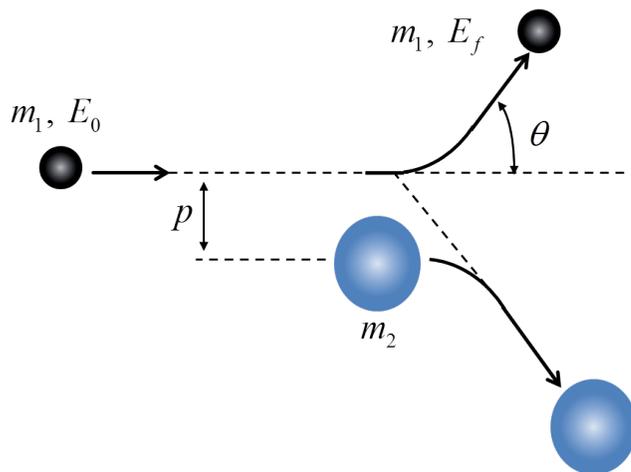


Fig. 1.2: Diagrama de una colisión entre dos partículas en el sistema de laboratorio.

la Ec. (1.1)). Los iones que penetren el blanco hasta una profundidad Δx dejarán la superficie con una energía $E_f < f_c E_0$.

La colisión de iones con superficies sólidas es un proceso dinámico en el cual puede tener lugar un intercambio de carga entre ambos sistemas a través de mecanismos que involucran uno o dos electrones. Los procesos de transferencia de carga que involucran un electrón son los procesos de neutralización o ionización resonante, NR y IR respectivamente; y los procesos de neutralización en donde están involucrados dos electrones de la banda se les conoce como procesos de neutralización Auger, NA .

Para que se dé un proceso de NR , un nivel de energía desocupado del ión debe resonar con la banda de valencia del sólido, de esta manera se transfiere un electrón desde el sólido al ión por efecto túnel, esta transferencia puede ser al estado fundamental o a uno excitado [ver Fig. 1.3(a)]. En el proceso de IR , los niveles de energía de la banda de conducción del sólido resuenan con el nivel de energía del ión, en este caso ocupado, por lo que el proceso túnel de transferencia de carga ocurre en dirección opuesta (del proyectil al sólido) [ver Fig. 1.3(b)].

En el proceso de NA los dos electrones provienen del sólido, un electrón de la banda de valencia del sólido decae al estado fundamental del ión por efecto túnel y la energía liberada en ese proceso es transferida a otro electrón de la banda, el cual puede ser eyectado al vacío [ver Fig. 1.4(a)].

Los procesos resonantes pueden actuar como precursores de procesos Auger [13]. Cuando la NR es a un estado excitado puede ocurrir un proceso de desexcitación Auger (DA), mecanismo en el cual un electrón proviene del sólido y el otro del proyectil. Los procesos de DA pueden ser DA -Directa o DA -Indirecta. Se habla de DA -Directa cuando en la transición Auger el electrón del nivel excitado decae al estado fundamental y un electrón del sólido es emitido. Si, por el contrario, el electrón del blanco ocupa el estado fundamental del átomo, siendo emitido el electrón que ocupaba el estado excitado, la transición se llama indirecta, ver Figs. 1.4(b) y 1.4(c)

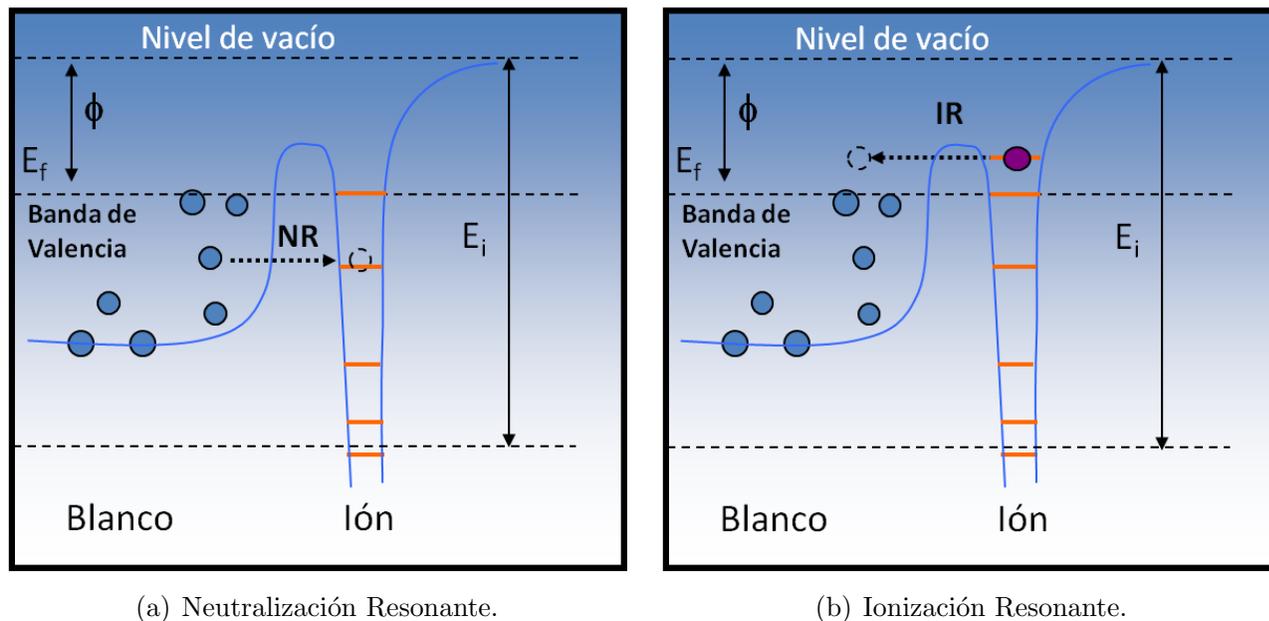
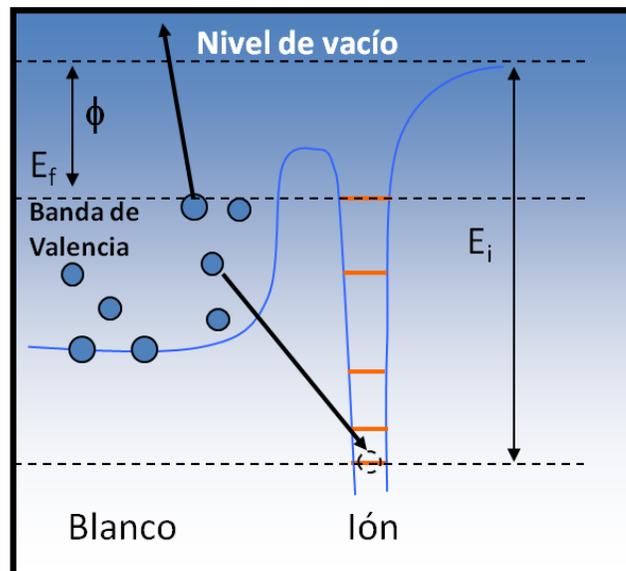


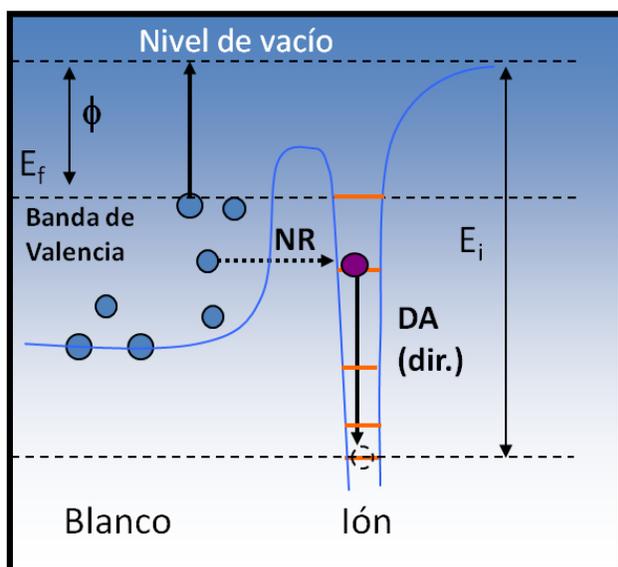
Fig. 1.3: Procesos de Neutralización Resonante.

respectivamente.

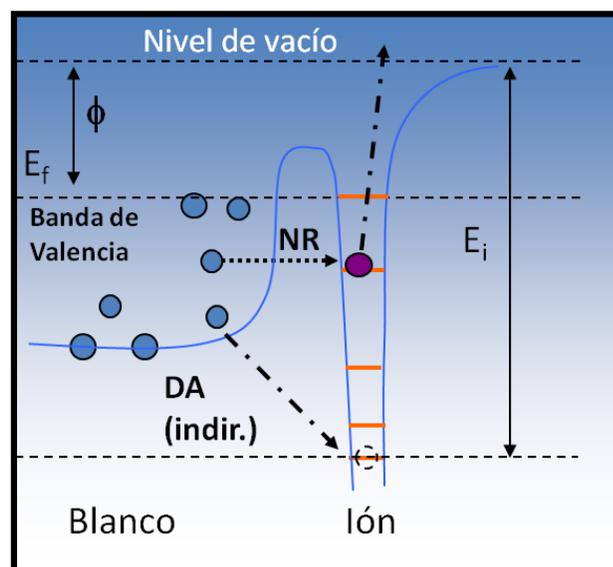
Los mecanismos de intercambio de carga más probables dependen fuertemente de la posición relativa de los niveles de energía del proyectil respecto de los del sólido y de los acoplamientos entre los estados atómicos y los de la superficie. En el caso de proyectiles con energías de ionización cercanas a la energía de Fermi de la superficie sólo se esperan procesos de tipo resonante, mientras que para proyectiles tales que la energía de ionización supere el doble de la función trabajo del sólido ($E_i > 2\phi$ por conservación de energía) y que además este nivel se encuentre por debajo del fondo de la banda de valencia del sólido, se espera que el proceso de *NA* sea más eficiente. Para que la neutralización Auger tenga lugar, además de satisfacer el criterio energético, debe existir superposición entre los orbitales del ión y los estados de la superficie [14]. La probabilidad de transición depende de la combinación ión-blanco y también de la velocidad del ión. Por ejemplo, en la dispersión de iones de gases nobles por superficies metálicas, la energía de ionización del proyectil se caracteriza por ser alta, y por tanto, puede caer por debajo del fondo de la banda de valencia del metal. Si además, el ión se mueve a bajas velocidades, aumenta el tiempo de interacción con la superficie en la región donde la neutralización Auger es más factible (distancias a la superficie grandes) y por ello, tiene una gran probabilidad de neutralizarse [13], este es, por ejemplo, el caso de He^+ sobre Al. Hagstrum desarrolló un modelo para describir la *NA* en situaciones donde la velocidad del ión es baja comparada con la velocidad de Fermi del metal. En la teoría de Hagstrum la probabilidad de supervivencia del ión en la trayectoria de entrada o salida decae exponencialmente con la inversa de la componente de la velocidad del ión



(a) Neutralización Auger.



(b) DA-Directa.



(c) DA-Indirecta.

Fig. 1.4: Procesos de Neutralización Auger.

normal a la superficie v_{\perp} , de la siguiente forma:

$$P^+ = \exp\left(-\frac{v_c}{v_{\perp}}\right), \quad (1.2)$$

donde v_c es una velocidad característica del metal.

La cuantificación de la técnica de análisis de superficies LEIS depende fundamentalmente de la posibilidad de calcular las probabilidades de los distintos estados de carga finales del proyectil dispersado, y es a través de los modelos de interacción propuestos para su cálculo que podemos inferir detalles de la estructura electrónica de la superficie, y del corrimiento y ensanchamiento que sufre el nivel atómico por la interacción con la misma.

En particular, las energías y los tiempos de vida de estados electrónicos de átomos y moléculas son la clave para entender diferentes procesos además de la neutralización o ionización de partículas que colisionan con superficies [15], tales como la supervivencia de especies iónicas o excitadas producidas en la desorción de partículas inducidas por electrones y fotones [16]; y la espectroscopia de especies adsorbidas [17–19]. Por medio de la técnica de foto-emisión de dos fotones resuelta en tiempo (TR-2PPE: *Time-resolved 2-photon photoemission*) [20–23] se encontró que los tiempos de vida de estados electrónicos medidos para átomos alcalinos adsorbidos en superficies de Cu(111) y Cu(100) son relativamente grandes, variando de unas décimas de femtosegundos (fs) en Cs/Cu(111) a 1.6 fs en el caso de Na/Cu(100) y 4 fs en Na/Cu(111).

En experimentos de dispersión de iones por superficies se ha detectado una neutralización grande y creciente a bajas energías del ión en el caso de Li^+ dispersado por superficies metálicas con función trabajo grande (Ag, Cu, Au) [24]; en el caso de Li^+ dispersado por HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), la probabilidad de neutralización en función de la energía y del ángulo de salida se mantiene constante o crece para ángulos pequeños y energías bajas [25]; y en la dispersión de H^+ por HOPG se ha observado una importante fracción de iones negativos [26]. Todos estos resultados no se comprenden completamente hasta el momento. En un simple modelo de *jellium* para la superficie y considerando sólo el corrimiento del nivel de ionización por efecto del potencial imagen en el caso del Li, que lo sitúa por encima del nivel de Fermi de estos metales, no se puede explicar la alta probabilidad de neutralización medida pero si la dependencia con la energía. La posibilidad de neutralización aumenta cuanto más baja es la componente perpendicular de la velocidad del ión al alejarse de la superficie [27–31]. Si tenemos en cuenta también el corrimiento del nivel por las interacciones de corto rango que lo hacen más ligado (el nivel se sitúa por debajo del nivel de Fermi para distancias cercanas a la superficie), la probabilidad de neutralización es apreciable en la trayectoria de entrada y la supervivencia de esos átomos neutros en la trayectoria de salida es tanto más probable cuanto más grande es la componente perpendicular de la velocidad. En este caso pueden explicarse las grandes probabilidades de neutralización observadas pero la dependencia con la energía es contraria a la medida [25, 32].

A la luz de estos resultados un nuevo escenario teórico aparece, donde por ejemplo, los estados atómicos con tiempos de vida grandes en el sistema Cs/Cu(111) se relacionan con la presencia de un gap en la estructura de bandas proyectada en la superficie de Cu(111). Ahora la estructura de bandas del sólido juega un rol protagónico, y los nuevos resultados experimentales, descritos anteriormente, parecen estar relacionados fuertemente con detalles más finos de la estructura electrónica del sólido.

Por otro lado, experimentos de LEIS-TOF realizados por Brongersma y colaboradores [33], con haces de iones de ${}^3\text{He}^+$ y ${}^4\text{He}^+$ a energías cinéticas incidentes entre 1 y 3.5 keV dispersados por HOPG y por TiC(001) a un ángulo de scattering de 136° , reportaron una alta neutralización, más alta en la dispersión por C grafitico que por C carbídico. En el caso de C grafitico los picos elásticos son indetectables para las energías de 2.5 keV y 3.5 keV para ambos iones, ${}^3\text{He}^+$ y ${}^4\text{He}^+$. Por su parte Souda y colaboradores [34] midieron el espectro en energía de iones de He^+ , con energía de incidencia de 500 eV, cuando son dispersados por las mismas superficies, HOPG y TiC(001). Las mediciones fueron hechas prácticamente a incidencia normal respecto de la superficie y con un ángulo de scattering de 160° . Ellos encontraron que la intensidad del pico elástico de iones dispersados en átomos de C en HOPG es dos órdenes de magnitud menor al correspondiente a los átomos de C en TiC. Tanto Brongersma como Souda atribuyen este efecto preferencial de alta neutralización en HOPG a un proceso resonante habilitado porque la banda sp^2 del HOPG es lo suficientemente ancha como para que resuene con el nivel fundamental $1s$ del He.

En experimentos más recientes de emisión de electrones secundarios (SEE: *Secondary Electron Emission*), Bajales y colaboradores [35] reportaron espectros de emisión electrónica de la superficie de HOPG excitada con iones He^+ cuyas energías están en el rango de 1 a 5 keV. Los autores encontraron que las colisiones de He^+ con HOPG generan electrones secundarios cuyas energías cinéticas se extienden hasta energías mayores a los 30 eV, emisión que se incrementa con la energía cinética del proyectil a partir de una energía umbral de impacto cercana a 1.3 keV. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos con un modelo teórico desarrollado por Goldberg y colaboradores en donde consideran en forma correlacionada la neutralización resonante a los estados $1s$ y $2s$ del He^+ modelados con una aproximación muy sencilla que no tiene en cuenta todas las posibles configuraciones de carga realmente efectivas en el proceso de transferencia de carga. Los resultados obtenidos permitieron concluir que la desexcitación de los excitones en HOPG constituye una posible fuente de electrones en la region de energías altas en el espectro de SEE. También concluyeron que la desexcitación Auger, luego de una neutralización resonante a estados excitados, es un mecanismo posible que contribuye con electrones energéticos a dicho espectro de SEE [35], y además que la presencia de estados excitados interactuando con la superficie promueve la neutralización al estado fundamental [36].

Hasta el momento no existe una descripción teórica robusta que permita explicar todas estas evidencias experimentales. El objetivo de este trabajo de tesis es justamente la propuesta de

modelos que nos permitan entender resultados experimentales como los descritos anteriormente. Por tanto introducimos y analizamos la influencia de la estructura de bandas, en particular la presencia de gaps de energía superficiales, en el proceso de transferencia de carga resonante entre átomos y superficies, para lo cual hemos calculado exactamente los autoestados del sólido con superficie usando el método de enlace fuerte (*TB: tight binding approximation*) en sistemas sencillos como un cristal cúbico simple en primera instancia, y luego en un sólido bidimensional como el grafeno.

Desarrollamos también un modelo teórico que nos permite incluir tanto la neutralización al estado fundamental como a estados excitados para describir la neutralización resonante de He^+ dispersado por HOPG usando el método de proyectores, y extendemos este modelo para analizar el efecto de la fluctuación de espín en las interferencias mecanocuánticas entre los mecanismos de neutralización resonante y Auger en el sistema $\text{He}^+\text{-Al}$.

El contenido de esta tesis es el siguiente: en el Capítulo 2, se describe la forma en que se abordan los procesos de transferencia de carga entre átomos y superficies en procesos dinámicos desde el punto de vista del modelo de Anderson [37] y usando las funciones de Green-Keldysh [38, 39]; en el Capítulo 3 se estudian los efectos de la estructura electrónica del sólido, los efectos de la presencia de gaps superficiales y estados superficiales en los procesos de transferencia de carga usando un sistema hipotético (sólido cúbico simple con superficie); en el Capítulo 4 se aplican los conceptos previos y se estudian en particular, los sistemas Li-grafeno e H-grafeno; el Capítulo 5 se dedica a analizar el efecto de la correlación electrónica y la estructura de bandas en el proceso de neutralización resonante al estado fundamental y primeros estados excitados del He^+ dispersado por HOPG; en el Capítulo 6 se aborda el estudio de como influye la base atómica extendida para describir el átomo y la estadística de espín en los procesos de neutralización Auger y resonante al estado fundamental de He^+ dispersado por una superficie de Al (100); y por último en el Capítulo 7 se sintetizan las conclusiones más relevantes.

CAPÍTULO 2

Formulación teórica: Interacción de partículas atómicas con superficies.

2.1 Introducción.

Desde el punto de vista teórico el Hamiltoniano más apropiado para describir la transferencia de carga entre átomos y superficie es el Hamiltoniano de Anderson-Newns [40, 41], este originalmente fue formulado para un sólido con una sola banda y se basa esencialmente en la descripción del sistema interactuante a través de un base mixta compuesta por un estado localizado ϕ_a en el sitio del átomo (impurezas, adsorbato, proyectil) y por los autoestados $\phi_{\vec{k}}$ del sólido¹. Bajo la suposición de que la interacción entre átomo y sólido es débil [40] el Hamiltoniano de Anderson se desacopla en tres términos: el que corresponde al proyectil, el que describe a la superficie y el término de interacción entre ambos. En el caso de incluir más de un orbital en el proyectil este modelo se extiende al caso de muchos orbitales activos en el proyectil [42, 43], lo cual implica hacer interacción de configuraciones. En éste trabajo esto se llevó a cabo a través de la técnica de proyectores previa selección del subespacio de configuraciones atómicas con apreciable probabilidad de ocurrencia. Los términos de energía y acoplamientos que definen el Hamiltoniano de Anderson-Newns se calculan por medio del Modelo de Enlace a Pares [42], el cual se basa principalmente en la expansión de los autoestados de la superficie en orbitales atómicos (*LCAO*:

¹ El índice \vec{k} no indica estrictamente un vector de onda de Bloch ya que el sólido con superficie no posee simetría traslacional en la dirección perpendicular a la misma.

Linear Combination of Atomic Orbitals), y por tanto esto requiere del conocimiento de la matriz densidad de la misma en la base atómica elegida. Éste modelo de enlace de a pares se basa también en las propiedades químicas de los átomos interactuantes que son descritas adecuadamente por una buena base atómica calculada en la aproximación Hartree-Fock [44, 45].

Las magnitudes físicas de interés son calculadas a través del formalismo de Funciones de Green para procesos irreversibles [38, 39]. Magnitudes tales como la ocupación de los diferentes estados atómicos involucrados en los procesos de transferencia de carga en el caso dependiente del tiempo, y los corrimientos y ensanchamientos de los niveles de energía en el caso estacionario. En el desarrollo de esta tesis se usarán unidades atómicas salvo que se explicita lo contrario.

2.2 Hamiltoniano de interacción.

El modelo de Anderson [37] fue originalmente propuesto para describir impurezas magnéticas en metales y luego utilizado por Newns [40, 41] para problemas de quemadsorción. El Hamiltoniano responde a la siguiente forma en el lenguaje de segunda cuantificación:

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

en este caso el proyectil tiene un sólo orbital con energía ε_a con repulsión coulombiana en sitio U . En esta ecuación $\hat{c}_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}$ ($\hat{c}_{\vec{k}\sigma}$) es el operador que crea(destruye) un electrón en la banda de conducción con vector de onda \vec{k} , proyección de espín σ ($\bar{\sigma} = -\sigma$) y energía $\varepsilon_{\vec{k}}$; $\hat{n}_{q\sigma} = \hat{c}_{q\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{q\sigma}$ es el operador número, donde $q = \vec{k}, a$. $\tilde{V}_{\vec{k},a} = V_{\vec{k},a} / \sqrt{N}$, es el término de hibridización entre los estados \vec{k} del sólido y el orbital atómico a ; N es la degeneración, que en este caso es $N = 2$ por espín. De esa forma el ancho de la resonancia atómica no depende de la degeneración como se verá mas adelante en el Capítulo 4 [46, 47]. El índice \vec{k} recorre los estados de banda extendidos y l los localizados del sólido (bandas del core). *h.c.* indica hermítico conjugado.

Haciendo una aproximación Hartree-Fock (HF) de la Ec. (2.1) se llega a la siguiente expresión para el Hamiltoniano efectivo de partícula independiente:

$$\hat{H}_{HF} = \sum_{(K=\vec{k},l),\sigma} \varepsilon_K \hat{n}_{K,\sigma} + \sum_{\sigma} \left[\varepsilon_a + U \langle \hat{n}_{a,\bar{\sigma}} \rangle \right] \hat{n}_{a,\sigma} + \sum_{\vec{k},\sigma} \left[\tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma} + h.c \right] + \sum_{l,\sigma} \left[V_{l,a} \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma} + h.c \right] - U \langle n_{a\uparrow} \rangle \langle n_{a\downarrow} \rangle. \quad (2.2)$$

Esta aproximación HF, dependiente del tiempo (TDHF), en el caso más general, es apropiada para valores pequeños del parámetro de correlación U . Mas precisamente, se esperan buenos resultados cuando la incerteza en energía ΔE del nivel de ionización producida por el movimiento de la partícula al acercarse a la superficie (en unidades atómicas $\Delta E \approx 1/\tau = v/\lambda$, siendo λ la longitud característica de interacción), sea del orden de U [48]. En esta situación los niveles de ionización y afinidad se resumen en un nivel medio. Además la aproximación TDHF puede considerarse como punto de partida para un tratamiento perturbativo del término de correlación [49].

En el caso de un sólo orbital en el átomo, despreciando el espín tenemos lo que se conoce como aproximación “*spinless*” y corresponde a $N = 1$:

$$\hat{H} = \sum_{(K=\vec{k},l)} \varepsilon_K \hat{n}_K + \varepsilon_a \hat{n}_a + \sum_{\vec{k}} \left[V_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger \hat{c}_a + h.c. \right] + \sum_l \left[V_{l,a} \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_a + h.c. \right], \quad (2.3)$$

este modelo es apropiado cuando los valores de U son muy grandes, en tal caso se pueden calcular en forma independiente las probabilidades de ionización positiva y negativa, usando e_a como la energía de ionización o afinidad respectivamente en cada caso.

En la situación más general de considerar muchos orbitales en el átomo, el Hamiltoniano atómico responde a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{atómico}} = & \sum_{m,\sigma} \varepsilon_m \hat{n}_{m\sigma} + \sum_m U_m \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} J_{mm'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\bar{\sigma}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} (J_{mm'} - J_{mm'}^x) \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} J_{mm'}^x \hat{c}_{m\sigma}^\dagger \hat{c}_{m\bar{\sigma}} \hat{c}_{m'\bar{\sigma}}^+ \hat{c}_{m'\sigma}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde el subíndice m denota el orbital atómico, U_m y $J_{mm'}$ corresponden a las interacciones Coulombianas directas y $J_{mm'}^x$ la de intercambio. El último término relacionado con procesos de espín-flip restablece la invariancia ante rotaciones en el espacio de espín. Y el Hamiltoniano de interacción, $\hat{H}_I(t)$, incluyendo los términos responsables de la neutralización Auger resulta:

$$\begin{aligned} \hat{H}_I = & \sum_m \sum_{\vec{k},\sigma} \left[V_{\vec{k},m} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{m,\sigma} + h.c. \right] + \sum_m \sum_{l,\sigma} \left[V_{l,m} \hat{c}_{l,\sigma}^\dagger \hat{c}_{m,\sigma} + h.c. \right] \\ & + \sum_m \sum_{\substack{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}'' \\ \sigma, \sigma'}} \left[V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}'',m} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'',\sigma'} \hat{c}_{m\sigma} + h.c. \right] + \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''\vec{k}''' \\ \sigma, \sigma'}} \left[V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''\vec{k}''',m} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'',\sigma'} \hat{c}_{\vec{k}''',\sigma} + h.c. \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde $V_{\vec{k},m}$, $V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}'',m}$ son los elementos de matriz de transición correspondientes a los procesos resonante y Auger respectivamente. $|\vec{k}\rangle$, $|\vec{k}'\rangle$ y $|\vec{k}''\rangle$ son diferentes en el término Auger puesto que

éste está describiendo un proceso en el cual un electrón es transferido al ión con la simultánea excitación de otro electrón del metal. $V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''\vec{k}'''}$ es el elemento de matriz de transición que da cuenta de la interacción en el sólido, posibilitando una respuesta del sólido que incluye la contribución de plasmones.

2.3 Método de proyectores.

La técnica de proyectores que se propone para escribir el Hamiltoniano en el caso de considerar más de un orbital en el átomo pierde las ventajas de trabajar con operadores de naturaleza fermiónica, lo cual resulta bastante dramático en el caso de usar métodos diagramáticos para el cálculo de las Funciones de Green, pero no lo es en el caso de usar el método de ecuaciones de movimiento para el cálculo de las mismas. La ventaja del uso de proyectores es que permite seleccionar el subespacio de configuraciones atómicas más probables en cada situación y escribir en una forma muy general las funciones de onda de dichas configuraciones. Además, a partir de las funciones de Green apropiadas, se pueden calcular las probabilidades de ocurrencia de cada una de las configuraciones conservadas en el subespacio.

A manera de ejemplo, analicemos la situación más simple, esto es un orbital s con repulsión Coulombiana U . En este caso particular las configuraciones electrónicas posibles corresponden a 0, 1 y 2 electrones en el orbital atómico. Supondremos que la configuración doblemente cargada es de probabilidad prácticamente nula debido a la gran repulsión Coulombiana en dicho orbital. Así, las funciones de onda de las configuraciones electrónicas que se conservan, escritas en el lenguaje de proyectores son:

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

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

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

donde se ha considerado la degeneración en espín, y las energías totales E_i están relacionadas con el parámetro ε_a de la siguiente manera:

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_a$$

El término de interacción del Hamiltoniano de Anderson que involucra la transferencia de un electrón desde el estado atómico al sólido corresponde a:

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

por lo que es válida la siguiente relación:

$$\sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{a,\sigma} \equiv \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger |0\rangle \langle\sigma|. \quad (2.6)$$

Así, usando el lenguaje de proyectores Ec. (2.6), el Hamiltoniano de Anderson-Newns (Ec. (2.1)), en la aproximación de $U \rightarrow \infty$ adopta la expresión:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k},\sigma} \hat{n}_{\vec{k},\sigma} + E_0 |0\rangle \langle 0| + E_1 \sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle\sigma| + \sum_{\vec{k},\sigma} \left[\tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger |0\rangle \langle\sigma| + \tilde{V}_{\vec{k},a}^* |\sigma\rangle \langle 0| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right]. \quad (2.7)$$

Este hamiltoniano contempla un sólo electrón activo en el proceso de transferencia de carga pero teniendo en cuenta la degeneración en espín del orbital atómico. La correcta normalización de este subespacio es:

$$|0\rangle \langle 0| + \sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle\sigma| = \hat{1} \quad (2.8)$$

siendo válida la propiedad de ortonormalidad $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$.

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

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

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

Una vez planteado el Hamiltoniano del sistema, y calculados los parámetros que lo definen a lo largo de la trayectoria del proyectil, el conocimiento de las probabilidades de los distintos estados de carga en función del tiempo requiere resolver la Ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo. El formalismo de funciones de onda es poco eficaz teniendo en cuenta que aún en la visión más simplificada se tiene un sistema de N electrones independientes, con N muy grande dado la naturaleza extendida del sólido. Las funciones de Green-Keldysh resultan apropiadas para resolver este tipo de problemas. En la siguiente Sección se discute en detalle este formalismo.

2.4 Formalismo de Green-Keldysh.

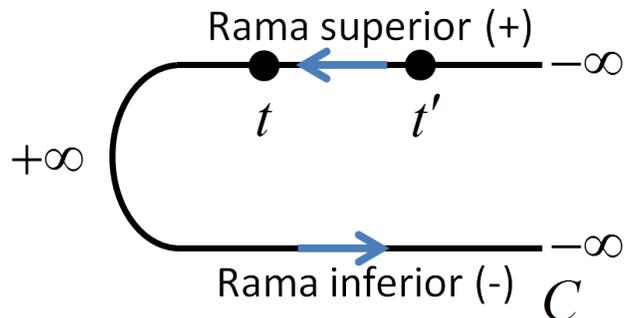


Fig. 2.1: El contorno C de Keldysh define la relación entre las variables t y s . Mientras s corre sobre el contorno desde $-\infty$ a ∞ , t corre de $-\infty$ a ∞ y de nuevo a $-\infty$. Para cada t , las ramas superior e inferior del contorno definen las funciones de Green de Keldysh.

En los procesos que involucran sistemas de muchas partículas para los cuales el algebra con la función de onda convencional es muy engorrosa, el formalismo de teoría de campos resulta más adecuado. En este contexto, la Función de Green nos provee un significado físico equivalente al de la función de onda. Las funciones de Green-Keldysh que se definen a continuación permiten calcular magnitudes tales como: fracciones de carga en colisiones de átomos con superficies (procesos fuera del equilibrio); anchos y corrimientos del nivel y densidad de estados proyectada en átomos adsorbidos en superficies (procesos en equilibrio).

El formalismo de Keldysh [38, 39] consiste en una extensión de las técnicas diagramáticas para calcular Funciones de Green en problemas fuera del equilibrio mediante la introducción de una función de correlación en las variables temporales s y s' que corren sobre el contorno C de la Fig. 2.1. Estamos interesados en la ocupación del estado atómico del proyectil en función del tiempo, ésta se puede calcular a través de la evolución de la siguiente Función de Green:

$$G_{a\sigma}(s, s') = -i\langle 0|T_C [\tilde{c}_{a\sigma}(s)\tilde{c}_{a\sigma}^\dagger(s')S_C] |0\rangle, \quad (2.9)$$

el valor medio se considera en la función de onda que describe al sistema interactuante en la representación de Heisenberg. T_C es el operador de ordenamiento cronológico operando sobre el sobre el contorno C :

$$T_C[\tilde{c}_{a\sigma}(s)\tilde{c}_{a\sigma}^\dagger(s')] = \begin{cases} \tilde{c}_{a\sigma}(s)\tilde{c}_{a\sigma}^\dagger(s') & \text{si } s > s' \\ \tilde{c}_{a\sigma}^\dagger(s')\tilde{c}_{a\sigma}(s) & \text{si } s < s' \end{cases}, \quad (2.10)$$

y S_C es el operador de scattering definido como:

$$S_C = T_C \exp \left[-i \int_C \tilde{H}_I(s) ds \right], \quad (2.11)$$

$\tilde{c}_{a\sigma}$ y \tilde{H}_I son el operador de destrucción en el estado atómico del proyectil y el potencial de interacción en el esquema de interacción, respectivamente.

La ecuación de Dyson para $G_{a\sigma}(s, s')$, es:

$$G_{a\sigma}(s, s') = G_{a\sigma}^0(s, s') + \int_C G_{a\sigma}^0(s, s_1) \Sigma_\sigma(s_1, s_2) G_{a\sigma}(s_2, s') ds_1 ds_2, \quad (2.12)$$

en esta expresión tanto la Función de Green o propagador que nos interesa $G_{a\sigma}(s, s')$ como la Función de Green no perturbada $G_{a\sigma}^0(s, s')$ y la autoenergía $\Sigma_\sigma(s_1, s_2)$ son matrices 2x2. La Función de Green no perturbada $G_{a\sigma}^0(s, s')$ viene dada por:

$$G_{a\sigma}^0(s, s') = -i \langle 0 | T_C [\tilde{c}_{a\sigma}(s) \tilde{c}_{a\sigma}^\dagger(s')] | 0 \rangle. \quad (2.13)$$

La autoenergía tiene una expansión en serie de potencias en el potencial de interacción; como en el caso independiente del tiempo, es mejor truncar la expansión en serie de la autoenergía, y resolver la Ec. (2.12) en lugar de aproximar la Función de Green en si misma. Luego de calcular $G_{a\sigma}(s, s')$, se puede recuperar la Función de Green $G_{a\sigma}(t, t')$ en el “espacio de tiempo real”. Como para cada tiempo t hay dos valores de s , entonces se originan cuatro Funciones de Green $G^{\alpha\beta}$, donde α y β son (+) o (-) dependiendo de las posiciones s y s' en la rama superior(+) o inferior(-) del contorno C Fig. 2.1. Aplicando el operador cronológico T_C (Ec. (2.10)) en la definición de la matriz de scattering S_C (Ec. (2.11)), se llega a:

$$\begin{aligned} G_{a\sigma}^{++} &= G_{a\sigma}(t, t') \\ G_{a\sigma}^{+-} - G_{a\sigma}^{+ -} &= G_{a\sigma}^r(t, t') \\ G_{a\sigma}^{++} - G_{a\sigma}^{-+} &= G_{a\sigma}^a(t, t') \\ G_{a\sigma}^{++} + G_{a\sigma}^{--} &= F_{a\sigma}(t, t'), \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde:

$$G_{a\sigma}(t, t') = -i \langle \Phi(0) | T [\hat{c}_{a\sigma}(t) \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t')] | \Phi(0) \rangle \quad (2.15)$$

es la *función de Green causal* de dos tiempos, donde los operadores fermiónicos están en la representación de Heisenberg, y T es el operador de ordenamiento cronológico usual. Las otras

dos funciones de Green $G_{a\sigma}^r(t, t')$ y $G_{a\sigma}^a(t, t')$ son las funciones de Green *retardada* y *avanzada* respectivamente:

$$G_{a\sigma}^r(t, t') = -i\Theta(t - t')\langle\Phi(0)|\{\hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'); \hat{c}_{a\sigma}(t)\}|\Phi(0)\rangle \quad (2.16)$$

$$G_{a\sigma}^a(t, t') = i\Theta(t' - t)\langle\Phi(0)|\{\hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'); \hat{c}_{a\sigma}(t)\}|\Phi(0)\rangle. \quad (2.17)$$

La Función de Green avanzada tiene una definición similar a la Función de Green retardada, la única diferencia es que el propagador va hacia atrás en el tiempo. El símbolo $\{ ; \}$ se refiere al anticonmutador.

La Función de Green $F_{a\sigma}(t, t')$ está dada por:

$$F_{a\sigma}(t, t') = i\langle\Phi(0)|[\hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t)]|\Phi(0)\rangle, \quad (2.18)$$

el símbolo $[;]$ se refiere al conmutador. Ésta es la Función de Green que a iguales tiempos tiene información de la ocupación del estado atómico a en el proyectil. La ocupación media se calcula a partir de la Función de Green $F_{a\sigma}(t, t')$ a tiempos iguales como sigue:

$$n_{a\sigma}(t) = \frac{1 - iF_{a\sigma}(t, t)}{2}. \quad (2.19)$$

Las autoenergías satisfacen relaciones similares a las $G^{\alpha\beta}$ (Ec. (2.14)):

$$\begin{aligned} \Sigma^{++} + \Sigma^{+-} &= \Sigma^r(t, t') \\ \Sigma^{++} + \Sigma^{-+} &= \Sigma^a(t, t') \\ \Sigma^{++} + \Sigma^{--} &= \Omega(t, t'). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Para procesos en equilibrio, como es la adsorción de átomos por superficies, la dependencia temporal entra sólo a través de la diferencia de tiempos, con lo cual haciendo la transformada de Fourier de la Ec. (2.12) se obtiene la ecuación algebraica típica en el espacio de frecuencias(energías):

$$G_{a\sigma}^{r,a}(\varepsilon) = G_{a\sigma}^{(0)r,a}(\varepsilon) + G_{a\sigma}^{(0)r,a}(\varepsilon)\Sigma_{\sigma}^{r,a}(\varepsilon)G_{a\sigma}^{r,a}(\varepsilon), \quad (2.21)$$

donde:

$$G_a^{(0)r,a}(\varepsilon) = [\varepsilon - \hat{H}_0 \pm i\eta]^{-1}, \quad (2.22)$$

con $\eta \rightarrow 0$, el signo \pm se corresponde con la Función de Green retardada y avanzada respectivamente.

Para procesos fuera del equilibrio, como se mencionó anteriormente, se necesita evaluar la Función de Green $F_{a\sigma}(t, t')$ para obtener la ocupación del estado atómico del proyectil. Pero para procesos en equilibrio sólo basta conocer la transformada de Fourier de la Función de Green $G_{a\sigma}^{r,a}(t, t')$. De la Ec. (2.21) se obtiene:

$$G_{a\sigma}^{r,a}(\varepsilon) = \frac{1}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_a - \Sigma_{\sigma}^{r,a}(\tilde{\varepsilon})}, \quad (2.23)$$

donde $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon \pm i\eta$.

La autoenergía $\Sigma_{\sigma}(\tilde{\varepsilon})$ contempla el efecto de la hibridización del estado atómico con los de conducción, incorporando también los efectos originados en la repulsión electrónica en el estado del átomo adsorbido. La parte real de la autoenergía $\Sigma_{\sigma}(\tilde{\varepsilon})$ evaluada en la energía del nivel ε_a da el corrimiento del nivel $\delta_{a\sigma}(\varepsilon_a)$, y su parte imaginaria da cuenta de su ensanchamiento $\Gamma_{\sigma}(\varepsilon_a)$ debido a la interacción con los estados del sólido, esto es:

$$\begin{aligned} \delta_{a\sigma}(\varepsilon_a) &= \text{Re } \Sigma_{\sigma}(\varepsilon_a) \\ \Gamma_{\sigma}(\varepsilon_a) &= \text{Im } \Sigma_{\sigma}(\varepsilon_a). \end{aligned} \quad (2.24)$$

La densidad de estados proyectada en el orbital atómico se puede calcular a partir de la función de Green avanzada $G_{a\sigma}^a(\varepsilon)$ como sigue:

$$\rho_{a\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im } G_{a\sigma}^a(\varepsilon), \quad (2.25)$$

y la ocupación del mismo como:

$$\langle n_{a\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{a\sigma}(\varepsilon) f_{<}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.26)$$

donde $f_{<}(\varepsilon)$ es la función de Fermi de la superficie.

El ensanchamiento del nivel $\Gamma_{\sigma}(\varepsilon_a)$ es una magnitud de suma utilidad como herramienta para analizar el intercambio de carga entre átomo y sólido tanto en procesos adiabáticos como también en el caso más complejo del intercambio de carga en procesos dinámicos de colisión de átomos con superficies. Como ejemplo, analicemos los procesos de transferencia de carga en condiciones adiabáticas para el caso He^+ interactuando con una superficie de Al. En este sistema es válida una división de regiones en la trayectoria del ión [50], tanto de entrada como de salida. En la Fig. 2.2 se ilustran los diferentes mecanismos de neutralización Auger y resonante.

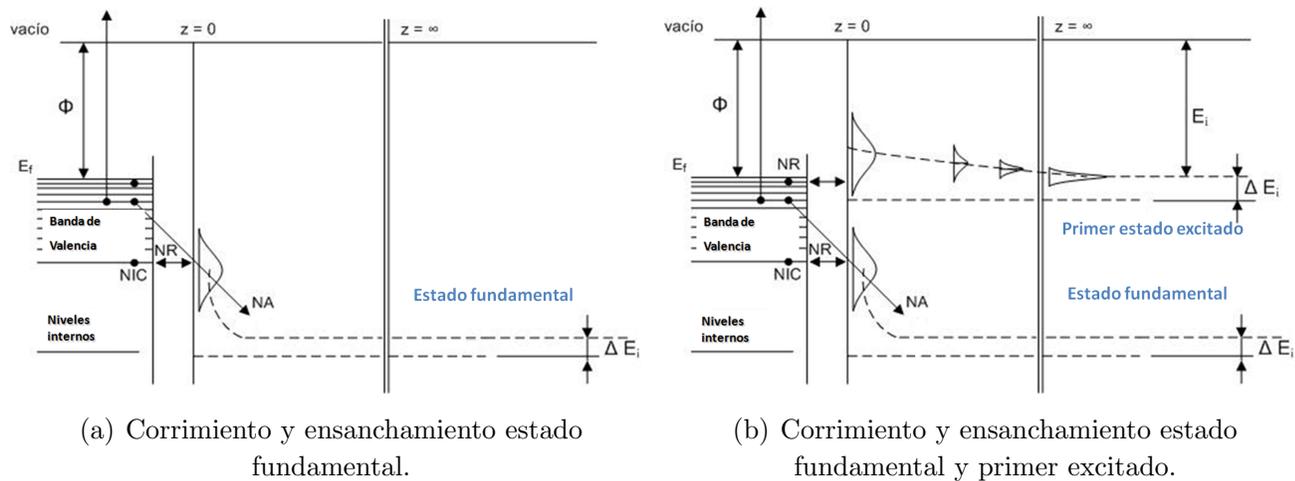


Fig. 2.2: Mecanismos de Neutralización. Corrimiento y ensanchamiento del nivel en una evolución adiabática

Si en la trayectoria de entrada, el estado fundamental del ión yace por debajo del fondo de la banda de valencia del metal, el proceso dominante a distancias grandes entre el proyectil y la superficie (mayores a 4 o 5 u.a.) será la neutralización Auger [Fig.2.2(a)]. Como se mencionó anteriormente, a medida que el ión se acerca a la superficie, su nivel se ensancha y se corre por las interacciones con los estados del metal. Si estas interacciones ocurren con los estados internos, se puede formar un estado antienlazante [51]. La probabilidad de formación de este estado antienlazante depende del tiempo de interacción y de cuanto se acerque el proyectil al átomo blanco; ambos factores a su vez dependen de la energía cinética del proyectil.

Dentro de este esquema, el ión que en su trayectoria de entrada ha sido neutralizado en parte por un proceso de neutralización Auger, puede ser neutralizado en forma resonante si el nivel promocionado resuena con la banda de valencia del sólido, este proceso se conoce como neutralización inducida por la colisión (*NIC*). Continuando con el análisis adiabático, el ión que sufrió una transferencia de carga y fue neutralizado, ya sea por *NA* o *NR* o por ambos al estado fundamental, permanece en este estado a lo largo de su trayectoria de salida. En esta trayectoria, la probabilidad de *NR* decrece a medida que el ión se aleja de la superficie, y en esta situación, vuelve a ser dominante la *NA*. Cuando ambos procesos, *NR* y *NA* operan en forma competitiva en una determinada región, la *NR* es predominante puesto que el tiempo necesario para que ocurra este mecanismo es menor que para la *NA* [11].

Puede ocurrir que un ión positivo sea neutralizado también en forma resonante al primer estado excitado, siempre que el mismo esté desocupado y resuene con estados ocupados del sólido. Esta situación se ilustra en la Fig. 2.2(b). El mecanismo predominante en estas condiciones, aun lejos de la superficie, es una *NR* a lo largo de la trayectoria de entrada del proyectil. Nuevamente,

a medida que el ión se acerca a la superficie, su nivel se ensancha y se corre. En general, mientras el nivel, ensanchado y corrido, se mantenga por debajo del nivel de Fermi, la ocupación en la evolución adiabática será total; si, por el contrario, a lo largo de su trayectoria de entrada/salida, el nivel ensanchado queda totalmente por encima del nivel de Fermi, la ocupación será nula. Cuando el primer estado excitado se posiciona parcialmente por encima del nivel de Fermi, se habilitan tanto procesos de pérdida como de captura de electrones. En el caso particular de la Fig. 2.2(b), el proyectil se neutraliza al primer estado excitado a lo largo de su trayectoria de entrada por medio de un proceso de NR , luego muy cerca de la superficie se habilitan tanto procesos de captura como de pérdida que podrían dar lugar a una IR para que luego el proyectil pueda ser neutralizado nuevamente a lo largo de su trayectoria de salida.

En el proceso dinámico de colisión con el ión moviéndose a una velocidad finita, las interferencias entre las amplitudes de transición a lo largo de la trayectoria hacen que el estado de carga final del proyectil dispersado no guarde información de los procesos ocurridos a lo largo de su trayectoria, la neutralización del ión en el proceso dinámico ya no responde exactamente a un comportamiento adiabático. Por ejemplo, cuando la velocidad del ión es alta, el tiempo de interacción puede ser lo suficientemente pequeño como para que no de lugar a la formación de los estados antienlazantes anteriormente descritos, y por ende, no se habilite un proceso de transferencia resonante de carga. Además, la probabilidad de NA decrece con el aumento de la velocidad del proyectil. Todo esto se traduciría finalmente en una probabilidad de neutralización al estado fundamental despreciable. Para el caso en el cual el ión sufrió un proceso de reionización en la trayectoria de entrada, y su velocidad es alta en la trayectoria de salida, la probabilidad de NR decrece y el ión incidente podría sobrevivir como tal.

Para los procesos resonantes y en una evolución cuasi-adiabática, esto es para velocidades pequeñas del átomo proyectil, se puede plantear en forma intuitiva una ecuación llamada *ecuación de rate* que nos dá la variación en el tiempo de la ocupación en el átomo:

$$\frac{d\langle\hat{n}_{a,\sigma}\rangle}{dt} = -\langle\hat{n}_{a,\sigma}(t)\rangle\Gamma_{\sigma}(\varepsilon_a, t)[1 - f_{\leftarrow}(\varepsilon_a)] + [1 - \langle\hat{n}_{a,\sigma}(t)\rangle]\Gamma_{\sigma}(\varepsilon_a, t)f_{\leftarrow}(\varepsilon_a) \quad (2.27)$$

Donde el primer término tiene que ver con la disminución de la ocupación por los procesos de pérdida de electrones con una probabilidad por unidad de tiempo dada por $\Gamma_{\sigma}(\varepsilon_a, t)[1 - f_{\leftarrow}(\varepsilon_a)]$; mientras que el segundo da cuenta del aumento de la ocupación por los procesos de captura con una probabilidad por unidad de tiempo dada por $\Gamma_{\sigma}(\varepsilon_a, t)f_{\leftarrow}(\varepsilon_a)$. Los anchos están evaluados en la energía del nivel atómico, y su dependencia en el tiempo es paramétrica (a través del cambio de posición del átomo que se mueve con una dada velocidad). La Ec. (2.27) coincide con la obtenida a partir de una aproximación semiclassical de las ecuaciones dinámicas sólo en el caso de $U = 0$ [52].

La física del modelo de Anderson depende de la interrelación entre el ancho de hibridización

$$\Gamma_\sigma(\varepsilon) = \pi \sum_{\vec{k}, \sigma} |V_{\vec{k}, a}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}, \sigma}) \quad (2.28)$$

y las energías ε_a y $\varepsilon_a + U$. Describiendo al sólido en la aproximación de banda plana, el ancho de hibridización queda determinado por: $\Gamma = \pi \rho_0 |V|^2$, donde ρ_0 es la densidad de estados del metal, constante en energía. De esta manera es posible identificar los siguientes regímenes:

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

2.5 Método de Ecuaciones de Movimiento *EOM*.

El método de ecuaciones de movimiento consiste en derivar las funciones de Green con respecto al tiempo t utilizando la ecuación de movimiento de los operadores en la representación de Heisenberg:

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = i[\hat{H}; \hat{A}(t)], \quad (2.29)$$

de esta manera las ecuaciones de movimiento de las Funciones de Green $G_{a\sigma}^a(t, t')$ y $F_{a\sigma}(t, t')$ escritas en las Ecs (2.17) y (2.18) necesarias para resolver el problema de la dispersión de iones por superficies vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{G}_{a\sigma}^a(t, t')}{dt} = & i\delta(t' - t)\langle\Phi(0)|\{\hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t)\}|\Phi(0)\rangle \\ & - i\Theta(t' - t)\langle\Phi(0)|\{\hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'); i[\hat{H}(t); \hat{c}_{a\sigma}(t)]\}|\Phi(0)\rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$\frac{d\hat{F}_{a\sigma}^a(t, t')}{dt} = i\langle\Phi(0)|[\hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'); i[\hat{H}(t); \hat{c}_{a\sigma}(t)]]|\Phi(0)\rangle. \quad (2.31)$$

Si el Hamiltoniano contiene términos de dos electrones, como lo es el caso de un término Auger (ver Ec. (2.5)) y/o términos de repulsión electrónica U , J y J^X en el proyectil (ver Ec (2.4)), la ecuación de movimiento de la Función de Green de una partícula se acopla con Funciones de Green de orden superior en número de partículas, haciendo que el sistema algebraico de ecuaciones de movimiento resultante tenga dimensión infinita. Para evitar esto es necesario truncar el sistema de ecuaciones de movimiento con algún criterio. El criterio adoptado en esta tesis es cortar la ecuación de movimiento en un segundo orden en el acoplamiento, utilizando una aproximación de campo medio.

Los operadores $\hat{c}_{a\sigma}(t)$ y $\hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t)$ en las Ecs. (2.30) y (2.31) obedecen las reglas de anticonmutación de fermiones:

$$\begin{aligned} \{C_i^\dagger; C_j\} &= C_i^\dagger C_j + C_j C_i^\dagger = \delta_{ij} \\ \{C_i; C_j\} &= 0 \\ \{C_i^\dagger; C_j^\dagger\} &= 0, \end{aligned} \quad (2.32)$$

mientras que las Funciones de Green en el caso de usar la técnica de proyectores, por ejemplo para el caso descrito por el Hamiltoniano Ec. (2.7):

$$G_\sigma(t, t') = i\Theta(t' - t)\langle\left\{|\sigma\rangle\langle 0|_{t'}; |0\rangle\langle\sigma|_t\right\}\rangle \quad (2.33)$$

están expresadas en términos de operadores que no responden a las reglas de anticonmutación sino a las propiedades de ortonormalidad de las funciones de onda.

2.6 Parámetros del Hamiltoniano de Anderson: Modelo de enlace a pares.

Las cantidades físicas de interés tales como la función de hibridización y las propiedades espectrales del sistema combinado pueden ser encontradas de forma directa a partir del modelo

de Anderson [40, 53–55], pero una determinación cuantitativa de las magnitudes físicas depende fuertemente de cuan realista son los parámetros del Hamiltoniano. Usamos en la presente tesis un desarrollo previo *ab-initio* para calcular los términos del Hamiltoniano de Anderson [42, 56, 57]. En éste modelo de cálculo el término de hibridización se determina básicamente a partir de las características extendidas de la estructura de bandas del sólido y de la naturaleza localizada de la interacción átomo-átomo.

El punto de partida es un Hamiltoniano modelo para describir la interacción entre pares de átomos (dímeros) [56] generalizado a átomo-superficie asimilando uno de los átomos a un sistema con una base cuasi-continua de estados incluyendo valencia y core. Éste Hamiltoniano se reduce a la forma del modelo de Anderson por medio de una ortogonalización simétrica [58] del conjunto base de los orbitales localizados del átomo y los estados extendidos de la superficie.

El término de hibridización de un electrón $V_{\vec{k},a}$ incluye las contribuciones de uno y dos electrones consistentemente con una aproximación de campo medio del Hamiltoniano de muchos cuerpos. Básicamente el término $V_{\vec{k},a}$ se desarrolla acorde a la expansión en el solapamiento $S_{\vec{k},a}$ de los estados ortogonalizados en forma simétrica:

$$V_{\vec{k},a} = V_{\vec{k},a}^{(0)} - \frac{1}{2} S_{\vec{k},a} \left(V_{\vec{k},\vec{k}}^{(0)} + V_{a,a}^{(0)} \right) + \dots \quad (2.34)$$

Se expanden los estados de superficie no perturbados en orbitales atómicos (*LCAO*) centrados en los átomos que la componen $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_s)$, i corresponde al tipo de estado (s, p, d, \dots) y \vec{R}_s a las posiciones de los átomos en el sólido:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{i, \vec{R}_s} C_i^{\vec{k}}(\vec{R}_s) \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_s), \quad (2.35)$$

y las integrales de tres centros son aproximadas consistentemente con la expansión en el solapamiento. Así resulta que las contribuciones no-diméricas se cancelan, y finalmente se recupera el término de hibridización como una superposición de las integrales atómicas de acoplamiento dimérico $V_{i\vec{R}_s,a}^{(dim)}$ calculadas con funciones ortogonalizadas en el subespacio de cada dímero (\vec{R}_s, \vec{R}_a) (ver las Ecs. (12) y (13) de la Ref. [42]):

$$V_{\vec{k},a} = \sum_{i, \vec{R}_s} C_i^{\vec{k}} V_{i\vec{R}_s,a}^{(dim)}, \quad (2.36)$$

donde los coeficientes de la expansión definen la matriz densidad del sólido en la base atómica elegida²:

² Los cálculos de la matriz densidad en esta tesis se hacen con el programa de cálculo Fireball [59, 60], estos se hacen en una base atómica ortonormalizada en forma simétrica. Por lo tanto los acoplamientos atómicos calculados a partir del Modelo de Enlace de Pares se deben referir también a la base del sustrato ortonormalizada en forma simétrica dentro del conjunto de átomos involucrados en la interacción.

$$\rho_{i\vec{R}_s;j\vec{R}_{s'}}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} C_{i\vec{R}_s}^{\vec{k}*} C_{j\vec{R}_{s'}}^{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}). \quad (2.37)$$

La variación del nivel atómico con la distancia a la superficie viene dada por las siguientes contribuciones de corto alcance, donde los estados de carga de los átomos están congelados a sus valores en la situación de no interacción [42]:

$$\varepsilon_a^* = \varepsilon_0 - \sum_{\vec{R}_s} V_{a,a}^{Z_s,\vec{R}_s} + \sum_{i,\vec{R}_s} \left(2\tilde{J}_{a,i\vec{R}_s} - \tilde{J}_{a,i\vec{R}_s}^X \right) \langle n_i \rangle - \sum_{i,\vec{R}_s} S_{a,i\vec{R}_s} V_{a,i\vec{R}_s}^{dim} + \frac{1}{4} \sum_{i,\vec{R}_s} S_{a,i\vec{R}_s}^2 \Delta E_{a,i\vec{R}_s}, \quad (2.38)$$

ε_0 es la energía orbital HF del átomo aislado; el término $\sum_{\vec{R}_s} V_{a,a}^{Z_s,\vec{R}_s}$ tiene en cuenta las interacciones electrón-núcleo; $\tilde{J}_{a,i\vec{R}_s}$ y $\tilde{J}_{a,i\vec{R}_s}^X$ son las integrales Coulombianas directas y de intercambio respectivamente; $\Delta E_{a,i\vec{R}_s}$ corresponde a la diferencia de energía entre estados centrados en el adsorbato y en átomos del sustrato. Todas las integrales atómicas de uno y dos electrones requeridas para este cálculo son provistas por un código químico-cuántico [61], utilizando los orbitales atómicos Gaussianos dados por Huzinaga [44, 45].

El efecto de las interacciones de largo alcance se introduce haciendo uso del potencial imagen en el caso de una superficie metálica, el cual determina el comportamiento para distancias (z) grandes a la superficie ($z > z_A$) [42, 62]. Así el nivel del átomo se escribe como:

$$\varepsilon_a(z) = \begin{cases} \varepsilon_a^*(z) + V_{im}(z_A) & z < z_A \\ \varepsilon_a^*(z) + V_{im}(z) & z > z_A, \end{cases} \quad (2.39)$$

donde $z_A = 8u.a.$ [62] es la distancia donde se obtiene el mejor empalme con el comportamiento correcto del potencial imagen aproximado por su expresión clásica, la cual se considera válida para distancias grandes del átomo respecto de la superficie [63]:

$$V_{im}(z) = \begin{cases} \frac{1}{4(z-z_I)} & \text{Nivel de ionización: } \varepsilon_a = E_0^N - E_0^{N-1} \\ -\frac{1}{4(z-z_I)} & \text{Nivel de afinidad: } \varepsilon_a + U = E_0^{N+1} - E_0^N \end{cases}, \quad (2.40)$$

la distancia z_I corresponde a la posición del plano imagen con respecto al plano de átomos que define la superficie³ y E_0^N corresponde a la energía total con N electrones.

En resumen, se requieren básicamente dos ingredientes para un cálculo *ab-initio* de $V_{\vec{k},a}$:

³ z_I es aproximadamente igual la mitad del espaciamiento entre capas.

- Una buena base atómica para describir a los átomos involucrados y de esta forma calcular los términos $V_{i,a}^{\sigma(dim)}$.
- Un cálculo apropiado de la estructura de bandas de la superficie basado en una descripción localizada del sólido, esta información nos la provee la matriz densidad [60, 64].

El modelo de enlace a pares nos ha permitido describir satisfactoriamente diversos experimentos de adsorción y dispersión para diferentes combinaciones átomo-superficie [25, 32, 35, 42, 43, 62, 65–67].

CAPÍTULO 3

Influencia de la estructura de bandas del sólido con superficie en el intercambio de carga resonante entre átomos y superficies.

3.1 Introducción.

El modelo teórico más simple y más usado para describir superficies metálicas es el modelo de gas de electrones (*jellium*). Su uso se justifica si se piensa que los procesos de transferencia de carga que determinan las probabilidades de supervivencia del ión o de la especie excitada ocurren a distancias relativamente grandes de la superficie [41, 68–74]. Sin embargo, cerca de la superficie este modelo falla, debido a que la función de onda de los estados del adsorbato diverge en el infinito y las técnicas usuales de estados ligados no son aplicables. Para subsanar estos inconvenientes se usó el método *complex scaling* que se basa en hacer una transformación a una escala compleja de la coordenada radial de la función de onda. De esta forma se recupera la posibilidad de usar las condiciones de contorno de estados ligados [75, 76]. Este método ha sido ampliamente usado para calcular los anchos y corrimientos de estados electrónicos de adsorbatos [27–31].

Experimentalmente, los tiempos de vida y las energías de enlace de estados electrónicos

se miden actualmente por medio de la foto-emisión de dos fotones resuelta en tiempo (TR-2PPE) [20–23, 77]. Por medio de esta técnica se encontró que para átomos alcalinos adsorbidos en superficies de Cu(111) y Cu(100) los tiempos de vida de los estados excitados son relativamente grandes, variando de unas pocas décimas de femtosegundos (fs) en Cs/Cu(111) a 1.6 fs en el caso de Na/Cu(100) y 4 fs en Na/Cu(111). Los estudios teóricos de átomos alcalinos frente a metales descritos con el modelo de *jellium* conducen a estados con tiempos de vida en el rango de 0.5 fs [28, 78, 79]. A la luz de estos resultados aparece un nuevo escenario teórico donde, por ejemplo, se relacionan los estados con tiempos de vida grandes en el sistema Cs/Cu(111) con la presencia de un gap superficial en la estructura de bandas proyectada de la superficie de Cu(111). Dentro de las propuestas teóricas basadas en el modelo de *jellium* podemos citar, en primer lugar, la aproximación basada en la evolución en el tiempo de un paquete de ondas (WPP: *wave packet propagation method*), que describe al electrón activo en la transferencia de carga resonante entre un átomo y una superficie. El potencial en el cual se mueve el paquete de ondas incluye las principales características de la superficie: la presencia del gap y los estados superficiales. Este método se aplicó al estudio de sistemas átomo-alcalino/Cu(111) [78, 80–84]. Luego está la propuesta de K. Niedfeldt y colaboradores [85, 86] en la cual los anchos de los niveles atómicos cerca de la superficie metálica se calculan a partir de la densidad de estados proyectada en el átomo, usando un “slab” periódico y la teoría de funcional densidad (DFT: *density functional theory*). La densidad de estados se calcula a partir de los solapamientos entre los orbitales de Kohn-Sham del sistema interactuante y los del átomo aislado. En esta aproximación, los tiempos de vida en el caso del Li adsorbido en Cu(111) son más grandes que en el caso de Li/Cu(100). Éste resultado se explica por la posición relativa del nivel $2s$ del Li que yace dentro del gap en la superficie (111), mientras que cae por debajo del gap en el caso de la superficie (100), posibilitando una mayor hibridización en este último caso. Hay que tener en cuenta que el corrimiento del nivel $2s$ del Li no se puede obtener fácilmente con un cálculo periódico DFT debido a la fuerte hibridización a distancias cercanas a la superficie; mientras que los corrimientos calculados por el método *Complex Scaling* siguen esencialmente el potencial imagen clásico [85–87].

En nuestro grupo, para la descripción de la interacción entre átomos y superficies se ha usado el Modelo de Enlace a Pares [42, 56] (Sección 2.6) que nos permite calcular desde primeros principios los parámetros que definen el Hamiltoniano de Anderson. Esto nos ha llevado a una descripción satisfactoria de resultados experimentales de procesos de adsorción y dispersión en muchas combinaciones diferentes de átomo-superficie [25, 32, 35, 42, 43, 62, 65–67]. En estos trabajos sólo los términos diagonales en sitio de la matriz densidad (la densidad local de estados *LDOS: Local Density of State*) han sido conservados en el cálculo de cantidades como el ancho de hibridización. Se encontró, en general, un muy buen acuerdo entre resultados experimentales de LEIS y teoría para valores grandes de la componente perpendicular a la superficie de la velocidad del ión, mientras que esta descripción teórica parece fallar cuando la interacción tiene más

tiempo de incorporar los detalles de la estructura de bandas superficial. En la dispersión de Li^+ por superficies (100) y (111) de Cu las diferencias entre teoría y experimento son dramáticas a bajas energías [32], mientras que la tendencia experimental muestra un incremento de la fracción de neutros a bajas energías de incidencia, los resultados teóricos predicen una disminución.

El incremento, a bajas energías del ión incidente, de la neutralización de Li^+ dispersado por superficies (111) de Ag, Cu, Au no se ha podido explicar aún completamente, y se cree que este aumento en la fracción de neutros medida se puede deber a la presencia de gaps superficiales y estados imágenes [24, 88–91].

En este Capítulo analizamos la influencia de la estructura de bandas del sólido con superficie, en particular la presencia de gaps de energía superficiales, en el proceso de intercambio de carga resonante con átomos. Para poder efectuar un análisis profundo de las distintas variables en juego es que recurrimos a un modelo simple del sólido (cristal cúbico) que posibilita el cálculo exacto de los autoestados del sólido con superficie en la aproximación *TB* con un sólo estado por sitio. Los cálculos, estáticos y dinámicos, se realizan usando las técnicas de Funciones de Green dependientes del tiempo descritas en el Capítulo anterior, junto con el Método *EOM*, suponiendo un sólo estado activo en el sitio del proyectil en la aproximación *spinless*. Con éste modelo simplificado de superficie y adsorbato(proyectil) vamos a poder aislar el efecto de las interferencias mecanocuánticas entre los átomos de la superficie que interactúan con el adsorbato(proyectil) sobre magnitudes físicas de interés, tales como los corrimientos y anchos del nivel de energía del adsorbato en un proceso estacionario y la fracción de carga en un proceso dinámico de dispersión.

3.2 Resolución de la evolución en el tiempo del sistema interactuante en aproximación sin espín (*spinless*).

Si se considera un sólo estado por sitio en el proyectil y no se tiene en cuenta el espín, el Hamiltoniano de Anderson, se reduce a la expresión Ec. (2.3):

$$\hat{H} = \varepsilon_a \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_a + \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \left(V_{\vec{k},a}(t) \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger \hat{c}_a + h.c \right), \quad (3.1)$$

donde $\hat{c}_a^\dagger(\hat{c}_a)$ es el operador que crea(destruye) un electrón en el único nivel atómico activo (a) de energía ε_a ; $\hat{c}_{\vec{k}}^\dagger(\hat{c}_{\vec{k}})$ es el operador que crea(destruye) un electrón en la banda con vector de onda \vec{k} , y energía $\varepsilon_{\vec{k}}$. El índice \vec{k} resume estados de banda extendidos y localizados de la superficie. Todos los operadores están escritos en la notación de Heisenberg. Las Funciones de Green que resuelven el problema dependiente del tiempo en este caso son:

$$G_{aa}^a(t, t') = i\Theta(t' - t)\langle\Phi|\left\{\hat{c}_a^\dagger(t'); \hat{c}_a(t)\right\}|\Phi\rangle \quad (3.2)$$

$$F_{aa}(t, t') = i\langle\Phi|\left[\hat{c}_a^\dagger(t'); \hat{c}_a(t)\right]|\Phi\rangle. \quad (3.3)$$

La Función $F_{aa}(t, t')$ evaluada a iguales tiempos ($t = t'$) da la ocupación media del único estado activo en el sitio del proyectil de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\langle\hat{n}_a(t)\rangle = \frac{1}{2}[1 - iF_{aa}(t, t')_{t \rightarrow t'}]. \quad (3.4)$$

Como se dijo en el Capítulo anterior (Sección 2.5), para calcular la Función de Green $F_{aa}(t, t')$ se recurre al Método *EOM*. Para ello se realiza la derivada con respecto del tiempo de la Ec. (3.3),

$$\frac{dF_{aa}(t, t')}{dt} = i\langle\Phi|\left[\hat{c}_a^\dagger(t'); \frac{d\hat{c}_a(t)}{dt}\right]|\Phi\rangle, \quad (3.5)$$

lo que implica calcular la ecuación de movimiento del operador de destrucción $\hat{c}_a(t)$, esto es:

$$\frac{d\hat{c}_a(t)}{dt} = i\left[\hat{H}(t); \hat{c}_a(t)\right], \quad (3.6)$$

de esta forma la ecuación de movimiento de la Función de Green $F_{aa}(t, t')$, resulta:

$$i\frac{dF_{aa}(t, t')}{dt} = \varepsilon_a F_{aa}(t, t') + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}a}^*(t) F_{a\vec{k}}(t, t'), \quad (3.7)$$

donde $F_{a\vec{k}}(t, t')$, se define como:

$$F_{a\vec{k}}(t, t') = i\langle\Phi|\left[\hat{c}_a^\dagger(t'); \hat{c}_{\vec{k}}(t)\right]|\Phi\rangle. \quad (3.8)$$

Nuevamente se aplica el Método *EOM* para obtener:

$$i\frac{dF_{a\vec{k}}(t, t')}{dt} = \varepsilon_{\vec{k}} F_{a\vec{k}}(t, t') + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}a}(t) F_{a\vec{k}}(t, t'). \quad (3.9)$$

Introduciendo la siguiente transformación de fase:

$$F_{a\vec{k}}(t, t') = e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-t')} f_{a\vec{k}}(t, t'), \quad (3.10)$$

e integrando, se obtiene:

$$F_{a\vec{k}}(t, t') = F_{a\vec{k}}(t_0, t') e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-t_0)} - i \int_{t_0}^t V_{\vec{k}a}(\tau) e^{i\varepsilon_{\vec{k}}(\tau-t)} F_{aa}(\tau, t') d\tau. \quad (3.11)$$

Al instante inicial ($t = t_0$), que corresponde al sistema átomo-superficie sin interacción, las Funciones de Green $F_{a\vec{k}}(t, t')$ y $G_{a\vec{k}}(t, t')$, satisfacen la siguiente condición de contorno:

$$F_{a\vec{k}}(t_0, t') = (2\hat{n}_{\vec{k}} - 1) G_{a\vec{k}}^a(t_0, t'), \quad (3.12)$$

siendo $\hat{n}_{\vec{k}}$ la Función de Fermi, y:

$$G_{a\vec{k}}^a(t, t') = i\Theta(t' - t) \langle \Phi | \left\{ \hat{c}_a^\dagger(t'); \hat{c}_{\vec{k}}(t) \right\} | \Phi \rangle, \quad (3.13)$$

la cual satisface la siguiente ecuación de movimiento:

$$i \frac{dG_{a\vec{k}}^a(t, t')}{dt} = \varepsilon_{\vec{k}} G_{a\vec{k}}^a(t, t') + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}a}(t) G_{aa}^a(t, t'). \quad (3.14)$$

Nuevamente haciendo la transformación de fase, ahora para la función $G_{a\vec{k}}^a$:

$$G_{a\vec{k}}^a(t, t') = e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-t')} g_{a\vec{k}}^a(t, t'), \quad (3.15)$$

integrando y evaluando a $t = t_0$, se obtiene:

$$G_{a\vec{k}}^a(t_0, t') = i \int_{t_0}^{t'} V_{\vec{k}a}(\tau) e^{i\varepsilon_{\vec{k}}(\tau-t_0)} G_{aa}^a(\tau, t') d\tau. \quad (3.16)$$

Reemplazando la Ec. (3.16) en la Ec. (3.12), se llega a:

$$F_{a\vec{k}}(t, t') = i \int_{t_0}^{t'} (2\hat{n}_{\vec{k}} - 1) V_{\vec{k}a}(\tau) e^{i\varepsilon_{\vec{k}}(\tau-t)} G_{aa}^a(\tau, t') d\tau - i \int_{t_0}^t V_{\vec{k}a}(\tau) e^{i\varepsilon_{\vec{k}}(\tau-t)} F_{aa}(\tau, t') d\tau. \quad (3.17)$$

Se reemplaza esta última expresión en la Ec. (3.7), para obtener finalmente:

$$i\frac{dF_{aa}(t, t')}{dt} = \varepsilon_a F_{aa}^a(t, t') + \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(t, \tau) G_{aa}^a(\tau, t') d\tau + \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \Sigma^r(t, \tau) F_{aa}(\tau, t') d\tau, \quad (3.18)$$

donde las autoenergías $\Omega(t, \tau)$ y $\Sigma^r(t, \tau)$, están dadas por:

$$\Sigma^r(t, \tau) = -i\Theta(t - \tau) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}(t) V_{\vec{k},a}^*(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} \quad (3.19)$$

$$\Omega(t, \tau) = i \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}(t) V_{\vec{k},a}^*(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} [2\langle n_{\vec{k}}(t) \rangle - 1]. \quad (3.20)$$

Además, se usaron las siguientes relaciones (con t_0 tendiendo a $-\infty$):

$$\int_{t_0}^t A(t, \tau) F_{aa}(\tau, t') d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t - \tau) A(t, \tau) F_{aa}(\tau, t') d\tau \quad (3.21)$$

$$\int_{t_0}^{t'} B(t, \tau) G_{aa}^a(\tau, t') d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} B(t, \tau) G_{aa}^a(\tau, t') d\tau. \quad (3.22)$$

Introduciendo las siguientes transformaciones de fase:

$$\begin{aligned} G_{aa}(t, t') &= e^{-i \int_{t'}^t \varepsilon_a(x) dx} g_{aa}(t, t') \\ F_{aa}(t, t') &= e^{-i \int_{t'}^t \varepsilon_a(x) dx} f_{aa}(t, t') \end{aligned} \quad (3.23)$$

podemos escribir la expresión (3.18) en la forma siguiente:

$$i\frac{d}{dt} f_{aa}(t, t') = \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(t, \tau) e^{-i \int_{t'}^{\tau} \varepsilon(\tau') d\tau'} g_{aa}^a(\tau, t') d\tau + \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \Sigma^r(t, \tau) e^{-i \int_{t'}^{\tau} \varepsilon(\tau') d\tau'} f_{aa}(\tau, t') d\tau. \quad (3.24)$$

En la expresión anterior sólo queda por determinar la Función de Green $g_{aa}^a(t, t')$, la cual se obtiene también por medio del Método *EOM* de manera análoga a como se hizo para el caso de la Función de Green $f_{aa}^a(t, t')$, llegando a la siguiente ecuación para su derivada temporal:

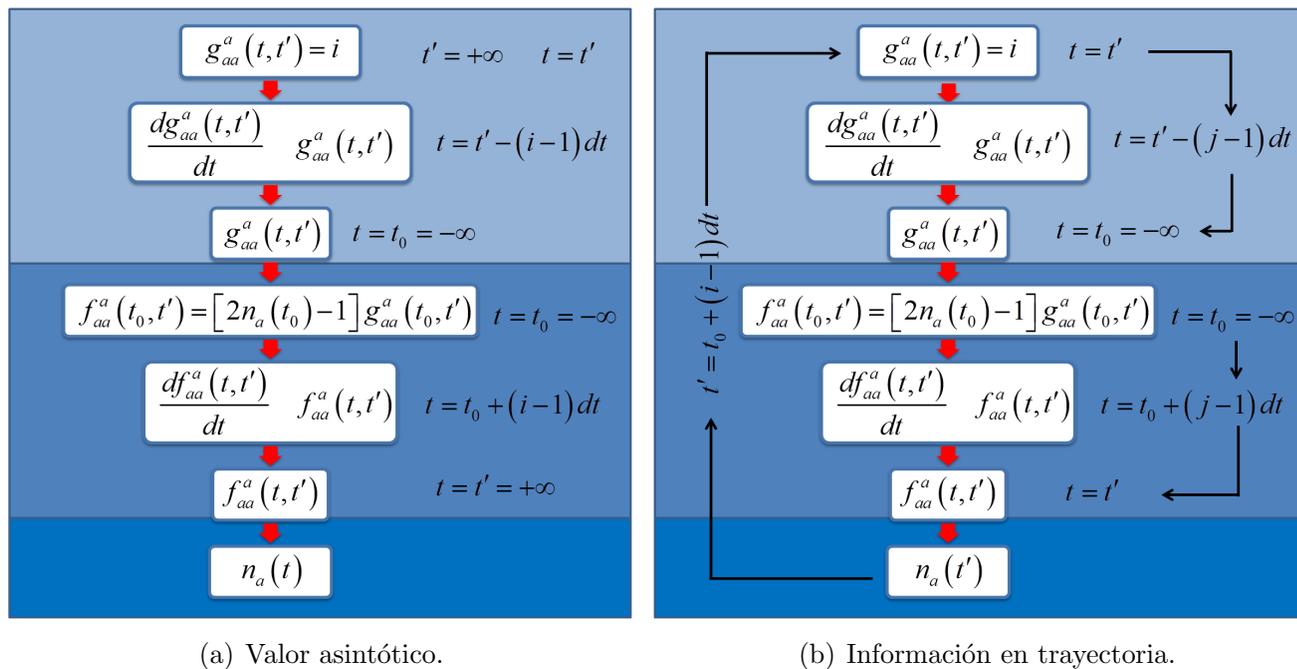


Fig. 3.1: Diagrama: cálculo de la ocupación del estado atómico.

$$i \frac{d}{dt} g_{aa}^a(t, t') = \delta(t' - t) + \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \Sigma^a(t, \tau) e^{-i \int_t^{\tau} \varepsilon_a(\tau') d\tau'} g_{aa}^a(\tau, t') d\tau, \quad (3.25)$$

donde, las autoenergías $\Sigma^a(t, \tau)$ y $\Sigma^r(t, \tau)$ se relacionan de la siguiente forma:

$$\Sigma^a(t, \tau) = \Sigma^{r*}(\tau, t) \quad (3.26)$$

Las Ecs. (3.24) y (3.25) se resuelven con las siguientes condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} g_{aa}(t \rightarrow t', t') &\rightarrow i \\ f_{aa}(t_0, t') &= [2n_a(t_0) - 1]g_{aa}(t_0, t'), \end{aligned} \quad (3.27)$$

siendo $n_a(t_0)$ la ocupación del estado atómico al tiempo inicial t_0 .

Para la resolución del sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas y con dos tiempos variables [Ecs. (3.24) y (3.25)] se procede de la siguiente forma (ver Fig. 3.1): considerando el valor de t' fijo en $t_{max} \rightarrow +\infty$ donde la interacción átomo-superficie es despreciable, y variando t en forma decreciente desde $t = t'$ a $t = t_0 \rightarrow -\infty$ (situación inicial sin interacción entre átomo

y superficie) $(t', t' - dt, t' - 2dt, \dots, t_0)$ se resuelve la función de Green $g_{aa}(t, t')$ con la primera condición de contorno dada en la Ec. (3.27). Mientras que para la ecuación de movimiento de la $f_{aa}(t, t')$, la integración se hace variando t en forma creciente desde $t = t_0$ a $t = t'$ ($t_0, t_0 + dt, t_0 + 2dt, \dots, t'$) con la segunda condición de contorno dada en la Ec. (3.27). De esta manera se puede encontrar la ocupación Ec. (3.4) para cuando la interacción cesó después de la colisión $t \rightarrow \infty$ (ver Fig. 3.1(a)).

Por otro lado, si lo que se quiere es tener información en cada instante de tiempo a lo largo de la trayectoria (entrada y salida), se procede de la siguiente forma: t' varia en forma creciente partiendo de t_0 ($t_0, t_0 + dt, t_0 + 2dt, \dots, t_{max}$), para cada valor de t' se resuelve la Función de Green $g_{aa}(t, t')$ con t decreciente, esto es: $(t', t' - dt, t' - 2dt, \dots, t_0)$, luego se calcula $f_{aa}(t, t')$ con t creciente ($t_0, t_0 + dt, t_0 + 2dt, \dots, t'$). Para $t = t'$ se calcula la ocupación con la Ec. (3.4) (ver Fig. 3.1(b)).

3.3 Caso estacionario: Hamiltoniano independiente del tiempo.

En la situación donde la interacción átomo-sólido evoluciona en forma adiabática a lo largo de la trayectoria que describe el átomo, es suficiente con calcular la Función de Green $G_{aa}^a(\varepsilon)$, que se obtiene transformando Fourier la Ec. (3.25):

$$G_{aa}^a(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_a - \Sigma^a(\varepsilon)} \quad (3.28)$$

donde la autoenergía $\Sigma^a(\varepsilon)$ está dada por la transformada de Fourier de Ec. (3.26):

$$\Sigma^a(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{a\vec{k}}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}} - i\eta}, \quad (3.29)$$

η es un infinitesimal; y el signo menos es debido al carácter avanzado de la Función de Green $G_{aa}^a(\varepsilon)$.

La autoenergía Ec. (3.29) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\Sigma^a(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}} - i\eta} = \sum_{\vec{k}} |V_{a\vec{k}}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta(\varepsilon' - \varepsilon_{\vec{k}})}{\varepsilon - \varepsilon' - i\eta} d\varepsilon' \quad (3.30)$$

usando la fórmula $\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\varepsilon' \pm i\eta} = P \frac{1}{\varepsilon'} \mp i\pi \delta(\varepsilon')$, donde P denota valor principal, tenemos lo siguiente:

$$\Sigma^a(\varepsilon) = P \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}|^2}{\varepsilon - \varepsilon'} \delta(\varepsilon' - \varepsilon_{\vec{k}}) d\varepsilon' + i\pi \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k},a}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon') \delta(\varepsilon' - \varepsilon_k) d\varepsilon' \quad (3.31)$$

esto es:

$$\Sigma^a(\varepsilon) = P \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},a}|^2}{\varepsilon - \varepsilon'} \delta(\varepsilon' - \varepsilon_{\vec{k}}) d\varepsilon' + i\pi \sum_k |V_{\vec{k},a}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k). \quad (3.32)$$

La parte imaginaria de la Ec. (3.32) define el *Semi-ancho de Hibridización* $\Gamma(\varepsilon)$, que se define como:

$$\Gamma(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_{\vec{k},a}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k); \quad (3.33)$$

y la parte real de la auto-energía $\Sigma^a(\varepsilon)$ evaluada en la energía del nivel ε_a define el corrimiento del nivel $\Lambda(\varepsilon_a)$ debido a la interacción con los estados de banda del sólido,

$$\Lambda(\varepsilon_a) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\varepsilon')}{\varepsilon_a - \varepsilon'} d\varepsilon'. \quad (3.34)$$

El nivel corrido se obtiene finalmente como:

$$\tilde{\varepsilon}_a(z) = \varepsilon_a(z) + \Lambda(\varepsilon_a, z). \quad (3.35)$$

El ancho de hibridización $\Gamma(\varepsilon)$ evaluado en la energía del nivel corrido $\tilde{\varepsilon}_a(z)$ mide el semi-ancho de la resonancia:

$$\Gamma(\tilde{\varepsilon}_a, z) = \pi \sum_k |V_{\vec{k},a}|^2 \delta(\tilde{\varepsilon}_a - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (3.36)$$

Las dos expresiones anteriores resumen lo que le ocurre al estado activo en el sitio del adsorbato. Cuando el estado activo en el sitio del átomo “entra en contacto” con el sólido, su energía se ve corregida por esta interacción y además se ensancha por la mezcla con el espectro continuo de estados extendidos del sólido.

Por último la densidad de estados proyectada en el átomo $\rho_{aa}(\varepsilon)$ se puede calcular a partir de la parte imaginaria de $G_{aa}^a(\varepsilon)$ como:

$$\rho_{aa}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{aa}^a(\varepsilon). \quad (3.37)$$

3.4 Cálculo del acoplamiento $V_{\vec{k},a}(t)$.

Pensando en una base de orbitales atómicos para la construcción de los autoestados del sólido $\psi_{\vec{k}}$, esto es, una expansión *LCAO* en los orbitales atómicos $\{\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_s)\}$ centrados en los átomos de la red ubicados en las posiciones \vec{R}_s , como la siguiente:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{i, \vec{R}_s} C_{i, \vec{R}_s}^{\vec{k}} \phi_{i, \vec{R}_s}(\vec{r} - \vec{R}_s), \quad (3.38)$$

donde los coeficientes $C_{i, \vec{R}_s}^{\vec{k}}$ determinan la matriz densidad del sólido en la base atómica elegida Ec. (2.37).

El acoplamiento entre el estado atómico y los estados de banda del sólido, se puede escribir como:

$$V_{\vec{k},a}(t) = \langle \psi_{\vec{k}} | H | \phi_a(t) \rangle = \sum_{i, \vec{R}_s} C_{i, \vec{R}_s}^{\vec{k}} V_{i, \vec{R}_s; a}[\vec{R}_a(t)], \quad (3.39)$$

donde $\vec{R}_a(t) = \vec{R}_{rtp} + \vec{v}t$ es la posición del proyectil en función del tiempo respecto de la superficie, siendo v la velocidad del mismo y \vec{R}_{rtp} la distancia de máximo acercamiento.

Introduciendo la expresión (3.39) en las expresiones de las autoenergías Ecs. (3.26) y (3.20) para el caso dinámico, se obtiene:

$$\Sigma^a(t, \tau) = i\Theta(\tau - t) \sum_{i, j, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}} V_{i, \vec{R}_s; a}(t) V_{j, \vec{R}_{s'}; a}^*(\tau) \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{i, j, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}}(\varepsilon) e^{-i\varepsilon(t-\tau)} d\varepsilon \quad (3.40)$$

$$\Omega(t, \tau) = -i \sum_{i, j, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}} V_{i, \vec{R}_s; a}(t) V_{j, \vec{R}_{s'}; a}^*(\tau) \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{i, j, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}}(\varepsilon) e^{-i\varepsilon(t-\tau)} d\varepsilon [1 - \langle n_{\vec{k}}(t) \rangle]. \quad (3.41)$$

En el caso estático el ancho de hibridización Ec. (3.36), resulta:

$$\Gamma(\varepsilon, \vec{R}_a) = \pi \sum_{ij \vec{R}_s \vec{R}_{s'}} \rho_{i, j, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}}(\varepsilon) V_{i, \vec{R}_s; a}(\vec{R}_a) V_{j, \vec{R}_{s'}; a}^*(\vec{R}_a). \quad (3.42)$$

Con esta propuesta para el cálculo del término de acoplamiento se incluyen en nuestro modelo todas las características extendidas propias de la estructura electrónica del sólido contenidas en su matriz densidad $\rho_{i, j, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}}(\varepsilon)$ (Ec. (2.37)), ésta descrita a su vez en una base que contempla las propiedades localizadas de los átomos que conforman al mismo.

3.5 Resolución exacta de un sólido modelo: cálculo de sus autoestados y autoenergías.

Antes de introducirnos en las complejidades de un sólido real, como se hará en los Capítulos que siguen, vamos a simular el mismo usando una aproximación muy sencilla que nos permitirá calcular los autoestados y sus energías en forma analítica. La versatilidad de este sólido simple nos permitirá estudiar en profundidad los efectos de la estructura de bandas en el proceso de intercambio de carga entre el átomo(proyectil) y la superficie.

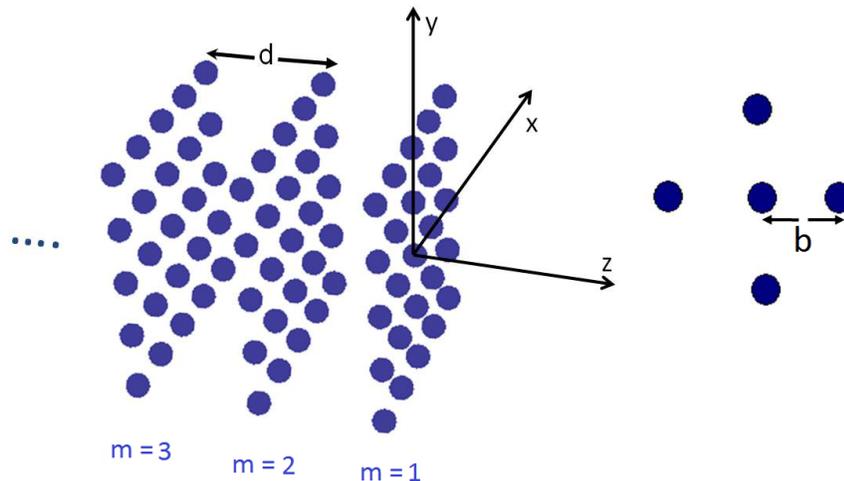


Fig. 3.2: Esquema del sólido con superficie.

Imaginemos el sólido como un conjunto de N planos de átomos paralelos separados una distancia d creciendo a lo largo de la dirección negativa del eje z , donde el plano $m = 1$ define la superficie. El origen de coordenadas está situado en algún átomo de la misma, como muestra la Fig. 3.2. Debido a la presencia de la superficie, la periodicidad en la dirección z se pierde, inhabilitando el teorema de Bloch en esa dirección. Sin embargo, aprovechando la periodicidad que sí existe en las otras dos direcciones (x e y), la función de onda de este sólido semi-infinito se puede expandir como una combinación lineal de funciones de Bloch definidas en los planos individuales paralelos a la superficie, de la siguiente manera:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{m,i} C_{m,i}^{\vec{k}_{\perp}} \chi_{\vec{R}_{\parallel,i}}^{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) \quad (3.43)$$

con:

$$\chi_{\vec{R}_{\parallel,i}}^{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{\vec{R}_{\parallel}} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_{\parallel} - (m-1)d\hat{z}) \quad (3.44)$$

donde m es el índice de plano y se ha introducido el vector $\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_{\perp}$. Las posiciones de los átomos en el sólido son $\vec{R}_s = \vec{R}_{\parallel} + (m-1)\vec{d}$ y $\vec{d} = (0, 0, b)$, con (b) el parámetro de red. La ecuación de Schrödinger $H\psi_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}$ se resuelve en la aproximación TB y considerando un orbital por sitio [92]. En el caso de no considerar estados superficiales tipo Shockley, las energías de los estados extendidos \vec{k} del sólido están dadas por¹:

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \alpha + 2V[\cos(k_x b) + \cos(k_y b) + \cos(k_z b)], \quad (3.45)$$

donde los parámetros *tight-binding* α y V son la energía de sitio y el acoplamiento entre los primeros vecinos respectivamente. Los coeficientes de la expansión *LCAO* están dados por:

$$C_m^{k_{\perp}} = \sqrt{2} \sin(mk_{\perp} b). \quad (3.46)$$

con lo cual la densidad de estados local por plano viene dada por:

$$\rho_m(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} |C_m^{k_{\perp}}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (3.47)$$

En la Fig. 3.3 se muestra la estructura de bandas proyectada en la superficie del sólido (izquierda) y la *LDOS* en el plano de la superficie (derecha), con $b = 4.83$ u.a., $\alpha = -2$ eV y $V = 1.5$ eV (el cero de energías define el nivel de Fermi).

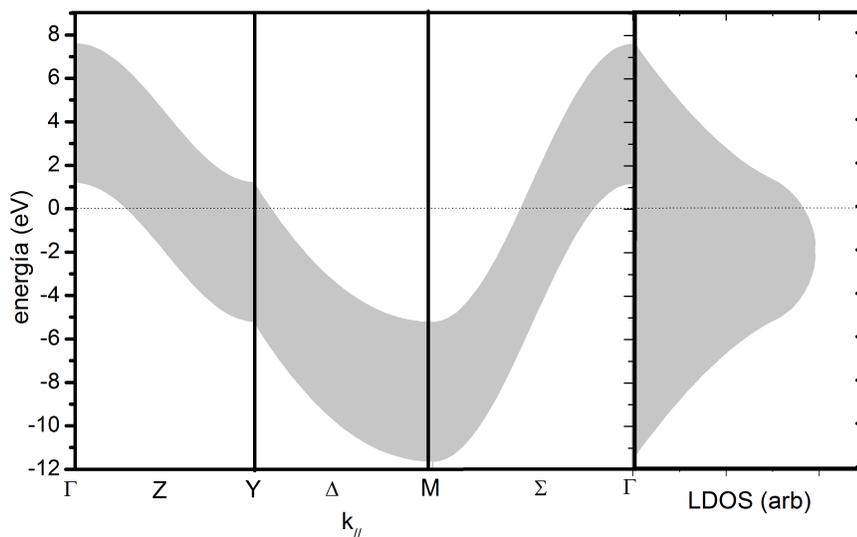


Fig. 3.3: Izquierda: Estructura de bandas proyectada sobre la superficie. $0 \leq \vec{k}_z \leq \pi/b$. Derecha: densidad de estados plano $m = 1$.

¹ Ver apéndice A para más detalles del desarrollo.

Reemplazando los coeficientes $C_m^{k_\perp}$ (Ec. (3.46)), por ejemplo en la Ec. (3.26), para el caso dinámico, se obtiene la siguiente expresión discriminando entre términos diagonales y cruzados de la matriz densidad Ec. (2.37):

$$\begin{aligned} \Sigma^a(t, \tau) = i\Theta(\tau - t) \left\{ \sum_{\vec{k}} \sum_{m\vec{R}_\parallel} |C_m^{k_\perp}|^2 V_{m\vec{R}_\parallel;a}(t) V_{m\vec{R}_\parallel;a}^*(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} \right. \\ \left. + \sum_{\vec{k}} \sum_{\substack{n \neq m \\ \vec{R}_\parallel \neq \vec{R}'_\parallel}} C_n^{k_\perp} C_m^{*k_\perp} e^{i\vec{k}_\parallel \cdot (\vec{R}_\parallel - \vec{R}'_\parallel)} V_{n\vec{R}_\parallel;a}(t) V_{m\vec{R}'_\parallel;a}^*(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} \right\}, \quad (3.48) \end{aligned}$$

para las otras autoenergías $\Sigma^r(t, \tau)$ y $\Omega(t, \tau)$, se obtienen expresiones similares.

El ancho de hibridización en la situación estática, se escribe como:

$$\Gamma(\varepsilon, z) = \pi \left\{ \sum_{m\vec{R}_\parallel} \rho_m(\varepsilon) |V_{m\vec{R}_\parallel;a}(z)|^2 + \sum_{\substack{n \neq m \\ \vec{R}_\parallel \neq \vec{R}'_\parallel}} \rho_{n,m,\vec{R}_\parallel,\vec{R}'_\parallel}(\varepsilon) V_{n\vec{R}_\parallel;a}(z) V_{m\vec{R}'_\parallel;a}^*(z) \right\}, \quad (3.49)$$

en esta última expresión se redefinieron los coeficientes $C_m^{\vec{k}_\perp}$ dados en la Ec. (3.46) de la siguiente manera²:

$$C^{\vec{k}}(\vec{R}_s) = \sqrt{2} \text{sen}(mk_\perp b) e^{i\vec{k}_\parallel \cdot \vec{R}_s}. \quad (3.50)$$

Los términos cruzados en las Ecs. (3.48) y (3.49) hasta ahora despreciados en cálculos previos [25, 26, 32], pueden introducir interferencias que modifiquen apreciablemente las magnitudes físicas de interés, como lo son los anchos y corrimientos del nivel en procesos de adsorción, y las fracciones de carga en procesos de colisión.

² Ver apéndice A, para la deducción.

3.6 Resultados: Cálculo de anchos y corrimientos del nivel, y de la ocupación en la evolución dinámica.

3.6.1 Efecto de los elementos no diagonales de la matriz densidad del sólido metálico en la aproximación de una única banda.

Para tener una completa descripción del proceso tanto dinámico como estático es necesario conocer el acoplamiento $V_{\vec{R}_s;a}[\vec{R}_a(t)]$ entre el estado atómico del proyectil y el estado de los átomos del sólido situados en \vec{R}_s . Para ello se propone la siguiente forma funcional para el acoplamiento:

$$V_{\vec{R}_s;a}[\vec{z}(t)] = -4|\vec{z}(t) - \vec{R}_s|e^{-0.5|\vec{z}(t)-\vec{R}_s|}(\text{eV}), \quad (3.51)$$

esta forma funcional responde a las dependencias típicas de las integrales de acoplamiento y nos permite analizar el efecto de incluir varias capas de vecinos. Suponemos que el proyectil se mueve perpendicularmente a la superficie $\vec{R}_a(t) = (0, 0, z(t))$.

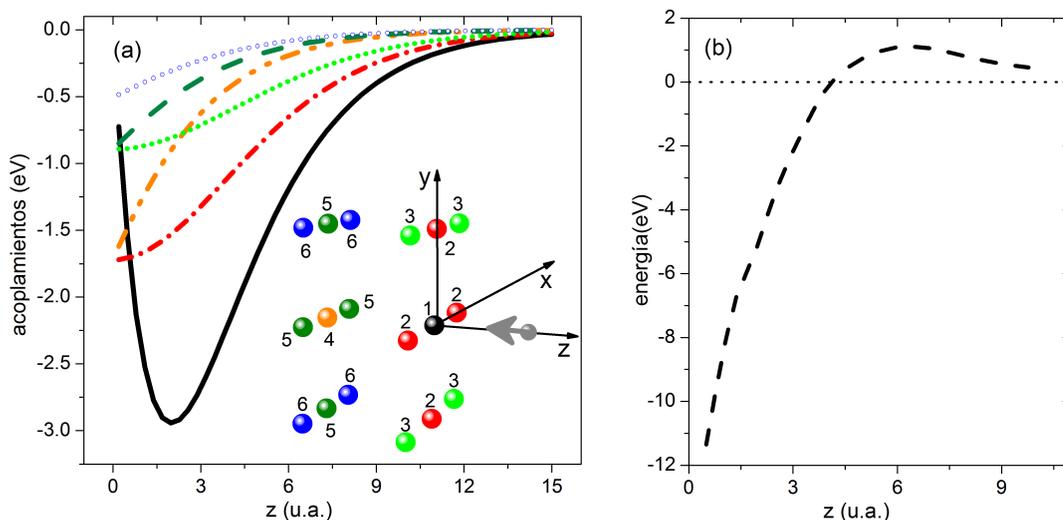


Fig. 3.4: a) Acoplamientos proyectil-átomos del sólido: acoplamiento con el átomo 1 (línea sólida), con los 2 (línea trazo-punto), con los 3 (línea de puntos), con los 4 (línea trazo-punto-punto), con los 5 (línea de trazo) y con los átomos 6 (círculos vacíos). b) Variación del nivel del proyectil en función de la distancia a la superficie. La energía del nivel atómico se mide respecto del nivel de Fermi.

En la Fig. 3.4(a) se indica el acoplamiento del proyectil en función de la distancia a la superficie con cada átomo del sólido, se ha considerado el adsorbato en la posición *on top*. En la

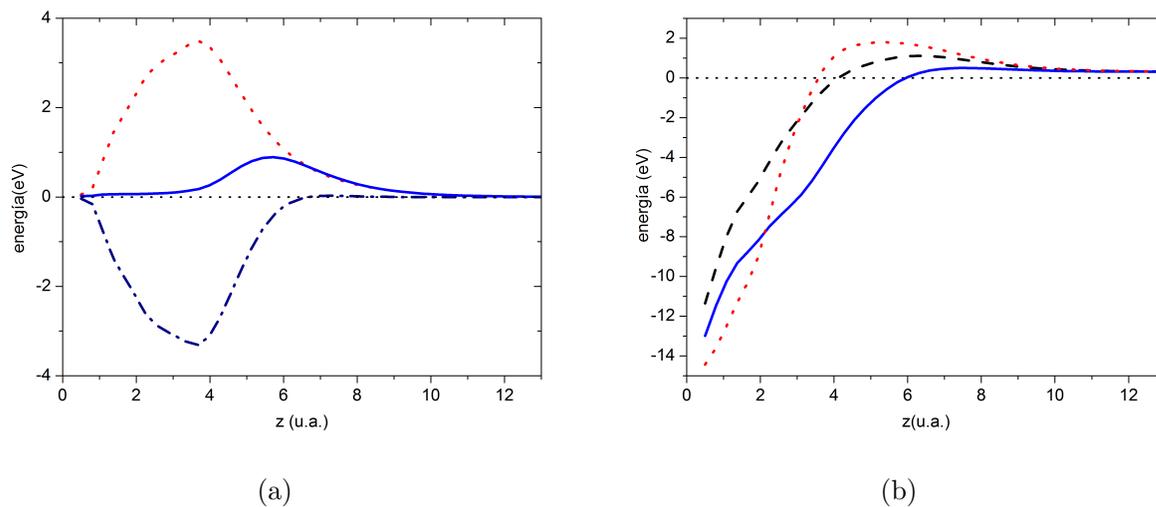


Fig. 3.5: a) Ancho evaluado en el nivel corrido en función de la distancia a la superficie. Cálculo sólo con términos diagonales (línea de puntos); contribución no diagonal (línea trazo-punto); cálculo completo (línea sólida). b) Nivel corrido en función de la distancia a la superficie. Cálculo sólo con términos diagonales (línea de puntos); cálculo completo (línea sólida); línea de trazo, nivel de energía del proyectil no corrido por la interacción.

Fig. 3.4(b) la energía del nivel ε_a varía con la distancia a la superficie debido a las interacciones de corto y largo alcance. En lo que sigue se ha elegido la energía correspondiente al nivel 2s del Li frente a una superficie de Cu^3 , como en la Ref. [32] obtenido con el Modelo de Enlace a Pares (Sección 2.6). La posición z_I del plano imagen corresponde al valor en Cu(111), esto es 1.97 u.a. [93].

Evolución adiabática.

Los resultados obtenidos para el ancho y corrimiento del nivel, con y sin los términos cruzados de la matriz densidad del sólido, se comparan en la Fig. 3.5. En la Fig. 3.5(a) se observa como la inclusión de los términos no diagonales introduce una interferencia destructiva disminuyendo el ancho en forma apreciable y localizándolo entre 3 y 10 u.a. La Fig. 3.5(b) muestra como se modifica el nivel del proyectil por la interacción con la superficie. El corrimiento obtenido con el cálculo completo hace que el nivel se sitúe más próximo al nivel de Fermi. De esta forma, el nivel atómico cruza al nivel de Fermi a distancias más lejanas a la superficie, resonando antes con la banda ocupada del sólido, ver Fig. 3.5(b).

En la Fig. 3.6 se muestra el ancho evaluado en la energía del nivel corrido, mostrado como

³ A lo largo de esta tesis los niveles de energía de los diferentes proyectiles estudiados están referidos al nivel de Fermi de la superficie.

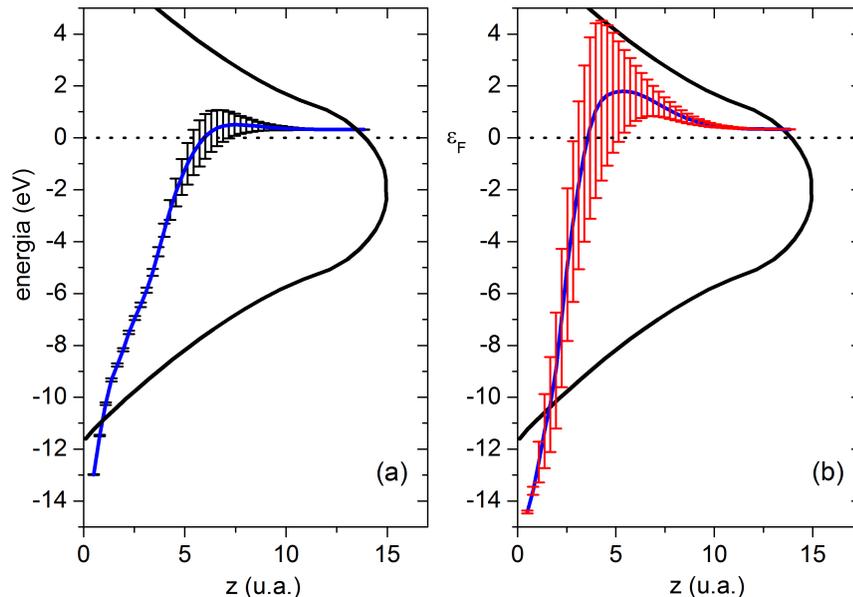


Fig. 3.6: Ancho y nivel corrido en función de la distancia a la superficie. a) Cálculo completo. b) Cálculo diagonal. Con línea sólida negra se muestra la densidad de estados superficial. $\varepsilon_F = 0$ es la energía de Fermi.

barras de error. Se observa que la inclusión de los términos no diagonales modifica tanto al nivel como a su ancho, permitiendo así que se habilite antes el proceso de captura (pensando en un ión positivo incidente) en la trayectoria de entrada, a distancias alrededor de 7 u.a. con el cálculo completo y de 5 u.a. en el caso de incluir sólo términos diagonales. Uno espera entonces que en la trayectoria de entrada el proceso de captura se vea favorecido en ambos cálculos. En el completo, porque el nivel resuena durante más tiempo con la banda ocupada, y en el diagonal porque el ancho es lo suficientemente grande. Pero en este último caso se espera una carga menor debido a que el ancho mucho más pronunciado sigue habilitando también procesos de pérdida aún para distancias cercanas a la superficie.

Por último, en la Fig. 3.7 se muestra la convergencia del ancho del nivel con el número de átomos con los que interactúa el adsorbato (ver Fig. 3.2), se observa que la misma se alcanza cuando se incorporan hasta los terceros vecinos. En todos los resultados presentados en este apartado y en el siguiente se consideran 3 capas de vecinos (17 átomos).

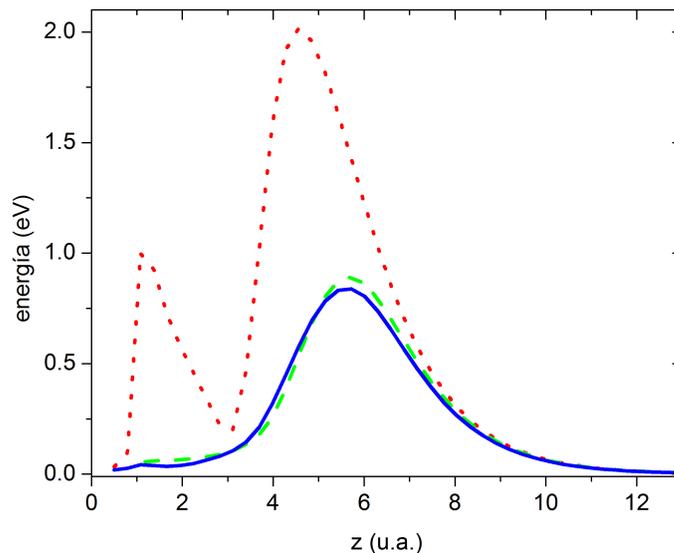


Fig. 3.7: Ancho del nivel en función del número de vecinos considerados en la superficie: 5 (línea de puntos); 13 (línea de trazos); 17 (línea sólida). .

Evolución dinámica.

En los resultados que se presentan a continuación se considera una trayectoria del ión perpendicular, pero considerando diferentes energías cinéticas del ión a la entrada y a la salida para reproducir la geometría experimental (ángulos de entrada θ_{in} y salida θ_{out}) [24]. Así, la componente normal de la energía cinética correspondiente a la trayectoria de entrada es $E_{in} = E_k \sin \theta_{in}$ y a la de salida $E_{out} = f_c E_k \sin \theta_{out}$, donde f_c es el factor cinemático de pérdida y E_k la energía cinética del ión incidente. La trayectoria rectilínea que describe el ión viene dada por $z(t) = z_{ret} + v_{in/out}|t|$, siendo z_{ret} el punto de retorno y $v_{in/out}$ la velocidad de entrada/salida del proyectil. Nuestro objetivo es simular una trayectoria de entrada correspondiente a un ángulo de 24° con respecto a la superficie, y una trayectoria formando 90° con la superficie en la salida, de acuerdo a la geometría experimental usada para la colisión Li-Cu en la Ref. [24]. Los parámetros elegidos son: ocupación inicial del proyectil $n_a(t_0) = 0$ (ión positivo incidente), factor cinemático de pérdida $f_c = 1$ y punto de retorno $z_{ret} = 0.5$ u.a.

En la trayectoria de salida el proyectil tiene una energía cinética mayor, se aleja más rápido de la superficie y podrá conservar la carga adquirida a lo largo de la trayectoria de entrada, dependiendo de su ancho y del tiempo que esté interactuando con la superficie. En el caso del cálculo completo, al definirse los anchos más pequeños los procesos de pérdida durante la salida resultan menos importantes que en el caso de mantener sólo los términos diagonales de la matriz densidad. Se entienden así los resultados obtenidos para la ocupación del estado del proyectil en función de la energía incidente, mostrados en la Fig. 3.8. La inclusión de los términos no diagonales en el cálculo de las autoenergías modifica significativamente el valor de la ocupación.

Las diferencias se acentúan a medida que aumenta la energía cinética del proyectil, esto es, cuanto más rápido se aleja el proyectil de la superficie, más cerca de la superficie define su estado de carga (ver Fig. 3.6).

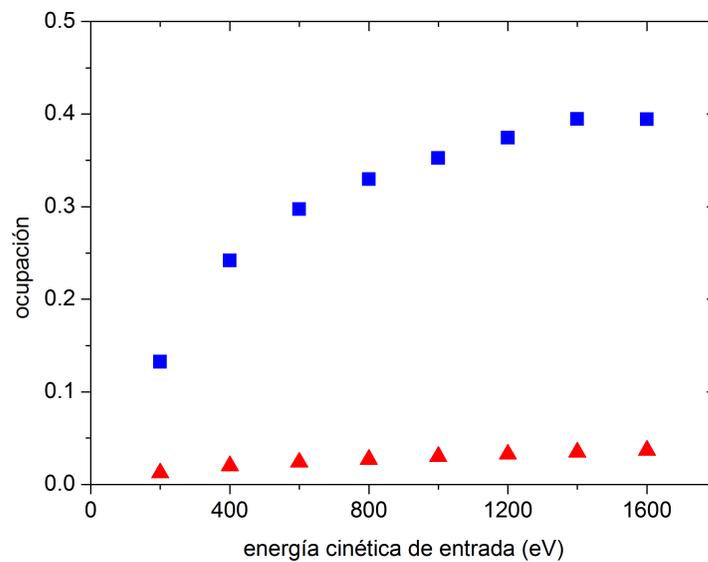


Fig. 3.8: Ocupación del estado del proyectil en función de su energía cinética inicial. Cálculo completo (cuadrados), cálculo incluyendo sólo términos diagonales (triángulos).

3.6.2 Efecto de los elementos no diagonales de la matriz densidad del sólido en presencia de gaps superficiales.

Hasta aquí se encontró que la inclusión de los términos cruzados de la matriz densidad del sólido introduce interferencias que modifican apreciablemente las magnitudes físicas de interés: los anchos y corrimientos de nivel en el caso de un adsorbato, y la ocupación del estado del proyectil que colisiona con la superficie en procesos dinámicos. Estos efectos de interferencia podrían explicar resultados tales como la disminución del ancho de nivel (mayor vida media) en situaciones donde no se espera a partir del simple análisis de la densidad de estado local de la superficie y de los acoplamientos atómicos. Ahora sumado a las interferencias mecanocuánticas que surgen de los términos cruzados de la matriz densidad del sólido se analiza el efecto de la presencia de gaps superficiales en la estructura de bandas del sólido.

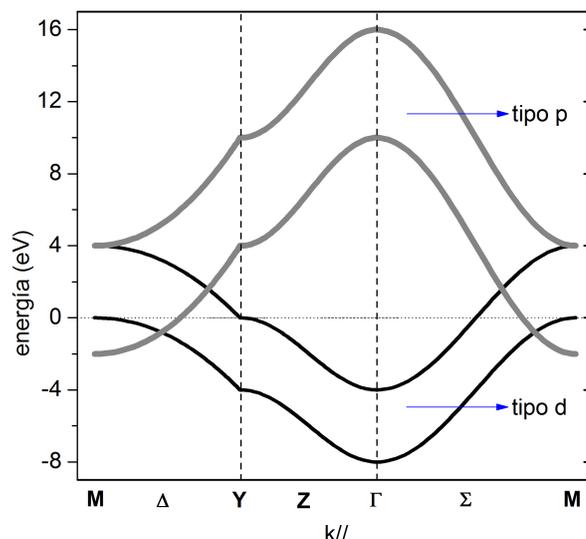


Fig. 3.9: Gap superficial. En línea negra banda tipo d , en gris banda tipo p .

El sólido se describe en esta situación con dos bandas no hibridizadas, una de carácter más localizado cuyos parámetros son (α_1, V_1) y la otra (α_2, V_2) . Se redefine el parámetro de red $b = 7$ u.a. con el objetivo de reducir el tiempo de cálculo, puesto que con éste nuevo parámetro de red las interacciones proyectil(adsorbato)-átomo de la superficie se reducen a sólo los primeros vecinos. La idea es reproducir en forma muy cualitativa el carácter de las bandas d y sp de una superficie de Cu, Fig. 3.9, para tratar de explicar los experimentos de neutralización de Li^+ en dicha superficie. En nuestro modelo esto es algo que se puede hacer de forma sencilla, sólo agregando un índice más en nuestro formalismo, un índice de banda (n). Visto de esta manera el ancho de hibridización, por ejemplo, se escribe como: $\Gamma_a(\varepsilon, z) = \Gamma_a^1(\varepsilon, z) + \Gamma_a^2(\varepsilon, z)$, donde los supra-índices 1 y 2 indican banda 1 y 2, respectivamente. Teniendo en cuenta las bandas 1 y 2,

los términos de acoplamiento atómicos $V_{j,a}(\vec{R}_s, z)$ serán ahora los acoplamientos entre las bandas d_{z^2} ($j = 1$) y la banda p_z ($j = 2$) del Cu con el orbital $2s$ del Li ($2s = a$). En la Fig. 3.10 se muestran los acoplamientos y el nivel de energía calculados con el Modelo de Enlace a Pares (Sección 2.6) donde se ha considerado el adsorbato en posición *on-top*.

De la Fig. 3.10 se observa que el estado de banda localizado d tiene un acoplamiento significativo sólo con el átomo central, mientras que el acoplamiento que involucra el estado p_z es de carácter más extendido, incluyendo la interacción hasta primeros vecinos.

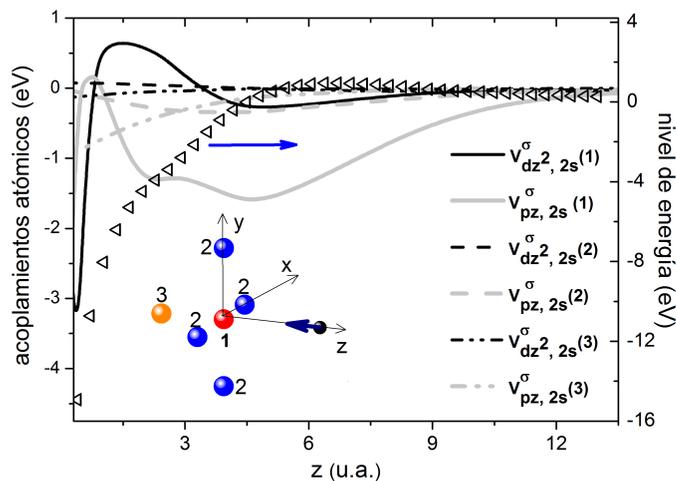


Fig. 3.10: Nivel atómico de energía (\triangleleft) medido respecto al nivel de Fermi ($\varepsilon_F = 0$) y los términos de acoplamiento $V_{j,a}(\vec{R}_s, z)$ en función de la distancia átomo-superficie. Inset: átomo central (1) y sus primeros vecinos (2 y 3).

Evolución adiabática.

El ancho evaluado en el nivel corrido, $\Gamma_a(\varepsilon, z)$, indicando la contribución por bandas se representa en las Figs. 3.11, 3.12 y 3.13 para diferentes valores de α_2 (3, 7 y 11 eV), de forma de variar el tamaño del gap superficial y manteniendo los otros parámetros (α_1 , V_1 y V_2) fijos en -2 eV, -1 eV y 1.5 eV respectivamente. También se muestran en las figuras, la estructura de bandas proyectadas, $\varepsilon_{\vec{k},n}$ en función de \vec{k}_{\parallel} para $k_z = \frac{\pi}{b}$ y $k_z = 0$; la LDOS de los átomos de la superficie y el nivel corrido en función de la distancia.

Se puede observar de las Figs. 3.11, 3.12 y 3.13 que la contribución de la banda $n = 1$ (de carácter d) al ancho del nivel es más importante para distancias cercanas a la superficie ($z < 4$ u.a.), mientras que la contribución de la banda $n = 2$ (de carácter sp) es más importante a distancias mayores a 4 u.a., esto se corresponde con el comportamiento de los acoplamientos mostrados en la Fig. 3.10 y también con la posición del nivel de energía corrido por la interacción. La resonancia con la banda $n = 2$ ocurre a distancias en la que el nivel atómico está cerca del nivel de Fermi [ver las Figs. 3.11(b), 3.12(b) y 3.13(b)]. Esta resonancia es más efectiva para pequeños

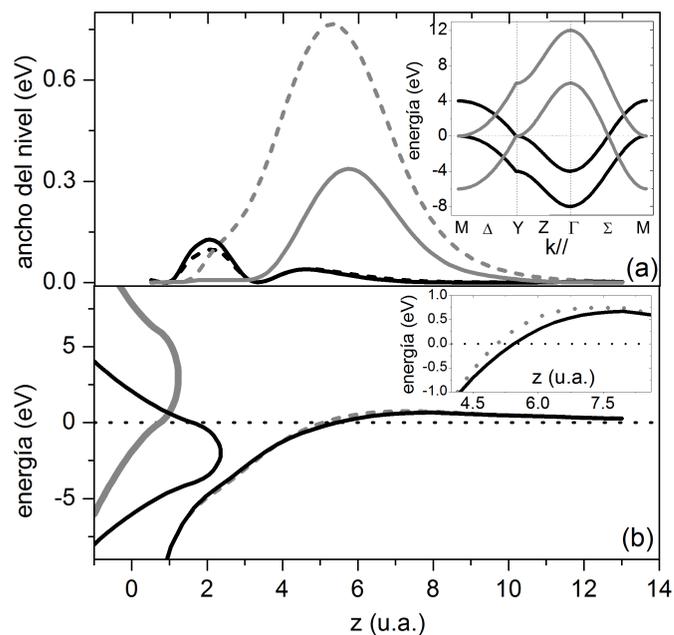


Fig. 3.11: a) Ancho de nivel para $n = 1$ (línea negra) y $n = 2$ (línea gris) en el caso $\alpha_2 = 3$ eV. Las líneas sólidas corresponden al cálculo completo, y la línea de trazos al diagonal. Los insets de cada figura muestran la estructura de banda proyectada en la superficie, la banda $n = 1$ (líneas negras) y $n = 2$ (líneas grises). (b) variación del nivel de energía con la distancia: cálculo completo (línea negra) y diagonal (línea gris de trazos). La LDOS de la superficie es mostrada para las dos bandas, $n = 1$ (línea negra) y $n = 2$ (línea gris). El inset es una ampliación del comportamiento del nivel atómico alrededor del nivel de Fermi $\varepsilon_F = 0$.

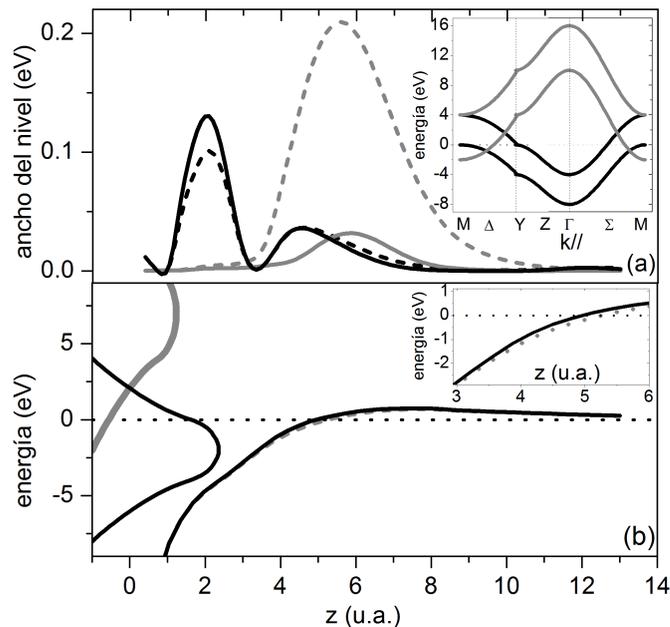


Fig. 3.12: Igual que en la Fig. 3.11 para $\alpha_2 = 7$ eV.

valores de α_2 . Esto explica porque la banda $n = 2$ contribuye al ancho del nivel a distancias grandes variando desde un valor significativo en el caso de $\alpha_2 = 3$ eV, a un valor comparable con el de la contribución de la banda $n = 1$ para $\alpha_2 = 7$ eV, para finalmente ser despreciable en el caso $\alpha_2 = 11$ eV. También se muestra en estas figuras el ancho del nivel sólo manteniendo los términos diagonales en la matriz densidad, éste cálculo conduce a una contribución al ancho más grande y de carácter más extendido de la banda $n = 2$, la cual gobierna el ancho del nivel total a distancias grandes en los casos $\alpha_2 = 3$ y 7 eV. Para la banda de carácter más localizado $n = 1$ encontramos pequeñas diferencias entre los anchos obtenidos con los términos completos o sólo diagonales de la matriz densidad del sólido, para distancias cercanas a la superficie el ancho calculado con sólo los términos diagonales resulta un poco menor. Las pequeñas diferencias en el corrimiento del nivel obtenido entre ambos cálculos son sólo apreciables alrededor del nivel de Fermi, donde la incidencia de la banda $n = 2$ es más importante [ver Figs. 3.11(b), 3.12(b) y 3.13(b)].

En la Fig. 3.14 se muestran los anchos de hibridización $\Gamma_a^n(\varepsilon, z)$ en función de la energía a una distancia en donde la contribución al ancho del nivel de cada banda es significativa, $z = 2$ u.a. para la banda $n = 1$ y $z = 5.8$ u.a. para la banda $n = 2$ (ver Figs. 3.11-3.13). Los valores del ancho de hibridización obtenidos con el cálculo completo se corren hacia valores de energía más altos en el caso de la banda tipo p , y hacia bajas energías en el caso de la banda tipo d , con respecto al ancho de hibridización obtenido con el cálculo diagonal. Esto ocurre debido a dos

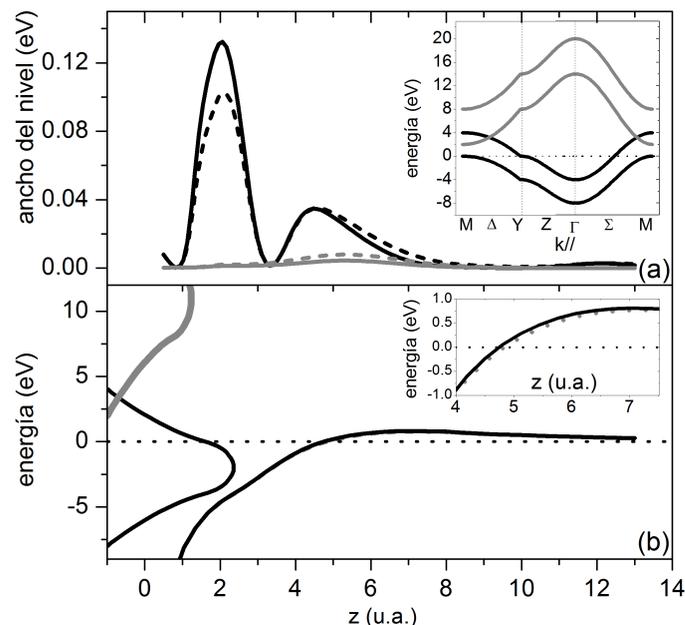


Fig. 3.13: Igual que en la Fig. 3.11 para $\alpha_2 = 11$ eV.

efectos:

- La localización del módulo cuadrado del acoplamiento $|V_{a,\vec{k}n}(z)|^2$ alrededor del punto Γ mostrado en las Figs. 3.15(a) y 3.15(b), localización que surge por incluir la dependencia con \vec{k}_{\parallel} .
- La presencia del máximo del gap superficial en el punto Γ (Ver Fig. 3.15(c)).

Estos dos efectos combinados hacen que sólo sea importante la contribución de la banda $n = 2$ al ancho del nivel en el intervalo de energías comprendido entre 0 y 16 eV aproximadamente, tal como se observa en el panel (b) de la Fig. 3.14.

En el caso de los procesos de intercambio de carga, la contribución de la banda $n = 2$ al ancho del nivel se asocia principalmente a la pérdida del electrón del átomo, hecho que ocurre a distancias grandes donde el nivel de energía yace por arriba del nivel de Fermi, mientras que la contribución de la banda $n = 1$ está relacionada con la captura del electrón a distancias cercanas a la superficie (ver las Figs. 3.11, 3.12 y 3.13). Para el caso de $\alpha_2 = 7$ eV (Fig. 3.12) se observa un cambio cualitativo del comportamiento entre considerar ó no la dependencia con \vec{k}_{\parallel} de $|V_{a,\vec{k}n}(z)|^2$. En el caso de despreciar esta dependencia, se espera que el proceso de pérdida del electrón sea más significativo que la captura del mismo, contrario a lo que se observa al tener en cuenta la dependencia en \vec{k}_{\parallel} .

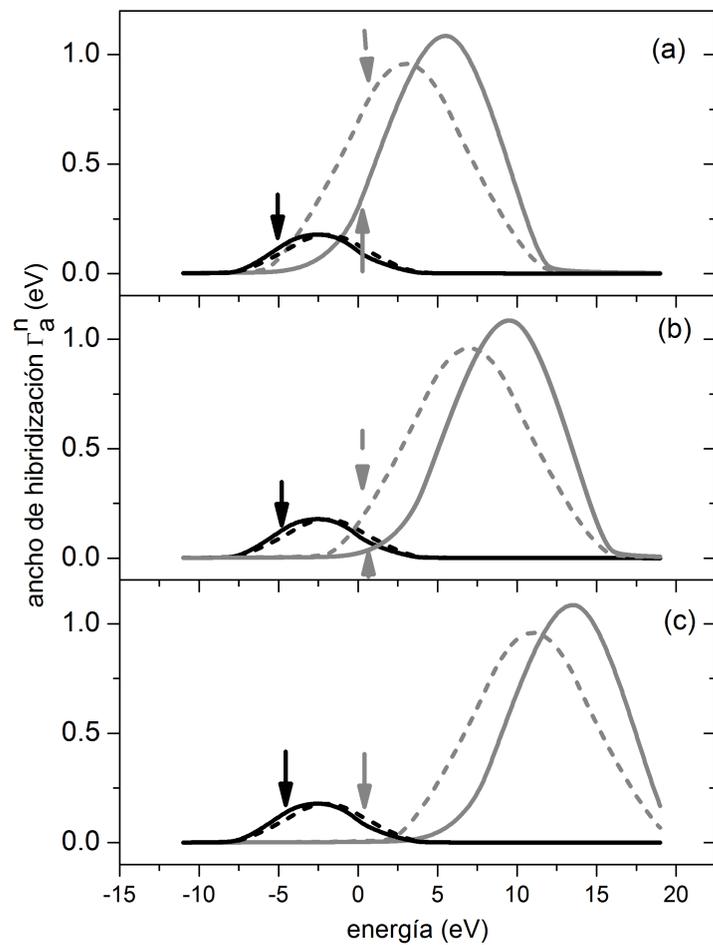


Fig. 3.14: Ancho de Hibridización en función de la energía. Cálculo completo (línea sólida), diagonal (línea de trazos). La curva negra corresponde a $n = 1$, y la gris a $n = 2$. Las flechas indican la posición del nivel atómico correspondiente. (a) $\alpha_2 = 3$ eV; (b) $\alpha_2 = 7$ eV; (c) $\alpha_2 = 11$ eV.

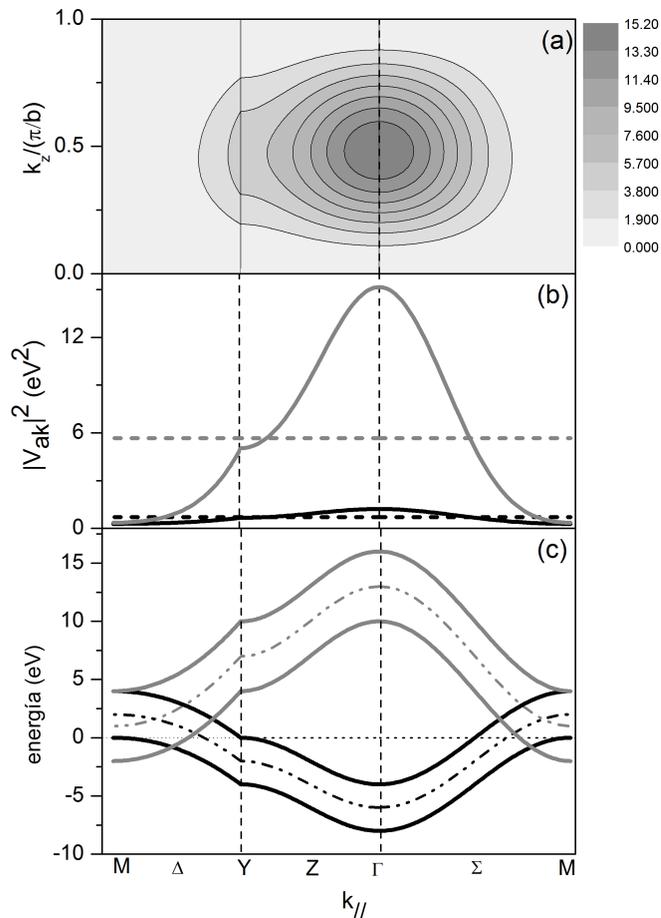


Fig. 3.15: (a) Superficie de contorno de $|V_{a, \vec{k}n}(z)|^2$ en función de las componentes de \vec{k} : perpendicular a la superficie en el eje vertical y paralelo a la superficie en el eje horizontal, para el caso de la banda $n = 2$. La escala de grises indica la variación del módulo cuadrado de $V_{a, \vec{k}n}(z)$. (b) $|V_{a, \vec{k}n}(z)|^2$ en función de $\vec{k}_{||}$ para $k_z = \frac{\pi}{2b}$. La curva negra corresponde a la banda $n = 1$, y la curva gris a la banda $n = 2$. Las líneas de trazos horizontales corresponden a los $|V_{a, \vec{k}n}(z)|^2$ calculados despreciando la dependencia con $\vec{k}_{||}$ (ver texto). (c) Estructura de bandas proyectada para $n = 1$ y $n = 2$; la línea punto-trazo corresponde a $k_z = \frac{\pi}{2b}$, y la línea de puntos a la energía de Fermi $\varepsilon_F = 0$. ($z = 2$ u.a. para la banda $n = 1$ y $z = 5.8$ u.a. para la banda $n = 2$. $\alpha_2 = 7$ eV.)

Evolución Dinámica.

Los ángulos de incidencia y salida y la ocupación inicial se mantienen igual a lo establecido en la Sección 3.6.1. El factor cinemático de pérdida $f_c = 0.7$ corresponde al sistema Li-Cu con un ángulo de dispersión δ de 114° . Las distancias de máximo acercamiento para cada energía cinética de entrada se calculan a partir de la energía de interacción del dímero Li-Cu.

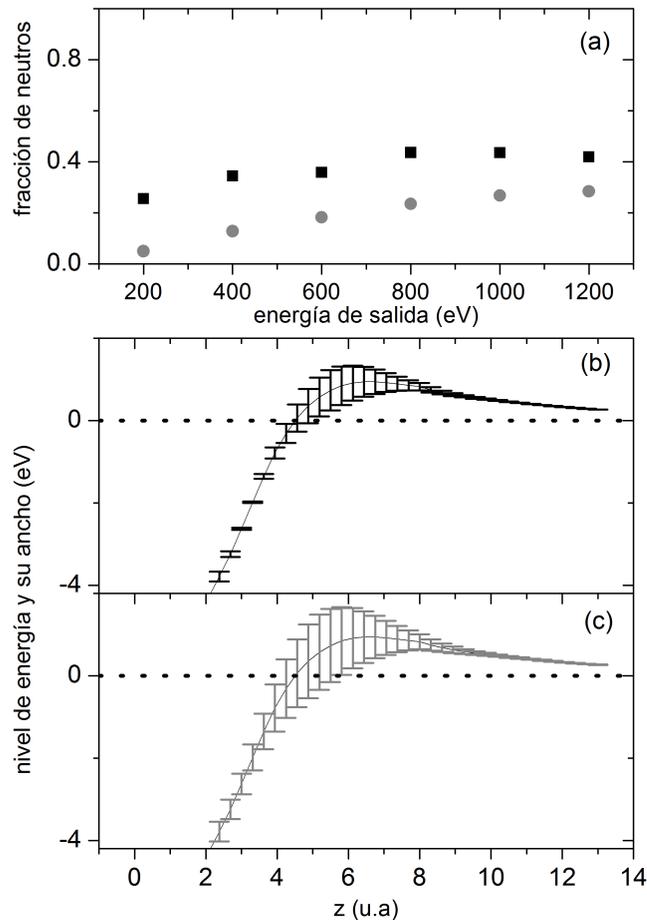


Fig. 3.16: $\alpha_2 = 3$ eV. (a) La fracción de neutros en función de la energía de salida del proyectil. Los cuadrados negros corresponden al cálculo completo y los círculos grises al cálculo en el que despreciamos la dependencia con $\vec{k}_{||}$ de $V_{a,\vec{k}n}(t)V_{\vec{k}n,a}(\tau)$. (b), (c) Nivel de energía y el ancho total dibujado como barra de error en función de z : (b) ancho completo, (c) ancho diagonal. La línea de puntos indica el nivel de Fermi.

Las Figs. 3.16, 3.17 y 3.18 muestran la neutralización en función de la energía de salida del ión para los casos $\alpha_2 = 3, 7$ y 11 eV respectivamente. En las mismas figuras se muestran el nivel de energía en función de la distancia a la superficie junto con su ancho indicado como barras de

error. Ambos cálculos, estático y dinámico están discriminados en función de si se considera o no la dependencia con \vec{k}_{\parallel} . Al igual que en la Sección 3.6.1, de la posición del nivel de energía del ión respecto al nivel de Fermi y su ancho se puede inferir cualitativamente el comportamiento de la fracción de neutros en función de la energía cinética del proyectil, puesto que, cuanto más lento sea el movimiento respecto a la superficie, el proceso de intercambio de carga se aproxima más a la evolución adiabática.

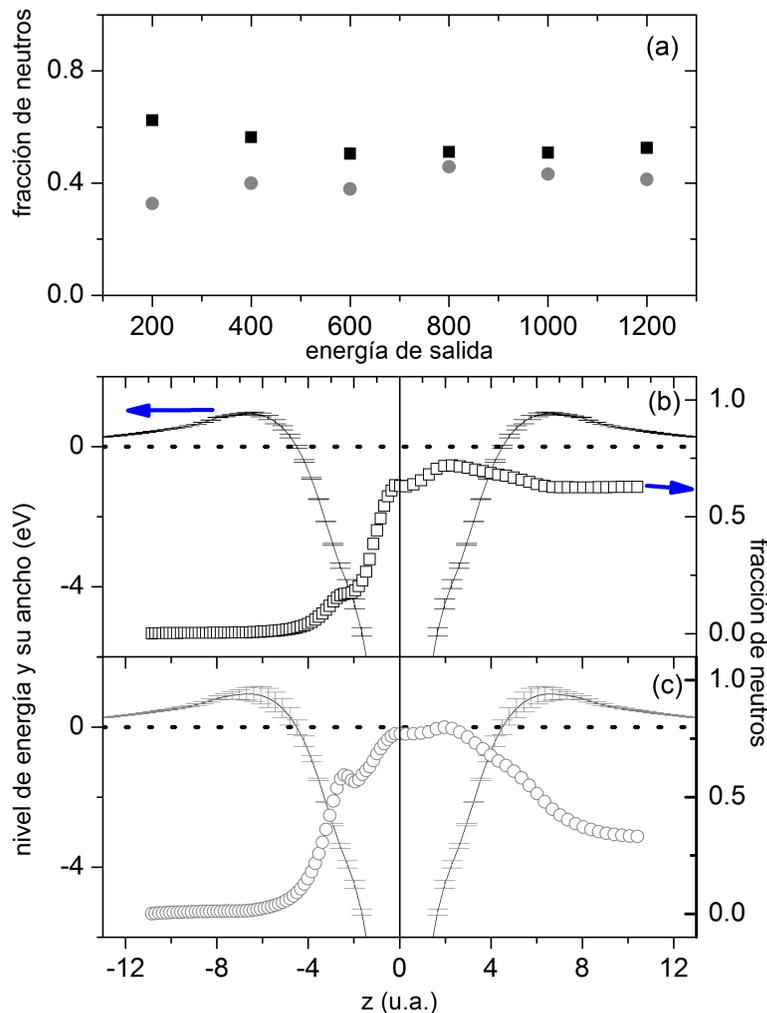


Fig. 3.17: Igual que en la Fig. 3.16 para $\alpha_2 = 7$ eV. En (b) y (c) calculamos la ocupación del estado atómico en función de la trayectoria z para una energía de salida de 200 eV, cuando consideramos (b) y no (c) la dependencia con \vec{k}_{\parallel} de $V_{a,\vec{k}n}(t)V_{\vec{k}n,a}(\tau)$. Valores Negativos (positivo) de z denotan la trayectoria de entrada (salida).

Podemos inferir que el estado de carga del proyectil depende de su velocidad y del ancho de

su nivel de energía. En la situación analizada la velocidad de entrada del ión es siempre más pequeña que la velocidad de salida, por lo tanto, el ión tiene más tiempo en su trayectoria de entrada de ser parcialmente neutralizado siempre que exista un ancho de nivel finito cerca de la superficie. El estado de carga final está definido por el balance entre los procesos de captura y pérdida a lo largo de la trayectoria de salida, como se puede observar en las Figs. 3.17(b) y 3.17(c). En éstas se muestra la evolución de la fracción de neutros en función de la trayectoria del ión para una energía de salida de 200 eV ($z < 0$ corresponde a la trayectoria de entrada y $z > 0$ a la trayectoria de salida).

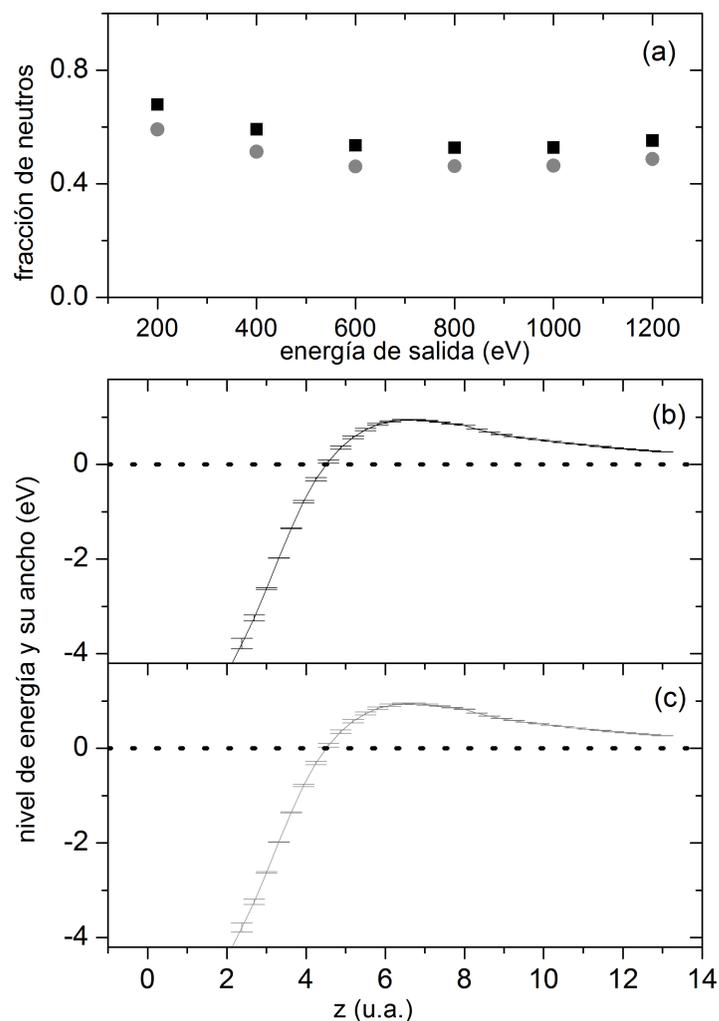


Fig. 3.18: Igual que en la Fig. 3.16 para $\alpha_2 = 11$ eV.

En el caso $\alpha_2 = 3$ eV, la descarga a distancias grandes domina en ambos casos, cuando se considera o no la dependencia con \vec{k}_{\parallel} , esto hace que la fracción de neutros a bajas energías decaiga apreciablemente [Fig 3.16(a)]. La mayor neutralización en el caso del cálculo completo

de $V_{a,\vec{k}n}$ se atribuye a la disminución de la contribución de la banda $n = 2$ al ancho del nivel, debido a los efectos de localización para valores de \vec{k}_{\parallel} alrededor del punto Γ (ver Fig. 3.11).

La fracción de neutros calculada incluyendo o no la dependencia con \vec{k}_{\parallel} en el caso $\alpha_2 = 7$ eV, muestra un cambio de comportamiento consistente con el observado en la Fig. 3.12 para el ancho del nivel. En este caso, la localización en \vec{k}_{\parallel} hace que el proceso de descarga sea mucho menos significativo que el de carga, promoviendo en esta forma un incremento de la fracción de neutros a bajas energías Fig. 3.17(a). De esta forma se puede explicar la dependencia a bajas energías que muestra la fracción de neutros medida en experimentos de dispersión de Li^+ por una superficie de Cu(111) [24], como un efecto combinado de localización del módulo cuadrado del término de acoplamiento alrededor del punto Γ y la existencia de un gap superficial.

En el caso de solapamiento muy pequeño entre las dos bandas, lo que se corresponde con el caso de $\alpha_2 = 11$ eV, sólo la banda más localizada tipo d determina el intercambio de carga. Por tanto, el proceso de captura se favorece, lo que conlleva a un incremento de la neutralización del ión a bajas energías. Ahora las interacciones átomo-átomo son más localizadas, \vec{k}_{\parallel} no juega un rol significativo, ver Fig. 3.18.

Para finalizar, otro punto interesante para analizar, es el efecto de pérdida de memoria inicial. Para ello, en la Fig. 3.19 se muestra la fracción de neutros para dos situaciones de carga inicial: neutro e iónico. Se puede ver como el cálculo conservando los términos diagonales en sitio en el término $V_{a,\vec{k}n}(t)V_{\vec{k}n,a}(\tau)$ conlleva a la pérdida de memoria del estado inicial que se manifiesta en forma más marcada cuanto más lento se mueve el proyectil.

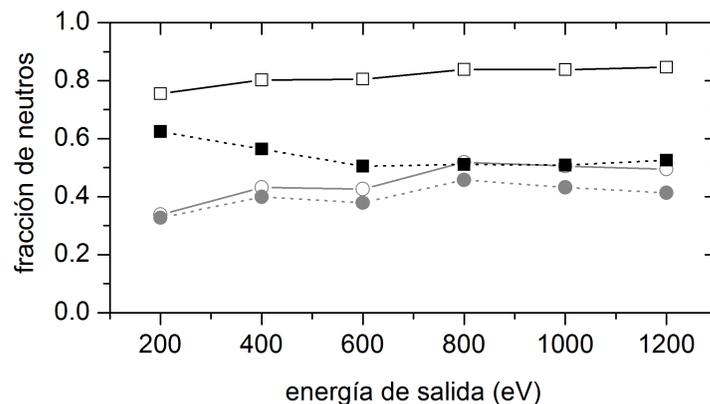


Fig. 3.19: $\alpha_2 = 7$ eV. Ocupación del estado atómico en función de la energía de salida. Los símbolos negros corresponden al cálculo completo de $V_{a,\vec{k}n}$; los símbolos grises al cálculo que desprecia la dependencia con \vec{k}_{\parallel} . Los símbolos cerrados (abiertos) son para el caso de un ión entrante (átomo neutro entrante).

Debido al pequeño ancho de nivel obtenido a distancias grandes considerando la dependencia con \vec{k}_{\parallel} [ver la Fig. 3.17(b)] se incrementa la probabilidad de supervivencia de los átomos que

inicialmente son neutros ($n_a = 0$) como se puede observar en la Fig. 3.19. Es por ese ancho de hibridización pequeño que se requiere una velocidad muy pequeña en la trayectoria de entrada para que se pierda la memoria del estado inicial de carga, esto es, para que el ión tenga tiempo suficiente para neutralizarse a lo largo de su trayectoria de entrada.

3.6.3 Efecto de los estados superficiales.

En la Sección anterior, haciendo uso de una superficie modelo pudimos explicar el comportamiento de la neutralización a bajas energías del Li^+ dispersado por Cu teniendo en cuenta los elementos cruzados de la matriz densidad del sólido, es decir incluyendo la dependencia con \vec{k}_{\parallel} en los cálculos de las cantidades de interés. Ahora lo que se pretende es simular el estado superficial existente en la superficie de Cu(111), para así analizar los posibles efectos de este estado en la neutralización resonante de Li^+ .

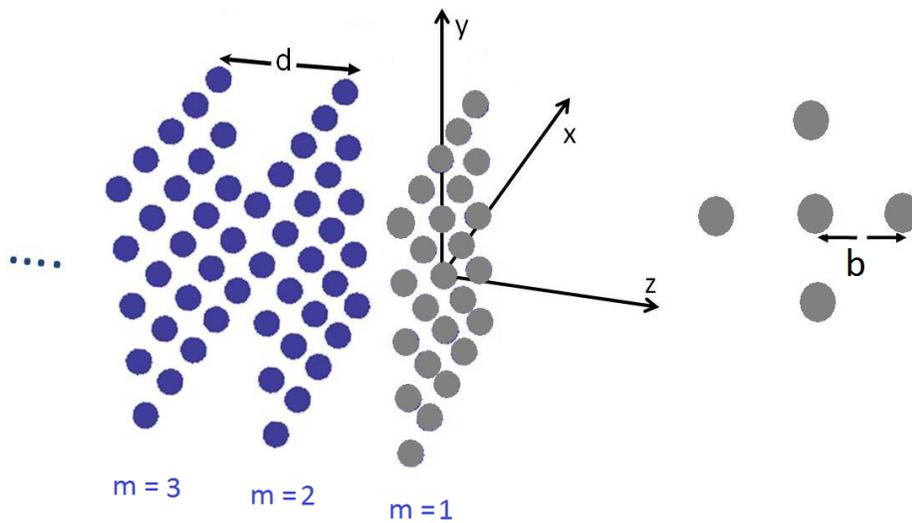


Fig. 3.20: Sólido con superficie.

El sustrato corresponde en este caso al sólido con superficie descrito en la Sección anterior pero con energías de sitio en el plano 1 del sólido ($m = 1$ “átomos de la superficie”) diferentes, tal como se muestra en la Fig. 3.20. La idea es generar un estado superficial que surja de la banda tipo d , mientras que la banda tipo sp quede inalterada. Siguiendo el procedimiento descrito en el Apéndice A.2.2, las energías de los estados de volumen de la banda tipo d resultan:

$$\varepsilon(k_x, k_y, k_{\perp}) = \alpha_1 + 2V_1[\cos(k_x b) + \cos(k_y b)] + 2V \cos(k_{\perp} b), \quad (3.52)$$

y la del estado superficial:

$$\varepsilon_s(k_x, k_y) = \alpha_s + 2V_1[\cos(k_x b) + \cos(k_y b)] + \frac{V_1^2}{\alpha_s - \alpha_1}, \quad (3.53)$$

donde α_s es la energía de sitio de los átomos de la superficie.

Los coeficientes de peso⁴ en este caso están dados por:

⁴ Ver apéndice A.

$$C_m^{k_\perp} = \frac{z \operatorname{sen}[(m-1)k_\perp b] + \operatorname{sen}(mk_\perp b)}{\sqrt{\frac{1}{2}[z^2 + 2z \cos(k_\perp b) + 1]}}, \quad (3.54)$$

para los estados de volumen, donde $z = \frac{\alpha_1 - \alpha_s}{V}$; y:

$$C_{ml}^L = \frac{\sqrt{1-L^2}}{L} (-L^m), \quad (3.55)$$

para el estado superficial. L indica la longitud de localización:

$$L = \frac{1}{z} = \frac{V_1}{\alpha_1 - \alpha_s}. \quad (3.56)$$

En la Fig. 3.21, se muestra la estructura de bandas del sólido con superficie (izquierda) y la $LDOS$ en el plano de la superficie discriminada por bandas (derecha), con los siguientes parámetros $b = 7$ u.a., $\alpha_1 = -4$ eV, $V_1 = -1$ eV, $\alpha_2 = 7$ eV, $V_2 = 1.5$ eV y $\alpha_s = -1.38$ eV (el cero define el nivel de Fermi). En esta figura se puede apreciar como el estado superficial cobra mayor participación que los estados de volumen, esto se debe a que los coeficientes de peso del estado superficial Ec. (3.55), ponderan de mayor manera este estado que a los estados de volumen que ahora vienen pesados por la Ec. (3.54).

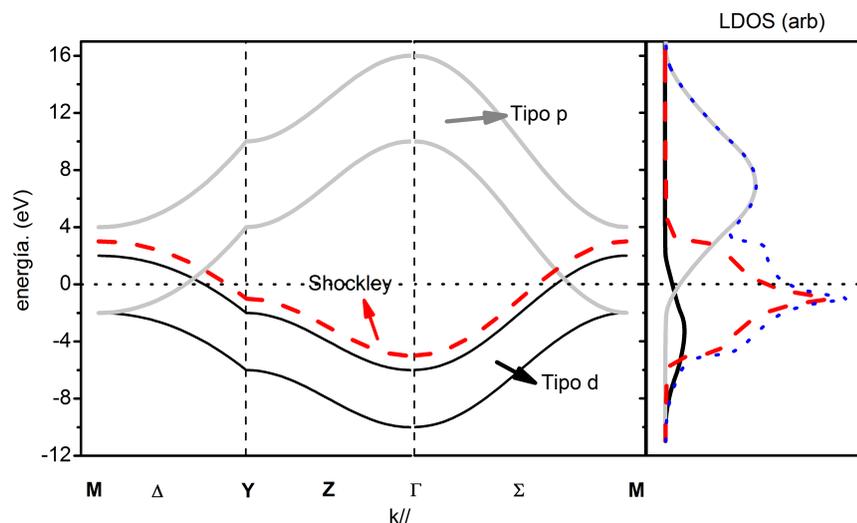


Fig. 3.21: En el panel izquierdo: Estructura de bandas del sólido con superficie con el estado superficial tipo Shockley. En el panel de la derecha: $LDOS$ en el plano $m = 1$ discriminada por bandas. En línea de puntos la $LDOS$ total del plano $m = 1$.

En la Fig. 3.22 se comparan las densidades de estados de la banda $n = 1$ para el plano $m = 1$ en presencia o ausencia del estado superficial, podemos ver que incluir el estado superficial desplaza la banda hacia energías más altas. Esto hace que la banda $n = 1$ tenga mayor participación en la banda de conducción del sólido. Además la densidad de estados cuando se tiene en cuenta el estado superficial tiene su máximo más cerca del nivel de Fermi (pico pronunciado en la *LDOS*).

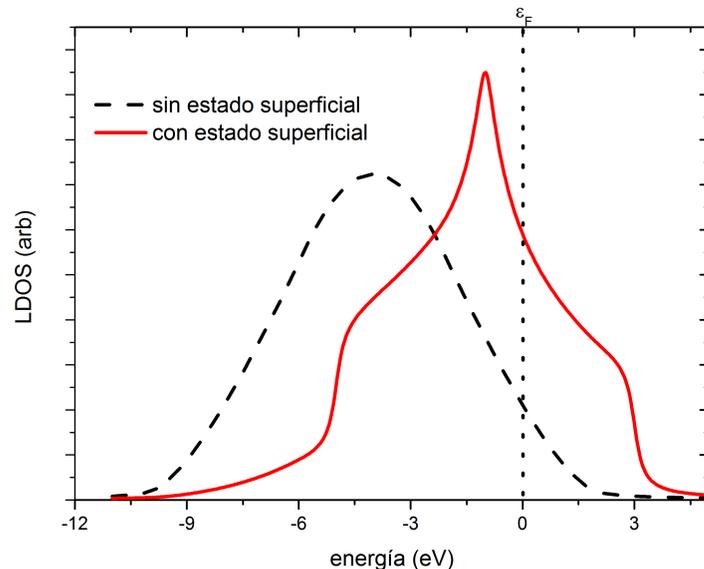


Fig. 3.22: *LDOS* plano 1 de la banda tipo d .

Los anchos evaluados en la energía del nivel corrido se presentan en la Fig. 3.23; en la Fig. 3.23(a) se muestran las contribuciones superficial y de volumen al ancho del nivel discriminado en cálculo diagonal y completo. Se observa que la contribución al ancho del nivel corrido debido al estado superficial en los dos casos es mucho más significativa que la contribución de volumen, lo que condice perfectamente con la Fig. 3.22. En la Fig. 3.23(b) se comparan los anchos en el nivel corrido totales y diagonales incluyendo y no el estado superficial; se observa que a distancias cercanas a la superficie ($z < 3$ u.a.) el efecto del estado superficial es reducir y localizar al ancho del nivel corrido hacia la derecha respecto del ancho de nivel corrido calculado sin tener en cuenta el estado superficial, tanto para el cálculo diagonal como para el completo. Además las diferencias entre los respectivos cálculos (diagonal y completo) es muy pequeña, lo que se condice con lo que se analizó en la sección anterior:

No se espera una diferencia muy marcada entre los cálculos diagonales y completos para la banda $n = 1$ debido a que el acoplamiento atómico no habilita una interacción con muchos vecinos.

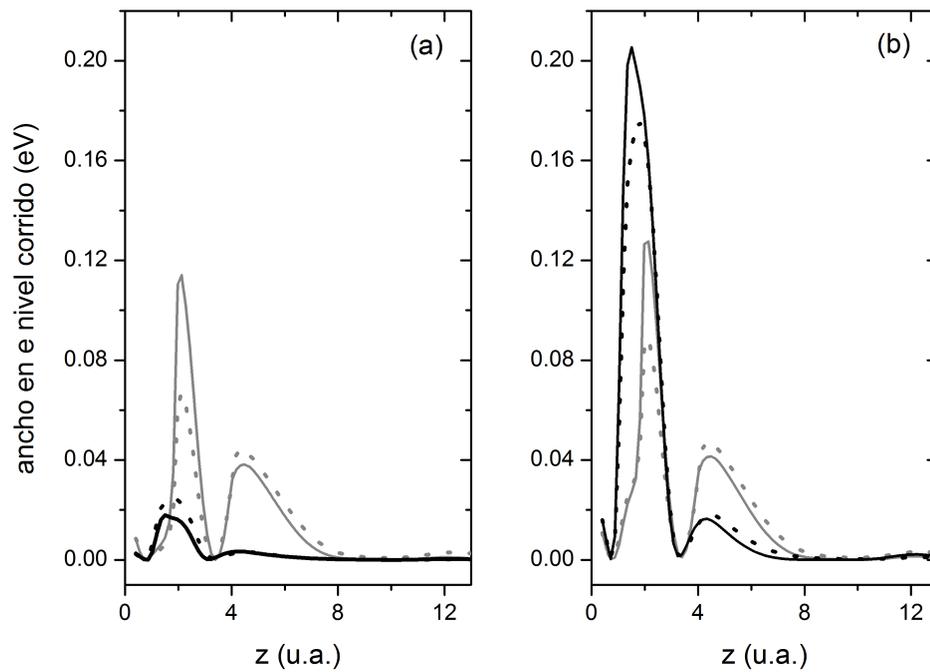


Fig. 3.23: Ancho evaluado en la energía del nivel corrido de la banda $n = 1$ para el plano $m = 1$ en función de la distancia a la superficie. Línea de punto: cálculo diagonal. Línea sólida: cálculo completo. a) Contribución del estado superficial (línea gris) y de volumen (línea negra) al ancho del nivel corrido. b) Comparación entre el ancho en el nivel corrido teniendo en cuenta el estado superficial (línea gris) y el cálculo que lo desprecia (línea negra).

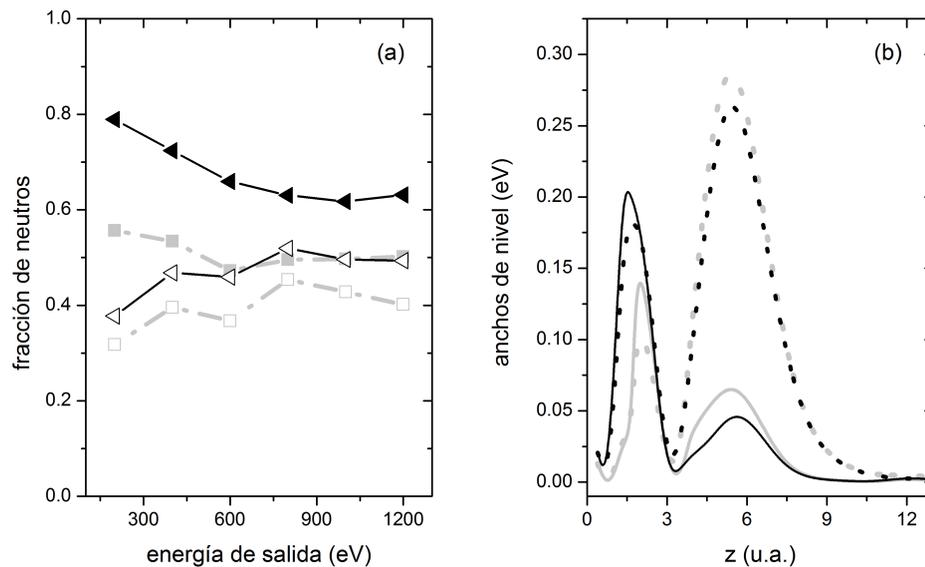


Fig. 3.24: Evolución Dinámica. a) Fracción de neutros en función de la energía de salida del proyectil. Triángulos(cuadrados): fracción de neutros sin(con) estado superficial. b) Ancho evaluado en la energía del nivel. Línea de puntos: cálculo diagonal, línea sólida: cálculo completo. Cálculo incluyendo el estado superficial se corresponde con las líneas negras; sin el estado superficial con las líneas grises.

En cuanto al proceso dinámico de colisión, de acuerdo con la Fig. 3.24(a) el estado superficial no modifica el comportamiento de la fracción de neutros analizadas en la Sección anterior. La localización alrededor del punto Γ del $|V_{a\vec{k}}|^2$ hace que el proceso de descarga sea mucho menos significativo que el de carga, promoviendo en esta forma un incremento de la fracción de neutros a bajas energías. Sin embargo el estado superficial si modifica la magnitud de la fracción de neutros. La fracción de neutros es menor cuando se incluye el estado superficial, en ambos casos, cuando se tiene en cuenta o no en el cálculo la dependencia con \vec{k}_{\parallel} . Esto se puede explicar a partir de la Fig. 3.24(b); en ella se observa que tanto para el cálculo del ancho del nivel incluyendo el estado superficial como para el que no lo incluye se favorece el proceso de captura del electrón cuando se tiene en cuenta la dependencia con \vec{k}_{\parallel} (línea sólida negra contra línea gris). Pero, a distancias menores que 4 u.a el ancho de nivel es más grande en la situación sin estado superficial, esto sumado a que para distancias mayores que 4 u.a el comportamiento se invierte (ancho de nivel menor cuando no se tiene estado superficial), entonces lo que se espera es una fracción de neutros mayor en el caso de no incluir el estado superficial. En el caso de no incluir la dependencia con \vec{k}_{\parallel} la diferencia entre incluir o no el estado superficial en el cálculo de la fracción de neutros es mucho menos acentuado que en el caso anterior (triángulos vacíos contra cuadrados vacíos), nuevamente se entiende analizando la Fig. 3.24(b).

En la Fig. 3.25 se muestra el módulo cuadrado del acoplamiento $|V_{a\vec{k}}|^2$ en el caso de incluir

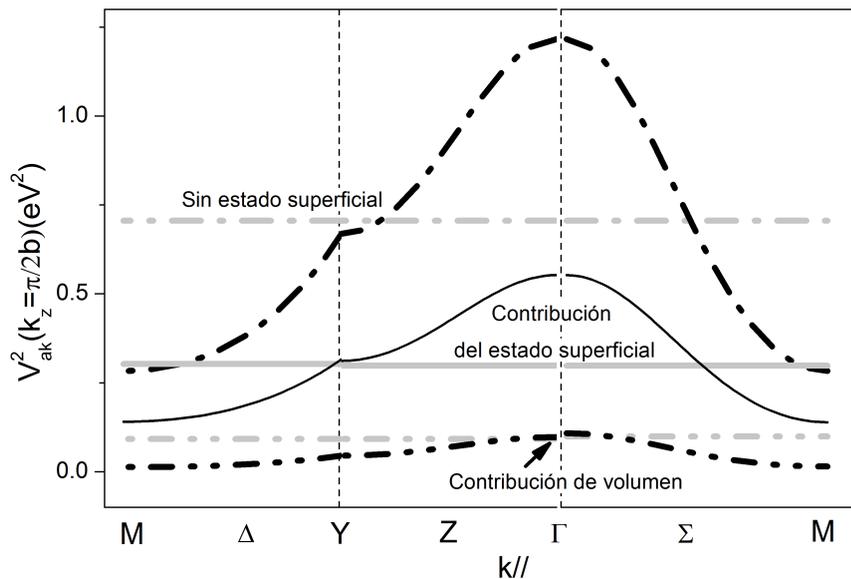


Fig. 3.25: (a) $|V_{a, \vec{k}n}(z)|^2$ en función de $k_{||}$ para $k_z = \frac{\pi}{2b}$. Las curvas negras corresponden al cálculo completo, las curvas grises al cálculo diagonal. Las líneas trazo-punto corresponden al cálculo sin incluir el estado superficial; las líneas trazo-punto-punto corresponden a la contribución de volumen; las líneas sólidas a la contribución del estado superficial.

el estado superficial, se observa nuevamente que se encuentra localizado alrededor del punto Γ con la salvedad que ahora es el estado superficial el que básicamente controla el proceso.

De este análisis cualitativo podríamos inferir entonces que el estado superficial tipo Shockley del Cu(111) no es el responsable del incremento de la fracción de neutros a bajas velocidades en la dispersión de Li por Cu(111).

3.7 Conclusiones.

La interacción átomo-superficie se describe dentro del marco del modelo de Anderson y los términos del Hamiltoniano se calculan a partir de un modelo *ab-initio*.

Dentro de una descripción localizada de la interacción átomo-superficie basada en una expansión *LCAO* de los autoestados del sólido, se reproducen de manera cualitativa las tendencias generales del sistema Li/Cu. Se encuentra que las interferencias mecanocuánticas entre los átomos de la superficie interactuando con el adsorbato(proyectil) hacen que el módulo cuadrado de la función de hibridización $|V_{\vec{k}n,a}^\sigma|^2$ se localice alrededor del $\vec{k}_{||} = 0$, en donde se encuentra el máximo del gap superficial en este sistema, lo que produce una disminución de los anchos de hibridización alrededor del nivel de Fermi, es decir, esto conlleva a anchos pequeños para niveles atómicos cercanos al nivel de Fermi. Estos resultados pueden explicar las mediciones de los

tiempos de vida de estados excitados de átomos alcalinos adsorbidos en superficies de Cu(100) y Cu(111) y también el incremento de la neutralización a bajas energías en el caso de Li^+ dispersado por una superficie de Cu(111). No esperamos en este caso que el estado superficial tipo Shockley del Cu(111) cambie este resultado apreciablemente.

CAPÍTULO 4

Descripción localizada de los efectos de la estructura de bandas del grafeno en la interacción con átomos.

4.1 Introducción.

El grafeno es una lámina bidimensional de átomos de carbono, su estudio ha sido motivado principalmente por la naturaleza de sus portadores de carga sin masa, llamados fermiones de Dirac, que producen propiedades electrónicas exóticas de transporte y espectroscópicas, las cuales están siendo intensamente exploradas para una potencial aplicación en dispositivos de escala nanométrica [94]. Aunque el grafeno es no magnético, por medio de sondas usadas en la microscopía de efecto túnel (STM: *Scanning Tunneling Microscopy*) [95–97] se puede controlar la posición de átomos adsorbidos con precisión atómica [98] y en esa forma también activar momentos magnéticos locales [94, 99–102].

Se han realizado muchos estudios teóricos basados en DFT para proveer un entendimiento a nivel atómico de las interacciones entre átomos y grafeno. Estos trabajos debaten principalmente las configuraciones estables de diferentes átomos adsorbidos tales como alcalinos, hidrógeno, metales de transición, sobre grafeno o grafito [103–115], la transferencia de carga entre metales y grafeno [116], y efectos magnéticos [117]. Se encontró que los átomos adsorbidos de los grupos I a III de la Tabla Periódica presentan enlaces iónicos, y la adsorción está caracterizada por cambios

mínimos en la estructura electrónica del grafeno y una transferencia de carga grande. Mientras que para metales de transición, gases nobles y metales del grupo IV, los enlaces son covalentes y la adsorción está caracterizada por una hibridización fuerte entre los estados del adsorbato y los estados electrónicos del grafeno.

Por otra parte, el análisis de las propiedades espectrales, termodinámicas y de scattering de los átomos adsorbidos en grafeno se hace en la mayoría de los casos usando el modelo de Anderson [118–120]. El modelo de una impureza de Anderson proporciona un marco teórico apropiado para describir los tiempos de vida de niveles de impurezas y los factores de Fano. Este factor tiene en cuenta como interfieren dos amplitudes de scattering, una debido al scattering dentro de un continuo de estados (superficie) y la otra a la excitación de un estado resonante discreto (adsorbato). La forma en como interfieren estas dos amplitudes es la que dá lugar a las asimetrías en las formas de líneas de las resonancias en los procesos de scattering [121]. Por ejemplo se encontró en el caso de una impureza de simetría tipo s que el factor Fano depende fuertemente del sitio de adsorción, siendo esto un ejemplo de las interferencias relacionadas con las fases inherentes a la estructura de bandas del grafeno [109]. Parametrizaciones muy simples permitieron describir el ensanchamiento anómalo del nivel del adsorbato cuando se hibridiza con las dos subredes del grafeno [120]. En adición, un modelo basado en la impureza de Anderson acoplada a un baño de electrones con densidad de estados lineal que se desvanece en el nivel de Fermi, conduce a formas de líneas Fano que pueden ser diferentes a las anti-resonancias encontradas usualmente en superficies metálicas [109]. Pero conclusiones importantes como éstas se obtienen comúnmente con parámetros del Hamiltoniano muy aproximados.

En el Capítulo anterior simulamos al sólido por medio de una aproximación muy sencilla para obtener los autoestados y autovalores en forma analítica, esto nos permitió discutir los efectos de la estructura de bandas en los procesos de dispersión y adsorción de átomos por superficies. En este Capítulo aplicamos estos conceptos previos al estudio de los sistemas Li-grafeno e H-grafeno en el marco del Modelo de Anderson. Como ya hemos visto, a partir del modelo de Anderson las cantidades físicas de interés tales como la función de hibridización y por ende las propiedades espectrales del sistema combinado se determinan básicamente de las características extendidas de la estructura de bandas del sólido y de la naturaleza localizada de la interacción átomo-átomo. En este sentido, el grafeno es una superficie ideal para tratar debido a su estructura de bandas simple que hace posible un cálculo analítico TB de sus autoestados en el caso de considerar solamente la banda π , lo cual es suficiente en el caso de impurezas (proyectiles) cuyos niveles de energía estén próximos al nivel de Fermi. Dentro de esta descripción, la función de hibridización de Anderson tiene en cuenta las interferencias entre los diferentes caminos mecanocuánticos involucrados entre el adsorbato y los sitios vecinos. Y esta función es la magnitud clave que nos permite inferir acerca de las características del intercambio de carga en los procesos de adsorción y de colisión. Específicamente, el ensanchamiento del nivel del átomo adsorbido, las propiedades espectrales y la posibilidad de un momento magnético local están íntimamente relacionadas con

la función de hibridización (ver Capítulo 2).

En el caso particular de un átomo de Li interactuando con grafeno, la configuración estable ha sido estudiada por muchos autores, [110,111,115] y encontraron que para un 50% de cubrimiento, los sitios *hollow* son más bajos en energía comparado con los sitios *on top* en 0.046 eV [115]. Además, Chan y colaboradores [111] concluyeron que el enlace era de naturaleza iónica, con carga transferida del Li al grafeno sin cambio significativo en la estructura de banda del grafeno. El motivo principal por el cual elegimos este sistema es debido a los recientes experimentos de LEIS-TOF en los cuales se midieron fracciones de neutros grandes en el caso de Li^+ dispersado por una superficie de HOPG [25]. Esta alta neutralización fue atribuida al pronunciado corrimiento hacia bajas energías del nivel de ionización del Li cuando interactúa con los átomos de la superficie. De acuerdo a esto, el Li^+ se neutraliza eficientemente en la trayectoria de entrada pero en la medida en que el Li se aleja de la superficie más lentamente, la pérdida de electrones hacia la banda vacía se hace más probable. Por lo que, de acuerdo a esta descripción teórica, la fracción de neutros cae a bajas energías del ión. Esto no coincide con el resultado experimental, en donde se observa una fracción de neutros constante a valores pequeños de la componente normal de la velocidad [25]. En el caso de Li interactuando con grafeno obtenemos resultados similares a los del Capítulo anterior en donde encontramos que la presencia del máximo del gap superficial en el punto Γ y el nivel de Fermi dentro de él, producen una supresión de la función de hibridización en la vecindad de la energía de Fermi, pero en este sistema combinado la presencia del gap tiene un efecto más dramático sobre el ancho de hibridización debido a la estructura bidimensional del grafeno.

El otro sistema elegido es el H-grafeno, motivado por los resultados en experimentos de LEIS que muestran una importante fracción de iones negativos en la dispersión de H^+ por una superficie de HOPG [26]. En el caso del sistema H-grafeno se usa la aproximación de repulsión de Coulomb intra-atómica infinita del Hamiltoniano de Anderson descrita en la Sección 2.3, pero en la imagen de huecos para tratar la fluctuación de carga de neutro a negativo en el hidrógeno. Este es el proceso de fluctuación de carga más probable teniendo en cuenta los niveles de ionización y afinidad contrastados con los estados de banda del grafeno. El efecto de las interferencias mecanocuánticas entre los átomos de C vecinos se traduce en un menor ensanchamiento del nivel de afinidad en este sistema que puede justificar la importante fracción de iones negativos medida.

4.2 Modelo de interacción.

En el caso del Li nos interesa describir los tres posibles estados de carga (positivo, neutro y negativo) considerando sólo el orbital $2s$ en el átomo; y en el caso del H, la fluctuación de carga más probable: H^0 a H^- . El Hamiltoniano de Anderson estudiado en la Sección 2.1 es el adecuado para describir la interacción adsorbato/proyectil-superficie en estos casos:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}n,\sigma} \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma} \hat{n}_{\vec{k}n,\sigma} + \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_a + \frac{1}{2} U \hat{n}_{a\sigma} \right) \hat{n}_{a\sigma} + \sum_{\vec{k}n,\sigma} \left(\tilde{V}_{\vec{k}n,a} \hat{c}_{\vec{k}n,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma} + h.c. \right). \quad (4.1)$$

En el lenguaje de segunda cuantización usado, $\hat{c}_{a,\sigma}^{\dagger}$ crea un electrón en el único orbital atómico a considerado con proyección de espín σ y energía ε_a ; $\hat{c}_{\vec{k}n,\sigma}^{\dagger}$ crea un electrón en el estado de banda n con vector de onda \vec{k} y proyección de espín σ y energía $\varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}$; $\hat{n}_{a,\sigma} = \hat{c}_{a,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma}$ y $\hat{n}_{\vec{k}n,\sigma} = \hat{c}_{\vec{k}n,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\vec{k}n,\sigma}$ son los operadores de número asociados con el orbital atómico y los estados de banda del sólido respectivamente. Como ya hemos mencionado, los principales ingredientes involucrados en el modelo de Anderson son: un nivel de energía localizado con energía ε_a correspondiente a la capa atómica más externa; repulsión de Coulomb U en este estado atómico; y el elemento de matriz de hibridación $V_{\vec{k}n,a}^{\sigma}$ entre el estado atómico y los estados del metal. Hagamos un repaso de conceptos ya discutidos en el Capítulo 2. Una cantidad importante en el modelo de Anderson es el ancho de hibridación definido como la parte imaginaria de la autoenergía en el caso $U = 0$ y $N = 1$:

$$\Gamma_a^{\sigma}(\varepsilon) = \pi \sum_{\vec{k}n} \left| V_{\vec{k}n,a}^{\sigma} \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}), \quad (4.2)$$

puesto que la física del modelo de Anderson depende continuamente de la relación entre el ancho del nivel y las energías de ionización y afinidad, ε_a y $\varepsilon_a + U$, respectivamente. Por lo tanto la potencialidad del modelo de Anderson depende de cuan realista sea el cálculo del elemento de matriz $V_{\vec{k}n,a}^{\sigma}$.

4.3 Estructura electrónica del grafeno.

Una lamina ideal de grafeno consiste en un arreglo hexagonal de átomos de carbono y está compuesta de dos subredes triangulares inequivalentes, subred A y subred B como muestra la Fig. 4.1. La celda unidad contiene un átomo de carbono de cada una de estas redes, un átomo tipo A y un átomo tipo B respectivamente.

En el grafeno, los átomos de carbono están enlazados por medio de enlaces covalentes hibridados sp^2 , el transporte electrónico tiene lugar a través del acoplamiento entre los orbitales π , los cuales a su vez participan en los enlaces con los adsorbatos. Los electrones en la banda π del grafeno pueden ser descritos usando un hamiltoniano TB en una aproximación a primeros vecinos de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{grafeno}} = -t \sum_{i \in A} \sum_{\vec{\delta}_j (j=1,3)} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_i} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{\delta}_j} |\vec{k}, A\rangle \langle \vec{k}', B| + h.c. \right], \quad (4.3)$$

donde V es el volumen de la celda unidad; $|\vec{k}, A\rangle$ y $|\vec{k}, B\rangle$ son estados de Bloch de las subredes A y B ; y los vectores de los tres primeros vecinos en el espacio real vienen dados por (ver Fig. 4.1), $\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3})$; $\vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3})$; $\vec{\delta}_3 = -a(1, 0)$ siendo $a = 1.42 \text{ \AA}$, y el valor del acoplamiento t se asume igual a 2.8 eV [94].

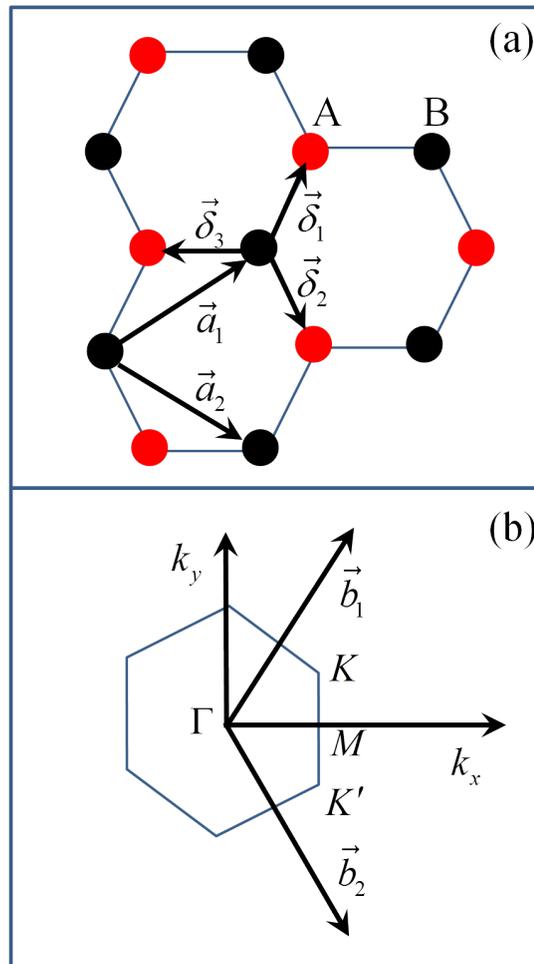


Fig. 4.1: Estructura del grafeno y su zona de Brillouin. (a) Estructura del grafeno, construida a partir de dos redes triangulares inter-penetradas ($\vec{a}_1 = \vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_3$, $\vec{a}_2 = \vec{\delta}_2 - \vec{\delta}_3$ son los vectores primitivos). (b) Zona de Brillouin y puntos de alta simetría. \vec{b}_1 y \vec{b}_2 son los vectores de la red recíproca. Los conos de Dirac están localizados en los puntos K y K'

Teniendo en cuenta la siguiente identidad,

$$\frac{1}{V} \sum_{i \in A} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (4.4)$$

se llega a la expresión:

$$\hat{H}_{\text{grafeno}} = \sum_{\vec{k}} \left[\xi_{\vec{k}} |\vec{k}, A\rangle \langle \vec{k}, B| + \xi_{\vec{k}}^* |\vec{k}, B\rangle \langle \vec{k}, A| \right], \quad (4.5)$$

donde se introduce la magnitud:

$$\xi_{\vec{k}} = -t \sum_{\vec{\delta}_j (j=1,3)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j}. \quad (4.6)$$

Con un procedimiento de diagonalización se obtienen los valores propios (introduciendo ahora el índice de espín),

$$\varepsilon_{\vec{k}n;\sigma} = \pm \sqrt{\xi_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}}^*}, \quad (4.7)$$

y los vectores propios escritos como una expansión *LCAO* en los orbitales atómicos p_z centrados en los átomos de carbono del grafeno:

$$\phi_{\vec{k}n,\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_j \left[\pm \frac{\xi_{\vec{k}}}{|\xi_{\vec{k}}|} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j^A} \varphi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_j^A) + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j^B} \varphi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_j^B) \right]. \quad (4.8)$$

En las Ecs. (4.7) y (4.8) el signo “−” aplica a la banda inferior, la banda ligante tipo π (banda $n = 1$) y el signo “+” a la banda superior, banda antiligante tipo π^* (banda $n = 2$).

En la Fig. 4.2 se muestran los elementos diagonales y cruzados de la matriz densidad calculada en la aproximación *TB*, para la banda π del grafeno.

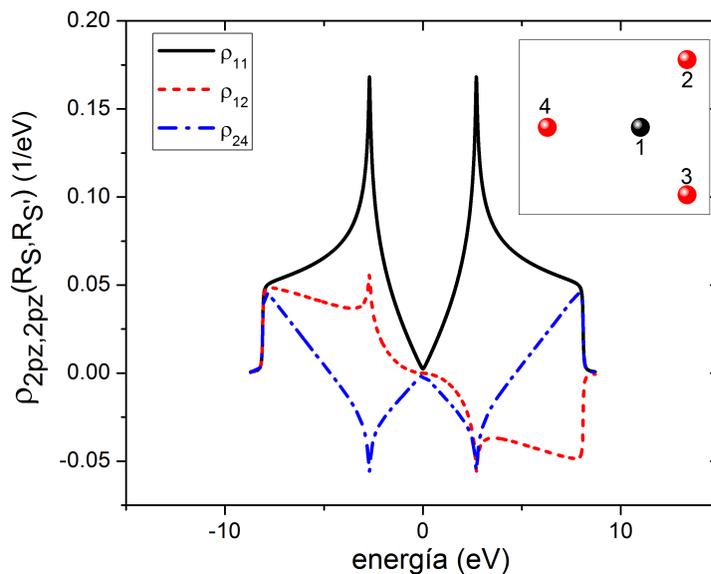


Fig. 4.2: Elementos diagonales y no diagonales de la matriz densidad del grafeno banda π calculada dentro de la aproximación Tight Binding. La notación de sitios corresponde a los sitios atómicos indicados en el inset.

4.4 Términos del Hamiltoniano.

Se usa una base atómica proporcionada por Huzinaga y colaboradores [44, 45] para describir los niveles de energía del Li e H, pero en el caso del Li se incluye además una función de polarización p .

En las Figs. 4.3 y 4.4 se muestran los niveles de ionización y afinidad del Li e H respectivamente, medidos con respecto al nivel de Fermi en función de la distancia z a la superficie. Los niveles de ionización y afinidad fueron obtenidos como la diferencia de energías totales del sistema con $N+1$ y N electrones calculados sin permitir transferencia de carga, el efecto de las interacciones de largo alcance se introdujo considerando el potencial imagen y las interacciones de corto alcance están apropiadamente consideradas en una aproximación de campo medio (ver Modelo de Enlace a Pares, Sección 2.6). Este cálculo reproduce perfectamente los valores asintóticos para el nivel de ionización -5.39 y -13.6 eV respecto del vacío para el Li e H respectivamente, pero al nivel de afinidad no lo reproduce bien por lo que hay que hacer un pequeño corrimiento rígido del nivel de energía hacia los valores asintóticos correctos -0.62 y -0.754 eV respectivamente.

En la Fig. 4.3 se muestran los niveles de energía para los dos sitios de adsorción: el Li colocado en la posición *on top* (Fig. 4.5(a)) y el Li colocado en el centro del hexágono (Fig. 4.5(b)). También se muestra el comportamiento con la distancia del nivel de ionización cuando se considera la

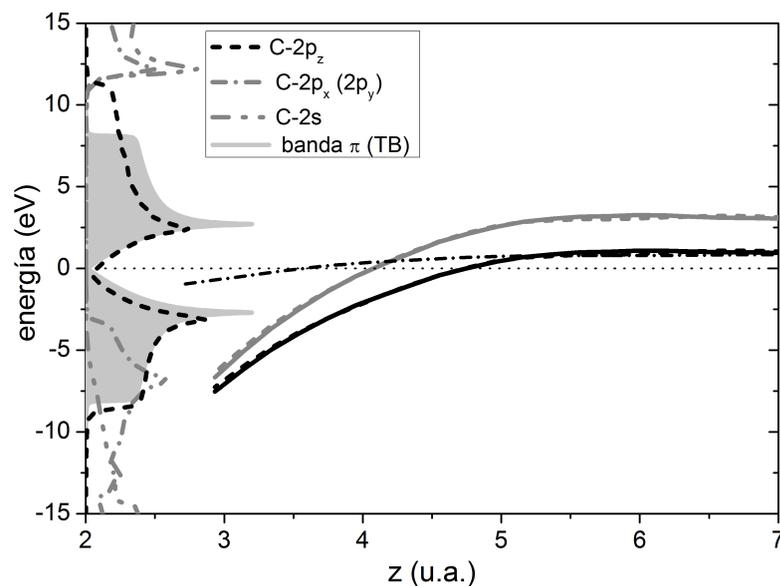


Fig. 4.3: Niveles de energía del átomo de Li en función de la distancia a la superficie. Líneas negras(grises) corresponden al nivel de ionización(afinidad). La línea sólida corresponde al Li en la posición *on top* y la línea de trazos para el Li localizado en el centro del hexágono. La línea punto-trazo corresponde a la interacción con sólo los primeros vecinos del átomo de C. La región sombreada corresponde a la LDOS de la banda π calculada en esta trabajo. También se muestra las LDOS *s* y *p* del grafeno provistas por el programa de cálculo *Fireball* [59, 60]. Las energías están referidas al nivel de Fermi $\varepsilon_F = 0$.

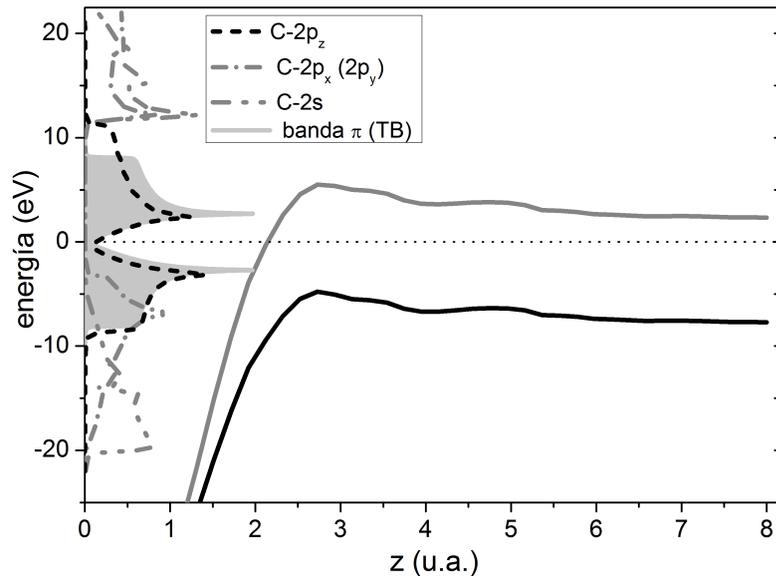


Fig. 4.4: Niveles de energía del átomo de H en la posición *on top* de un átomo de C en función de la distancia a la superficie. La línea negra(gris) corresponde al nivel de afinidad(ionización).

interacción con un sólo átomo C de la superficie. La comparación entre ambos comportamientos muestra la importancia de la interacción con todos los átomos de la superficie que el adsorbato(proyectil) puede “ver”. El nivel de energía se corre hacia energías más negativas cerca de la superficie, debido a la interacción del Li con los átomos del grafeno, originada en el carácter más extenso de los estados atómicos del Li, y en la distribución espacial compacta de los átomos de C que conforman el grafeno. Además se puede apreciar de esta figura que la repulsion U en el estado atómico Li- $2s$ se reduce a aproximadamente 2 eV cerca de la superficie. En el caso del hidrógeno *on top*, los niveles de ionización y afinidad, considerando todos los átomos de C con los que él puede interactuar (ver Fig. 4.4) sufren un pronunciado corrimiento hacia bajas energías cerca de la superficie ($z = 0$), éste se debe principalmente al potencial de interacción con los núcleos. Esta figura muestra que desde un punto de vista puramente energético la fluctuación de carga entre neutro y negativo es la más probable, volveremos a esta discusión en la Sección 4.6.2.

Los acoplamientos atómicos en función de la distancia R entre la posición del adsorbato y los átomos de C de las diferentes capas de vecinos sucesivas (primeros, segundos, etc) se muestran en la Fig. 4.6 para los átomos de Li e H ubicados a 3 u.a de la superficie respectivamente. El acoplamiento entre los estados Li- $2s$ y C- $2p_z$ ($V_{Li(2s)-C(2p_z)}$) en la posición *on top* con un átomo de la undécima capa de vecinos es cien veces más pequeño que con uno de la primera capa, mostrando un decaimiento lento con la distancia, este comportamiento es similar con el Li en la posición *hollow*. En el caso del H se observa que, el acoplamiento $V_{H(1s)-C(2p_z)}$ entre los estados H- $1s$ y C- $2p_z$ decae mucho más rápidamente con las capas de vecinos (Fig. 4.6).

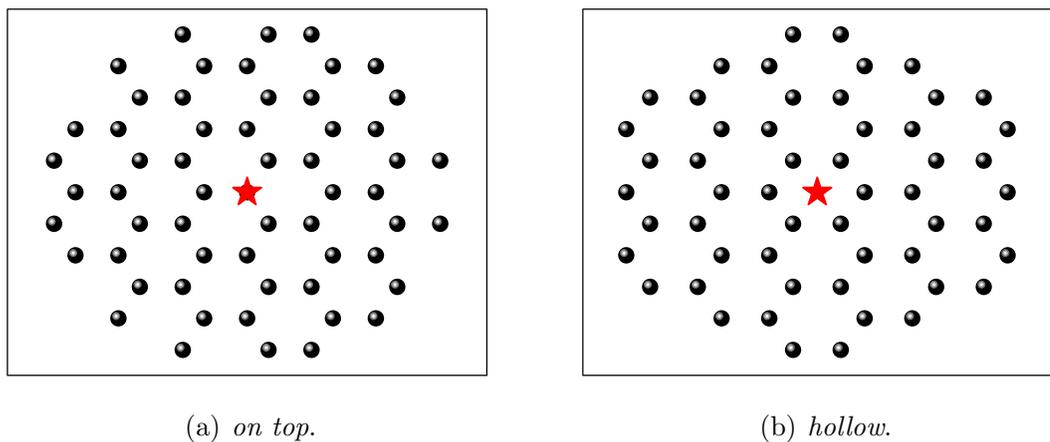


Fig. 4.5: Sitios de adsorción.

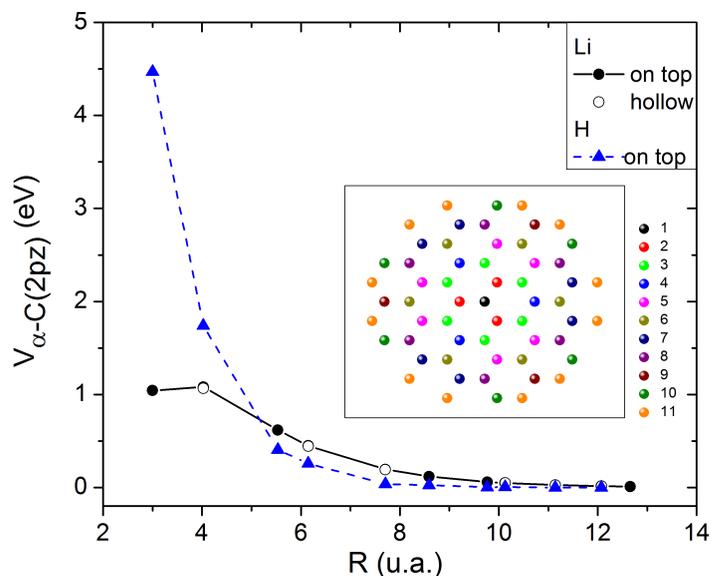


Fig. 4.6: Acoplamiento atómico $V_{\alpha-C(2p_z)}$ en función de la distancia entre el átomo de Li o H ubicado en $z = 3$ u.a. y los átomos de carbono de las sucesivas capas de vecinos mostradas en el inset en el caso *on top*. $\alpha = \text{Li}(2s)$ se corresponde con los círculos y $\alpha = \text{H}(1s)$ con los triángulos.

4.5 Evolución adiabática.

4.5.1 Anchos de Hibridización.

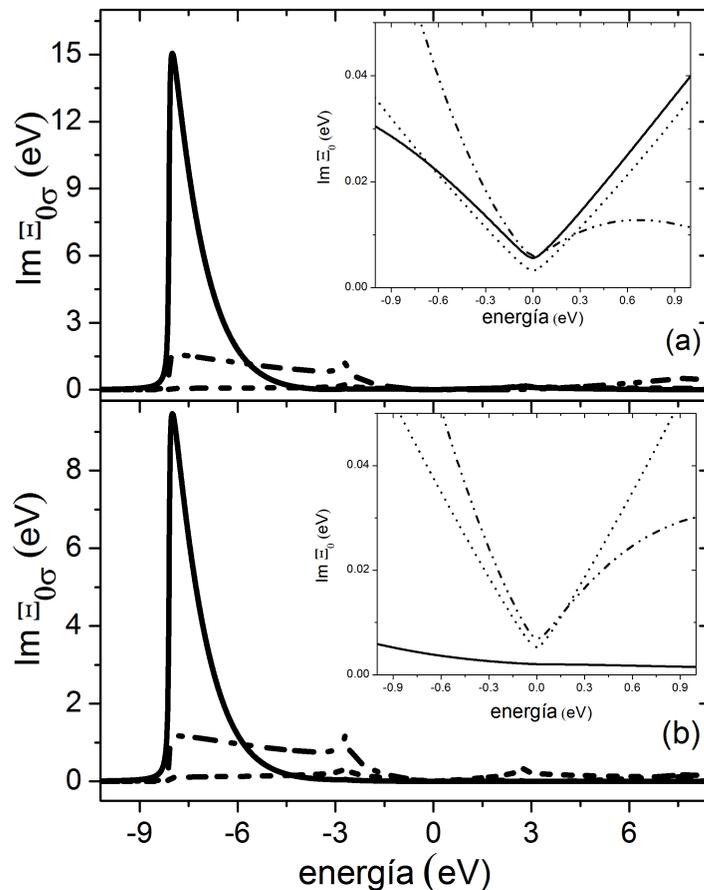


Fig. 4.7: Ancho de hibridización en función de la energía en el caso de Li *on top* de un átomo de C para dos distancias normales: (a) $z = 3$ u.a., (b) $z = 6$ u.a. La línea sólida incluye todos los átomos de la superficie con los cuales hay un acoplamiento efectivo; línea $(-\cdot\cdot)$ corresponde a la interacción con los cuatro átomos de C más cercanos, y la línea $(-)$ a la interacción sólo con el átomo de C debajo del Li. En el inset se muestra los detalles alrededor del nivel de Fermi ($\varepsilon_F = 0$).

Las Figs. 4.7 y 4.8 muestran $\Gamma_a^\sigma(\varepsilon) = \text{Im} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ para el átomo de Li en la posición *on top* y en la posición *hollow* para dos distancias normales z a la superficie, respectivamente. En los dos casos los anchos de hibridización presentan un pronunciado pico en el fondo de la banda de valencia ($\varepsilon \approx \varepsilon_{\vec{k}=0, n=1}$) cuando se incluyen en el cálculo todos los átomos de carbono que

interactúan efectivamente con el Li. Los valores del ancho de hibridización alrededor del nivel de Fermi son muy pequeños, menores que 0.05 eV, en todos los casos. La proporcionalidad de $\Gamma_a^\sigma(\varepsilon)$ con la *LDOS* del grafeno está asegurada en el caso de considerar la interacción con solamente un átomo de C (el que está más cercano en la posición *on top*), o despreciando las interferencias mecanocuánticas entre los diferentes caminos que involucran los diferentes sitios vecinos. Para el Li *on top* a 3 u.a. se puede observar [inset de la Fig. 4.7] una dependencia lineal de $\Gamma_a^\sigma(\varepsilon)$ con la energía solamente muy cerca al nivel de Fermi. Sin embargo, a 6 u.a. esta dependencia lineal con la energía se pierde cuando incluimos todos los átomos de C que efectivamente interactúan. Las diferencias observadas se deben al comportamiento con la distancia del término de acoplamiento mostrado en la Fig 4.6 ya que en el caso del Li a 3 u.a., el acoplamiento con los primeros vecinos es prácticamente el mismo que con el de los segundos vecinos.

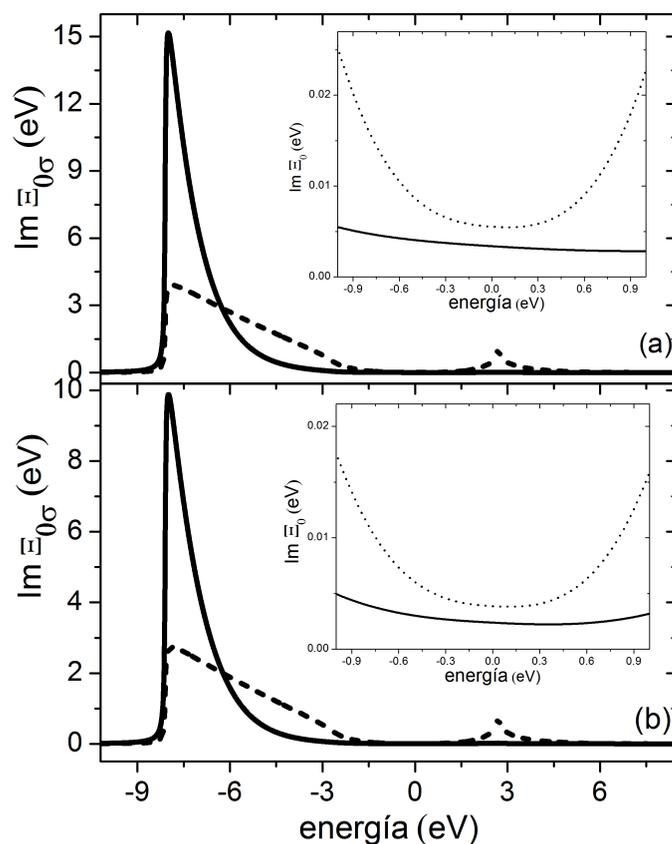


Fig. 4.8: Ancho de hibridización en función de la energía en el caso del Li en la posición *hollow* para dos distancias normales a la superficie: (a) $z = 3$ u.a., (b) $z = 6$ u.a. La línea sólida incluye la interacción con todos los átomos de la superficie que están acoplados, la línea de trazos corresponde a la interacción con los seis átomos más cercanos de C. En el inset los detalles alrededor del nivel de Fermi ($\varepsilon_F = 0$).

En el caso simétrico, cuando el átomo de Li se encuentra en el centro del hexágono, incluir solamente los seis átomos de C más cercanos origina un ancho de hibridización que ajusta con $|\varepsilon|^3$ para energías cercanas a la energía de Fermi [120] [inset de las Figs. 4.8(a) y 4.8(b)]. Esta función es más anómala cuando el acoplamiento efectivo entre el adátomo y la superficie se extiende más allá de los primeros vecinos, como se puede observar en la Fig. 4.8. De las Figs. 4.7 y 4.8 se observa que a $z = 6$ u.a. los anchos de hibridización para los sitios de adsorción *on top* y *hollow* no difieren substancialmente si se consideran todos los vecinos activos. Se encuentra que esto se cumple, en general, para distancias normales mayores que 4 a.u., para las cuales el acoplamiento atómico es una función monótona decreciente con la distancia en ambos casos (ver Fig. 4.6). Este resultado está de acuerdo con la pequeña diferencia en energía que arrojan los cálculos DFT para estas dos configuraciones de adsorción [110, 111, 115].

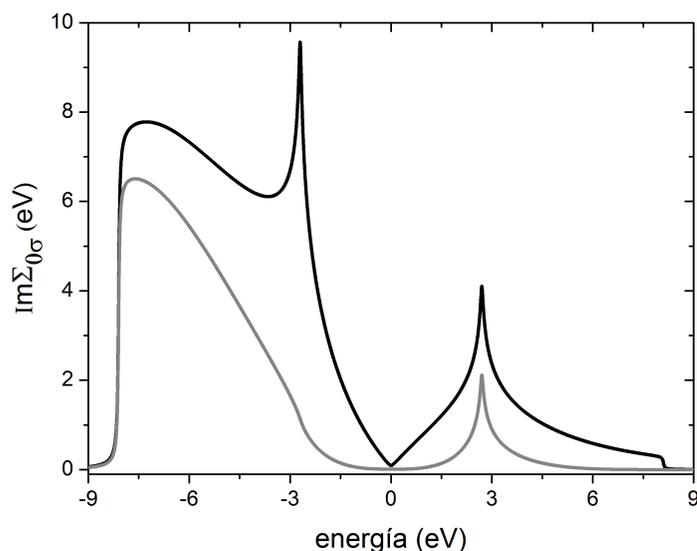


Fig. 4.9: Ancho de hibridización para el H interactuando con la banda π del grafeno en la posición *on top* (línea sólida negra), y en el centro del hexágono (línea sólida gris). El átomo de hidrógeno se encuentra a 3 u.a. de la superficie.

En el caso del hidrógeno como adsorbato, el ancho de hibridización $\text{Im } \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ se muestra en la Fig. 4.9, en la cual se comparan los casos *on top* y *hollow* cuando se incluyen todos los átomos de C vecinos que son capaces de interactuar con el hidrógeno a 3 u.a. del grafeno. En la posición *on top* hay 58 átomos involucrados mientras que en el sitio de adsorción *hollow* hay 54 átomos (ver las Figs. 4.5(a) y 4.5(b)). De la Fig. 4.9 se puede ver que el ancho de hibridización del H en el sitio *hollow* es aproximadamente cero cerca del nivel de Fermi, mientras que en el caso del sitio de adsorción *on top* la función de hibridización se desvanece linealmente cerca del nivel de Fermi reflejando la densidad de estados lineal del grafeno. Curiosamente, las funciones de hibridización son muy diferentes para energías que se encuentran por debajo y por encima del nivel de Fermi.

En las dos posiciones de adsorción la hibridización es más importante para las energías negativas. Podemos decir que las interferencias entre los carbonos vecinos interactuando con el hidrógeno producen un efecto constructivo en la banda de valencia mientras que es destructivo en el caso de la banda de conducción. También se puede observar de la Fig. 4.9 que contrariamente a lo que pasa en el caso del litio, el ancho de hibridización en el caso del átomo de hidrógeno depende fuertemente del sitio de adsorción (ver Figs. 4.7 y 4.8). Hay una hibridización más significativa en el sitio de adsorción *on top* para el caso del H, el cual resulta ser el sitio de adsorción más estable [106, 122, 123].

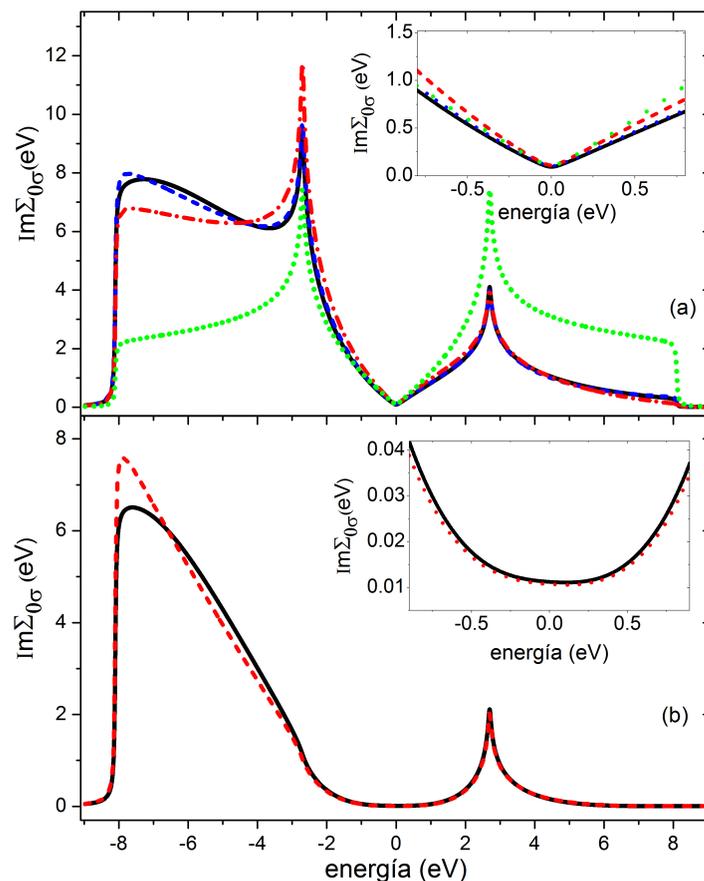


Fig. 4.10: Ancho de hibridización $\text{Im}\Xi_{0\sigma}$ en función de la energía. (a) Hidrógeno en la posición *on top* a 3 u.a. del grafeno, considerando la interacción con 58 átomos (línea sólida), con 19 átomos de C (línea de trazos), con 4 átomos de C (línea de trazo-punto) y con sólo un átomo de C (línea de puntos) (ver Fig. 4.5(a)). (b) Hidrógeno en medio del hexágono a 3 u.a. atómicas del grafeno: la línea sólida corresponde al cálculo considerando la interacción con 54 átomos de C; la línea de trazos con los primeros 6 C vecinos (ver Fig. 4.5(b)). Los insets son una ampliación de los detalles alrededor del nivel de Fermi.

La importancia de considerar los efectos de interferencia en el caso del H puede verse en la Fig. 4.10. En la Fig. 4.10(a) se comparan los anchos de hibridización calculados con el H *on top* a 3 u.a. de la superficie incluyendo la interacción con el átomo de C de abajo, con los primeros cuatro vecinos, con 19 y 58 átomos de C. En esta figura se puede ver que considerar los 19 átomos de C vecinos es suficiente. Por otro lado, la interacción del H con solamente un átomo del grafeno no proporciona una correcta descripción. Es necesario incluir al menos los primeros vecinos para tener en cuenta la marcada asimetría del ancho de hibridización con la energía alrededor del nivel de Fermi y las diferencias de comportamiento por encima y debajo de este nivel. La Fig 4.10(b) corresponde al H en la posición *hollow*, en este caso el hidrógeno interactúa al menos con seis átomos de C. Se observa que la interacción con los primeros vecinos es suficientemente buena para describir satisfactoriamente la dependencia con la energía del ancho de hibridización.

El módulo cuadrado del acoplamiento $V_{\vec{k}n,a}$ que se calcula como:

$$\left| V_{\vec{k}n,a} \right|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j \left[\pm \frac{\xi_{\vec{k}}}{|\xi_{\vec{k}}|} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j^A} V_{\alpha-\beta}(\vec{R}_j^A) + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j^B} V_{\alpha-\beta}(\vec{R}_j^B) \right] \right|^2, \quad (4.9)$$

nos ayuda a entender la dependencia con la energía del ancho de hibridización para el caso del Li e H adsorbidos en grafeno. El mismo se muestra en la Fig. 4.11(a) para el sitio de adsorción *on top* en el caso del Li y en las Figs 4.13(a) y 4.13(b) para el caso del H en los sitios de adsorción *on top* y *hollow*.

En la Fig. 4.11 se comparan los cálculos incluyendo la interacción sólo con el C ubicado debajo del Li, el cálculo incluyendo los cuatro átomos de carbono más cercanos y el que tiene en cuenta a todos los átomos que interactúan efectivamente con el Li. También se incluye en esta figura la estructura de bandas del grafeno dada por la Ec. (4.7). Se observa un pico remarcable del $|V_{\vec{k}n,a}|^2$ alrededor del punto Γ en el caso de la banda de valencia $n = 1$, cuando se incluyen en el cálculo todos los átomos de carbono que pueden interactuar con el Li. Al incluir solamente la interacción con los primeros cuatro vecinos se produce una función más entendiada en $|\vec{k}|$ la cual es aproximadamente cinco veces más pequeña en el punto Γ . En el caso de la banda antiligante $n = 2$ el $|V_{\vec{k}n,a}|^2$ es prácticamente despreciable para todo valor de $|\vec{k}|$. Este resultado se aprecia de mejor manera en la Fig. 4.12 donde se muestran las gráficas de contorno de $|V_{\vec{k}n,a}|^2$ para las dos bandas ($n = 1, 2$). En el caso de la banda $n = 2$ aparecen unos pequeños máximos cerca del punto M (en el camino de Γ a M).

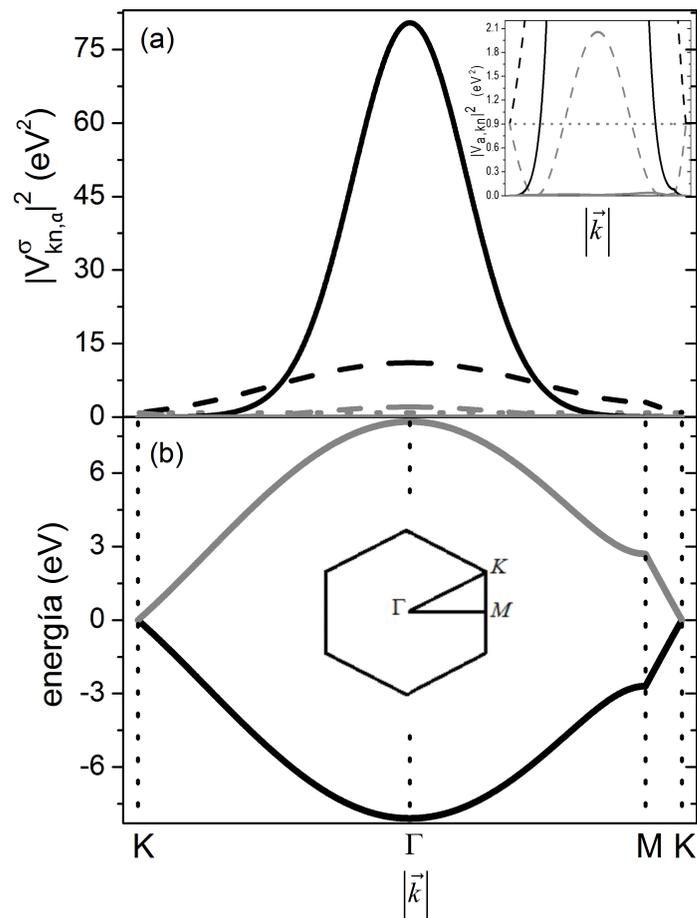


Fig. 4.11: (a) Módulo cuadrado de $V_{\vec{k}n,a}^\sigma$ [Ec. (4.9)] en función de $|\vec{k}|$ para el Li *on top* a $z = 3.6$ u.a. Las líneas negras corresponden a la banda de valencia $n = 1$ y las grises a la banda de conducción $n = 2$. La línea sólida corresponde al cálculo que incluyen todos los átomos de C que pueden interactuar con el Li; la línea de trazos representa el que incluye los cuatro vecinos más cercanos; y la línea de puntos se corresponde con el cálculo sólo con el C debajo del átomo de Li. En el inset: una ampliación para mostrar los resultados de la banda $n = 2$. (b) Bandas de energía $\varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}$ en función de $|\vec{k}|$ [Ec. (4.7)].

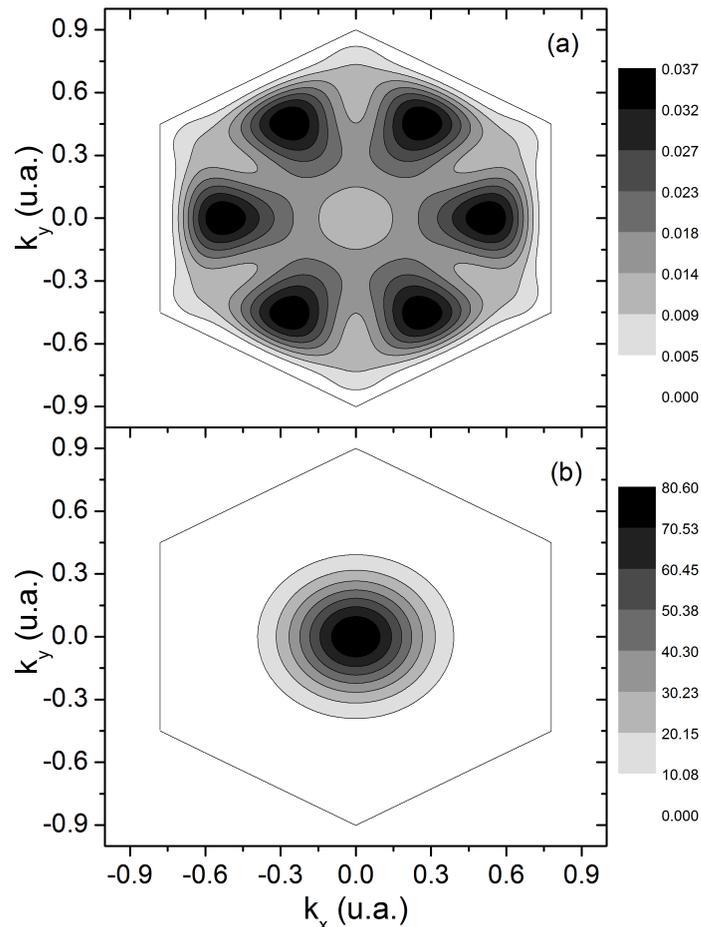


Fig. 4.12: Superficie de contorno de $|V_{\vec{k}n,a}|^2$ en función de la componente \vec{k} , para el Li en la posición *on top* en $z = 3.6$ u.a. La escala de grises se usa para indicar la variación del módulo cuadrado de $V_{\vec{k}n,a}$. (a) Banda de conducción $n = 2$, y (b) banda valencia $n = 1$.

El comportamiento observado de $|V_{\vec{k}n,a}|^2$ con el número de átomos de C involucrados en la interacción con el Li pone en evidencia el comportamiento límite para el caso de tener un número grande de átomos de C interactuando con acoplamiento de aproximadamente la misma magnitud. Asumiendo en la Ec. (4.9) que el $V_{Li(2s)-C(2pz)}(\vec{R}_j^{A,B}) \approx V_a$ y usando la identidad dada por la Ec. (4.4), se obtiene:

$$|V_{\vec{k}n,a}|^2 \equiv \frac{V_a^2}{2} |V\delta(\vec{k}) [\mp 1 + 1]|^2.$$

En este límite se tiene que el $|V_{\vec{k}n,a}|^2$ es cero en el caso de la banda tipo antiligante $n = 2$, mientras que es una función delta en el punto Γ para la banda tipo ligante $n = 1$.

En el caso del H, para valores de \vec{k} cerca del punto $\Gamma(\vec{k} = 0)$, $|V_{\vec{k},a}|^2$ alcanza su máximo valor en la banda ligante al igual que en el caso del Li, sin embargo en este caso el $|V_{\vec{k},a}|^2$ es mucho más extendido. En el caso de la banda antiligante cerca del punto $\Gamma(\vec{k} = 0)$ el $|V_{\vec{k},a}|^2$ presenta un mínimo en el sitio de adsorción *on top* y es cero en el sitio de adsorción *hollow* (ver Fig. 4.13). Podemos observar que prácticamente no hay dependencia con \vec{k} alrededor del punto Γ cuando se incluyen todos los C que efectivamente interactúan con el H. En el caso *on top*, comparando el $|V_{\vec{k},a}|^2$ calculado incluyendo la interacción con solamente un átomo de C con el cálculo que incluye todos, podemos ver que las interferencias entre los átomos de C dan lugar a un efecto constructivo en la banda ligante, mientras que ese efecto es de carácter destructivo en la banda antiligante. La estructura de pico para energías alrededor de ± 2.7 eV ($\vec{k} = M = \frac{2\pi}{3a}(1, 0)$) se mantiene, pero es fuertemente disminuida para energías que se corresponden con la banda superior en la cual los términos de interferencia producen un fuerte efecto destructivo en el cálculo de $|V_{\vec{k},a}|^2$. Las diferencias importantes en la posición *hollow* (Fig. 4.13(b)) son la desaparición de la estructura de pico a -2.7 eV ($\vec{k} = M$) y los valores despreciables de $|V_{\vec{k},a}|^2$ cerca del nivel de Fermi ($\vec{k} = K = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}})$). Todos estos resultados son ejemplos llamativos de interferencias mecanocuánticas relacionadas con la fase de Berry, $\theta(\xi_{\vec{k}}) = \arg(\xi_{\vec{k}})$, inherente a la estructura de bandas del grafeno [94]. Esto puede verse analizando la expansión *LCAO* de $V_{\vec{k},a}$ y teniendo en cuenta que $|\xi_{\vec{k}}| = 0$ para $\vec{k} = K$, $\theta(\xi_{\vec{k}}) = 2\pi/3$ para $\vec{k} = M$ y $\theta(\xi_{\vec{k}}) = \pi$ para $\vec{k} = \Gamma$. Dicha expansión *LCAO* en la posición *on top* y considerando los primeros cuatro vecinos de C, responde a la siguiente expresión:

$$V_{\vec{k},a} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \left[\pm e^{i\theta(\xi_{\vec{k}})} \tilde{V}_{a,C}(\tilde{\mathbf{R}}) + \tilde{V}_{a,C}(\tilde{\mathbf{R}} - \tilde{\delta}_1) \left\{ e^{i\vec{k}\cdot\tilde{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\tilde{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\tilde{\delta}_3} \right\} \right]$$

mientras que en la posición *hollow* y considerando los primeros seis vecinos, la expresión es:

$$V_{\vec{k},a} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \tilde{V}_{a,C}(\tilde{\mathbf{R}} - \tilde{\delta}_1) \times \left\{ \pm e^{i\theta(\xi_{\vec{k}})} \left[e^{-i\vec{k}\cdot\tilde{\delta}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\tilde{\delta}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\tilde{\delta}_3} \right] + \left[e^{i\vec{k}\cdot\tilde{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\tilde{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\tilde{\delta}_3} \right] \right\}.$$

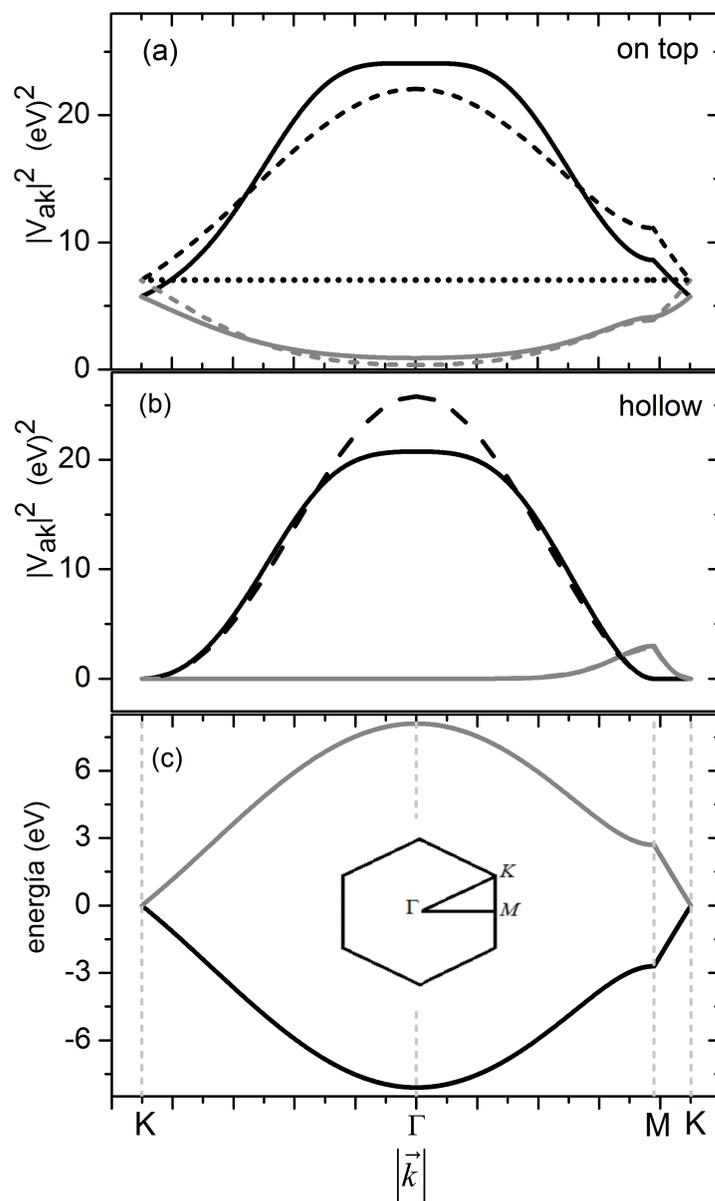


Fig. 4.13: (a) Módulo cuadrado de $V_{\vec{k},a}$ en función de $|\vec{k}|$ para el H en la posición *on top* a $z = 3$ u.a. La correspondencia de las curvas es similar a la de la Fig. 4.11. (b) Igual que en (a) para el hidrógeno colocado en el centro del hexágono. Cálculo incluyendo todos los átomos que son capaces de interactuar con el H (línea sólida); con los seis átomos vecinos (línea de trazos). (c) Bandas de energía del grafeno en función de $|\vec{k}|$.

4.5.2 Densidad local de estados del Li y ocupación de valencia.

Como se estudió en el Capítulo 2, la densidad de estados proyectada en el sitio del adsorbato se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\rho_{a\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{a\sigma}(\varepsilon), \quad (4.10)$$

donde la Función de Green requerida para describir los tres posibles estados de carga del Li (positivo, neutro y negativo) es:

$$G_{a\sigma}(t, t') = i\Theta(t' - t) \langle \{ \hat{c}_{a,\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a,\sigma}(t) \} \rangle, \quad (4.11)$$

y se resuelve usando el Método de Ecuación de Movimiento acorde con el Hamiltoniano de Anderson (Ec. (4.1)). El criterio para cerrar las ecuaciones de movimiento es mantener un segundo orden estricto en el acoplamiento $V_{\vec{k}n,a}$. Siguiendo con el procedimiento desarrollado por Romero y colaboradores en la Ref. [124], se encuentra la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} G_{a\sigma}(\varepsilon) = & \frac{1 - \langle \hat{n}_{a,\bar{\sigma}} \rangle}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) + \frac{U\Xi_{\leftarrow\bar{\sigma}}(\varepsilon)}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_a - U - \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) - \Xi_{1\bar{\sigma}}(\varepsilon)}} \\ & + \frac{\langle \hat{n}_{a,\bar{\sigma}} \rangle}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_a - U - \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) + \frac{U[\Xi_{\leftarrow\bar{\sigma}}(\varepsilon) - \Xi_{1\bar{\sigma}}(\varepsilon)]}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) - \Xi_{1\bar{\sigma}}(\varepsilon)}} \\ & + \frac{UI_{\bar{\sigma}}(\varepsilon)}{[\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_a - \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)][\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_a - U - \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) - \Xi_{1\bar{\sigma}}(\varepsilon)] + U\Xi_{\leftarrow\bar{\sigma}}(\varepsilon)}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

donde $\langle \hat{n}_{a,\sigma} \rangle$ es la ocupación del estado del adsorbato para una dada proyección de espín, $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - i\eta$, con $\eta \rightarrow 0$ y la cantidad $I_{\sigma}(\varepsilon)$ se define como:

$$I_{\sigma}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}n} \tilde{V}_{\vec{k}n,a}^* \frac{\langle \hat{c}_{a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}n,\sigma} \rangle}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}} - \sum_{\vec{k}n} \tilde{V}_{\vec{k}n,a} \frac{\langle \hat{c}_{\vec{k}n,\sigma}^\dagger \hat{c}_{a,\sigma} \rangle}{\tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma} - \varepsilon_A},$$

siendo $\varepsilon_A = 2\varepsilon_a + U$, y las autoenergías están dadas por:

$$\begin{aligned} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) &= \sum_{\vec{k}n} \frac{|\tilde{V}_{\vec{k}n,a}|^2}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}} \\ \Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon) &= \sum_{\vec{k}n} |\tilde{V}_{\vec{k}n,a}|^2 \langle \hat{n}_{\vec{k}n,\sigma} \rangle \left[\frac{1}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}} + \frac{1}{\tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma} - \varepsilon_A} \right] \\ \Xi_{1\sigma}(\varepsilon) &= \sum_{\vec{k}n} |\tilde{V}_{\vec{k}n,a}|^2 \left[\frac{1}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}} + \frac{1}{\tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma} - \varepsilon_A} \right] \end{aligned} \quad (4.13)$$

En la Ecs. (4.13),

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}n,\sigma} \rangle = f_{\leftarrow}(\varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_{\vec{k}n,\sigma} - \varepsilon_F}{k_B T}}}, \quad (4.14)$$

es la distribución de Fermi a temperatura T en el caso de una superficie metálica.

La Función de Green dada en la Ec. (4.12) proporciona una descripción apropiada de la correlación en el estado atómico en el caso de repulsión coulombiana U grande comparada con el ancho de hibridización $\Gamma_a^\sigma(\varepsilon)$ [124]. Y también reproduce correctamente los casos límites $U = 0$, con $N = 1$, U infinito y el caso del átomo aislado $V = 0$. Analicemos el caso límite de U infinito:

$$G^\sigma(\varepsilon) = \frac{1 - n_{\bar{\sigma}} - I_{\bar{\sigma}}(\varepsilon)}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_a - U - \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) - \Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon)}. \quad (4.15)$$

donde $I_\sigma(\varepsilon)$ y $\Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon)$ se reducen a:

$$I_\sigma(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}n} \tilde{V}_{\vec{k}n,a}^* \frac{\langle \hat{c}_{a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}n,\sigma} \rangle}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}}$$

$$\Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}n} |\tilde{V}_{\vec{k}n,a}|^2 \frac{\langle \hat{n}_{\vec{k}n,\sigma} \rangle}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{\vec{k}n,\sigma}}$$

vemos en la Ec. (4.15) que el ancho de la resonancia del nivel cuando el mismo está por debajo del nivel de Fermi ($\langle \hat{n}_{\vec{k}n,\sigma} \rangle = 1$), está dado por,

$$\Gamma_\sigma(\varepsilon_a) = \text{Im}[\Xi_{0\sigma}(\varepsilon_a) + \Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon_a)] = \text{Im} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{a\vec{k}}|^2}{\varepsilon_a - \varepsilon_{\vec{k}} - i\eta}, \quad (4.16)$$

que es el mismo que en el caso $N = 1$. Mientras que si el nivel está por encima del nivel de Fermi ($\langle \hat{n}_{\vec{k}n,\sigma} \rangle = 0$), el ancho resulta,

$$\Gamma_\sigma(\varepsilon_a) = \text{Im}[\Xi_{0\sigma}(\varepsilon_a) + \Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon_a)] = \frac{1}{2} \text{Im} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{a\vec{k}}|^2}{\varepsilon_a - \varepsilon_{\vec{k}} - i\eta}, \quad (4.17)$$

que es la mitad del anterior. Esto pone de manifiesto los efectos de estadística de espín que nos dicen en este caso que la captura para pasar de Li^+ a Li^0 tiene dos posibilidades degeneradas en espín.

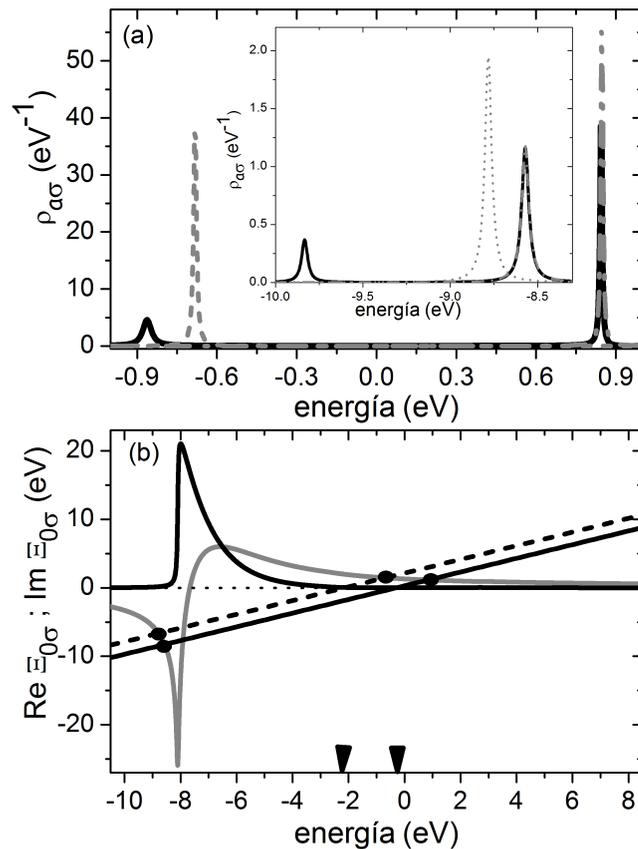


Fig. 4.14: (a) Densidad local de estados del Li en función de la energía para $z = 4$ u.a. en la posición *hollow*: la línea sólida negra corresponde al caso de U finito, y las líneas grises a $U = 0$ considerando el nivel de ionización (línea de trazos) o el de afinidad (línea punto-trazo). Inset: resonancias en el fondo de la banda de valencia. (b) Parte real (línea gris) e imaginaria (línea negra) de $\Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$. Las líneas rectas corresponden a $\varepsilon - \varepsilon_a$ (línea de trazos) y a $\varepsilon - \varepsilon_a - U$ (línea sólida); la posición de la resonancia están indicadas con círculos negros, y las flechas negras indican las energías de ionización y afinidad del Li a esta distancia de la superficie.

Todos los cálculos hechos aquí fueron considerando $T = 0$. La hibridización reducida fuertemente en un amplio rango de energías (ver Figs. 4.7 y 4.8) dá lugar a resonancias muy estrechas en la densidad local de estados $\rho_{a\sigma}(\varepsilon)$ [Ec. (4.10)], como se puede ver en la Fig. 4.14(a) para el caso del Li en la posición *hollow* ($z = 4$ u.a.). El cálculo con $U = 0$ considerando el nivel de ionización o afinidad también se muestra en la figura. Ambos cálculos el de U finito y el de $U = 0$ muestran tendencias similares en la evolución de la ocupación del estado s del adsorbato, sólo hay ligeras diferencias en el caso de la posición de las resonancias. Aparecen resonancias adicionales en el fondo y fuera de la banda de valencia ($\varepsilon \leq -8.4$ eV) [ver inset en la Fig. 4.14(a)] debido a la caída suave hacia cero de $\text{Im} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ y del comportamiento con la

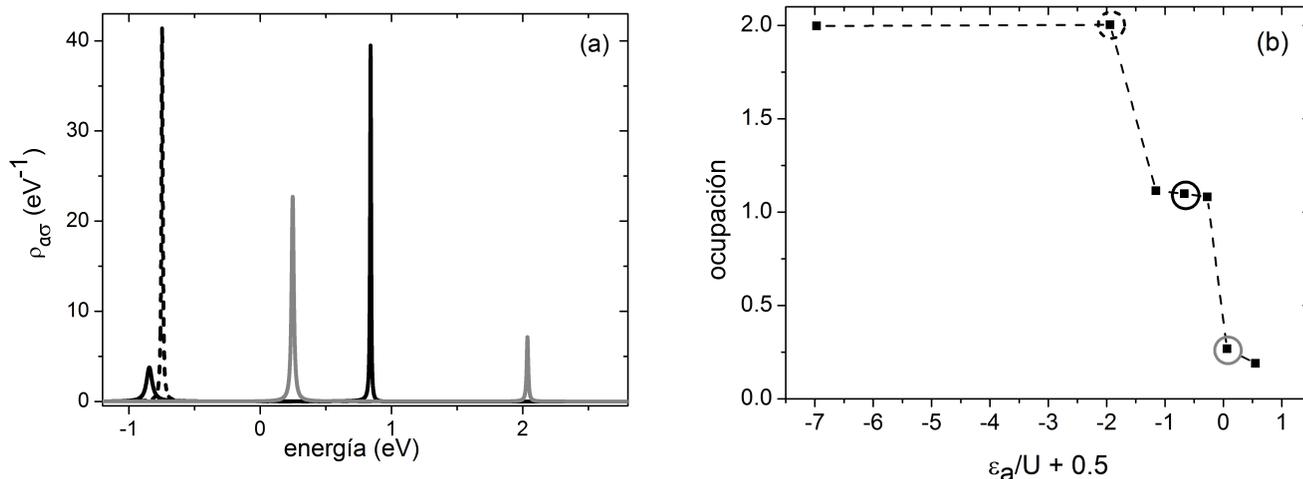


Fig. 4.15: a) Densidad local de estados del Li en la posición *on top* a diferentes distancias: $z = 3.6$ u.a. (línea a trazo negro), 4 u.a. (línea sólida negra), y a 4.4 u.a (línea sólida gris). b) ocupación del Li en función de $\varepsilon_a/U + 0.5$.

energía de $\text{Re } \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ mostrado en la Fig. 4.14(b). En este sentido un entorno no Markoviano está controlando la dinámica del decaimiento de la excitación local en este caso, donde una “difusión cuántica” descrita por un término de retorno pone de manifiesto los detalles de la estructura espectral del entorno [125, 126].

Anderson mostró que cuando ε_a se encuentra por debajo de la energía de Fermi ε_F y la energía del estado de doble ocupación $\varepsilon_a + U$ es más grande que ε_F , se posibilita un estado magnético si U es lo suficientemente grande y/o Γ_a^σ es lo suficientemente pequeño [37]. En el caso del Li interactuando con grafeno el requerimiento de un ancho de hibridización pequeño se cumple como para permitir que se posibilita el estado magnético. La densidad local de estados en función de la distancia en el sitio de adsorción *on top* se muestra en la Fig. 4.15(a). Puede observarse en la Fig. 4.15(b) que existe un momento magnético local para -2.4 u.a. $< \varepsilon_a/U < -0.44$ u.a., que corresponde a 3.6 u.a. $< z < 4.4$ u.a. (ver Fig. 4.15(a)). Mediciones de transporte electrónico hechas en este sistema acoplado muy débilmente deberían mostrar el comportamiento típico de bloqueo Coulombiano.

4.5.3 Densidad local de estados del H y formación de iones negativos.

El proceso más relevante de fluctuación de carga entre H^0 y H^- se logra si $\varepsilon_a \ll \varepsilon_F$, $\varepsilon_a + U > \varepsilon_F$ y $\Gamma/U < 1$, siendo ε_F el nivel de Fermi de la superficie y Γ el ancho de hibridización. En este caso el cambio de la configuración de dos electrones a las configuraciones de uno involucra una estadística de fluctuación de espín, la cual es tratada en la imagen de huecos acorde con la siguiente notación (ver Sección 2.3):

$$\begin{aligned} |\uparrow, \downarrow\rangle &\Rightarrow |0\rangle \text{ ningún hueco.} \\ |\uparrow, 0\rangle; |0, \downarrow\rangle &\Rightarrow |\sigma\rangle \text{ un hueco con "espin" } \sigma. \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta esta notación, el Hamiltoniano que describe al átomo(impureza) puede ser escrito como:

$$\hat{H}_{\text{atómico}} = E_0|0\rangle\langle 0| + E_1(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|), \quad (4.18)$$

en esta ecuación las energías totales E_i están relacionadas a los parámetros ε_a y U de la Ec. (4.1) definiendo el nivel de afinidad de la siguiente manera:

$$E_0 - E_1 = \varepsilon_a + U.$$

La correcta normalización de este subespacio es:

$$|0\rangle\langle 0| + |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| = \hat{1}. \quad (4.19)$$

Los transiciones de uno a dos electrones en el Hamiltoniano de interacción del modelo de Anderson [Ec. (4.1)] pueden ser escritas como:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{a,\uparrow} &\equiv \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\uparrow}^\dagger |0, \downarrow\rangle \langle\uparrow, \downarrow|, \\ \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{a,\downarrow} &\equiv - \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\downarrow}^\dagger |\uparrow, 0\rangle \langle\uparrow, \downarrow|. \end{aligned}$$

Estos términos escritos en la representación de huecos se resumen en la siguiente expresión:

$$\sum_{\vec{k},\sigma} (-1)^{p_\sigma} \tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger |\sigma\rangle \langle 0| \text{ donde } p_\sigma = \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma = \uparrow, \\ 1 & \text{si } \sigma = \downarrow. \end{cases}$$

Finalmente, el Hamiltoniano de Anderson [Ec. (4.1)] cuando sólo se consideran las fluctuaciones de espín en la transición $H^0 \leftrightarrow H^-$ es:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k},\sigma} + E_0 |0\rangle \langle 0| + E_1 \sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle\sigma| + \sum_{\vec{k},\sigma} (-1)^{p_\sigma} \left[\tilde{V}_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^\dagger |\sigma\rangle \langle 0| + \tilde{V}_{\vec{k},a}^* |0\rangle \langle\sigma| \hat{c}_{\vec{k},\sigma} \right].$$

Esta ecuación define nuestro Hamiltoniano básico. Se pueden calcular las probabilidades de las configuraciones atómicas seleccionadas por medio de la siguiente Función de Green avanzada en el caso estático:

$$G^\sigma(t, t') = i\theta(t' - t)\langle\{ |0\rangle\langle\sigma|_{t'}; |\sigma\rangle\langle 0|_t \}\rangle. \quad (4.20)$$

Las probabilidades de que las configuraciones atómicas tengan un electrón (un hueco) n_σ o dos electrones (ningún hueco) n_2 se calculan a partir de la correspondiente densidad espectral $\rho^\sigma(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G^\sigma(\varepsilon)$ como:

$$n_2 = \langle |0\rangle\langle 0| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f_{\leftarrow}(\varepsilon) \rho^\sigma(\varepsilon)$$

$$n_\sigma = \langle |\sigma\rangle\langle \sigma| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (1 - f_{\leftarrow}(\varepsilon)) \rho^\sigma(\varepsilon)$$

donde $f_{\leftarrow}(\varepsilon)$ es la Función de Fermi. Se cumple entonces la siguiente propiedad de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho^\sigma(\varepsilon) = \langle |0\rangle\langle 0| \rangle + \langle |\sigma\rangle\langle \sigma| \rangle.$$

La Función de Green dada en la Ec. (4.20) se calcula usando el método *EOM* cerrado a orden $(V_{\vec{k},a}^\sigma)^2$, lo cual conduce a la siguiente expresión (ver Ref. [127]) ($\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - i\eta$):

$$G^\sigma(\varepsilon) = \frac{1 - n_{\bar{\sigma}} - I_{\bar{\sigma}}(\varepsilon)}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_I - U - \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) - \Xi_{\leftarrow\bar{\sigma}}(\varepsilon)}. \quad (4.21)$$

Las cantidades $I_{\bar{\sigma}}(\varepsilon)$ y $\Xi_{\leftarrow\bar{\sigma}}(\varepsilon)$ introducidas en la ecuación anterior son:

$$I_\sigma(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k},a}^* \frac{\langle |0\rangle\langle \sigma|c_{\vec{k},\sigma} \rangle}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{\vec{k}}}$$

$$\Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} \frac{|\tilde{V}_{\vec{k},a}|^2}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{\vec{k}}} \langle 1 - \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle$$

siendo,

$$\langle |0\rangle \langle \sigma | c_{\vec{k},\sigma} \rangle = \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon) \frac{\tilde{V}_{\vec{k},a}}{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{\vec{k}}} G^{\sigma}(\varepsilon)$$

y $\Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ la autoenergía del sistema no interactuante dada por la Ec. (4.13).

Analizando el proceso de pérdida $H^- \rightarrow H^0$, el nivel de afinidad $\varepsilon_a + U$ debe encontrarse por encima del nivel de Fermi ($\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle = 0$), por lo tanto el ancho del nivel resulta:

$$\Gamma_{\sigma}(\varepsilon_a + U) = \text{Im}[\Xi_{0\sigma}(\varepsilon_a + U) + \Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon_a + U)] = \text{Im} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{a\vec{k}}|^2}{\varepsilon_a + U - \varepsilon_{\vec{k}} - i\eta}, \quad (4.22)$$

mientras que en el proceso de captura $H^0 \rightarrow H^-$, el nivel de afinidad debe encontrarse por debajo del nivel de Fermi ($\langle \hat{n}_{\vec{k},\sigma} \rangle = 1$), esto conduce a:

$$\Gamma_{\sigma}(\varepsilon_a + U) = \text{Im}[\Xi_{0\sigma}(\varepsilon_a + U) + \Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon_a + U)] = \frac{1}{2} \text{Im} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{a\vec{k}}|^2}{\varepsilon_a + U - \varepsilon_{\vec{k}} - i\eta}. \quad (4.23)$$

De esta manera las dos posibilidades de espín debido a la degeneración en energía dá el doble de ancho al proceso de pérdida con respecto al proceso de captura.

La densidad de estados proyectada en el estado atómico se muestra en la Fig. 4.16(a) para el caso del hidrógeno *on top* a una distancia de 2.4 u.a de la superficie. En esta figura se compara la LDOS en los casos en que el hidrógeno interactúa con uno, cuatro y todos los átomos que puede ver. La estructura de resonancias depende de la función de hibridización y de la posición del nivel atómico. Correspondientemente con la Ec. (4.21) las posiciones de las resonancias son soluciones de $\varepsilon - \varepsilon_a - U = \text{Re}[\Xi_{0\sigma}(\varepsilon) + \Xi_{\leftarrow\sigma}(\varepsilon)]$, la cuales se pueden ver en la Fig. 4.16(b). La inclusión de muchos átomos de C en la interacción mueve la resonancia del nivel del átomo a energías por encima del nivel de Fermi, dando de esta forma una doble ocupación notablemente más pequeña que en el caso de considerar la interacción con sólo los primeros C vecinos. La probabilidad de doble ocupación $n_2 = \langle | \uparrow \downarrow \rangle \langle \uparrow \downarrow | \rangle$ en función de la distancia a la superficie se muestra en la Fig. 4.16(c). Las interferencias asociadas a los términos cruzados de la matriz densidad dan lugar a una probabilidad más pequeña de la doble ocupación para distancias cercanas a la superficie, y más grande para distancias $z > 3.5$ u.a. cuando se compara con el cálculo que incluye sólo la interacción con el C más próximo.

En la Fig. 4.17(a) se puede ver que $\text{Re} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ es antisimétrica con respecto a la energía de Fermi en el caso de considerar la interacción con sólo un átomo de C. Esto se debe a que la densidad de estados de la banda π calculada en la aproximación *TB* es simétrica. La marcada pérdida de simetría de $\text{Im} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ causada por las interferencias cuánticas entre los C vecinos

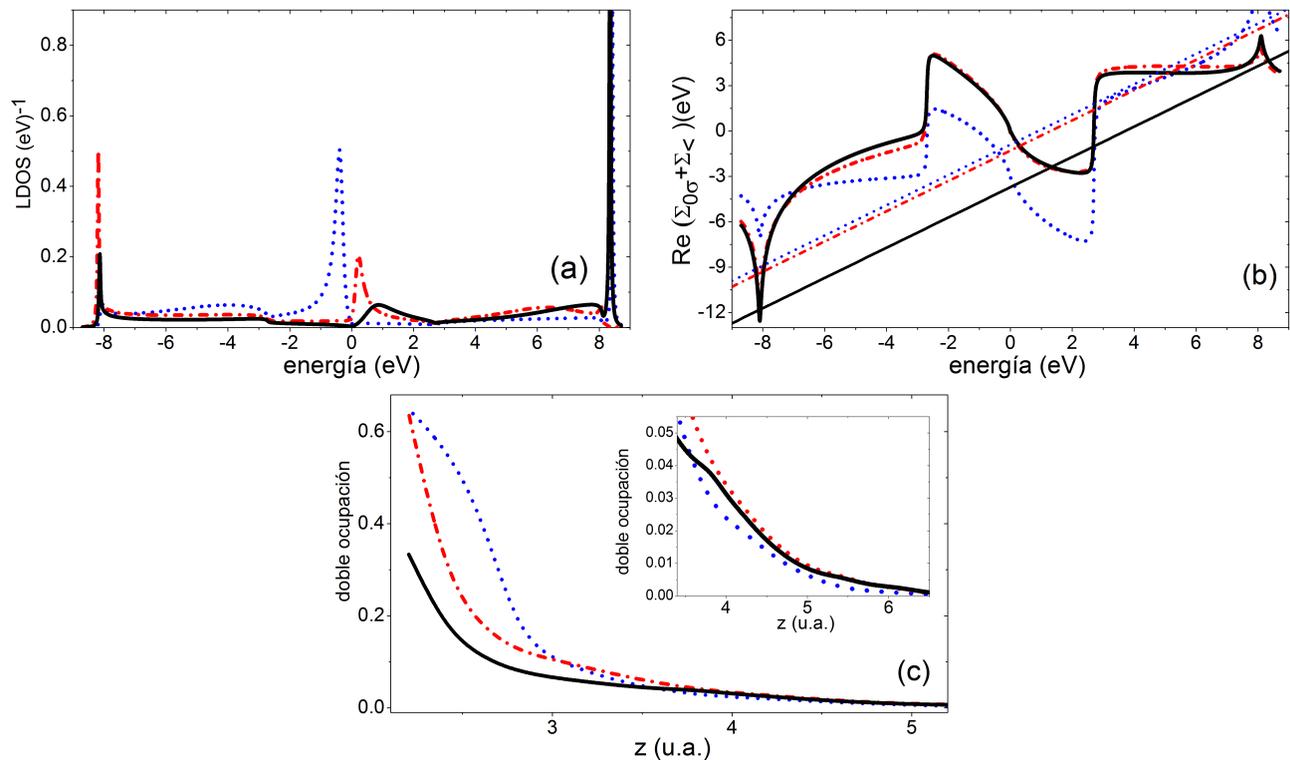


Fig. 4.16: (a) Densidad de estados proyectada en el átomo de hidrógeno en la posición *on top* en función de la energía a una distancia $z = 2.4$ u.a. del grafeno. (b) Dependencia con la energía de la $\text{Re}[\Xi_{0\sigma}(\varepsilon) + \Xi_{<\sigma}(\varepsilon)]$ y sus intersecciones con las líneas rectas $\varepsilon - \varepsilon_a - U$. (c) Probabilidad del estado de carga adiabático n_2 en función de la distancia a la superficie. El inset muestra una ampliación en la region de distancias grandes. La línea sólida corresponde al cálculo incluyendo todos los átomos de C que efectivamente interactúan, la línea trazo-punto corresponde al cálculo que incluye los primeros cuatro vecinos y la línea de trazos al cálculo que incluye solamente al átomo de C de abajo.

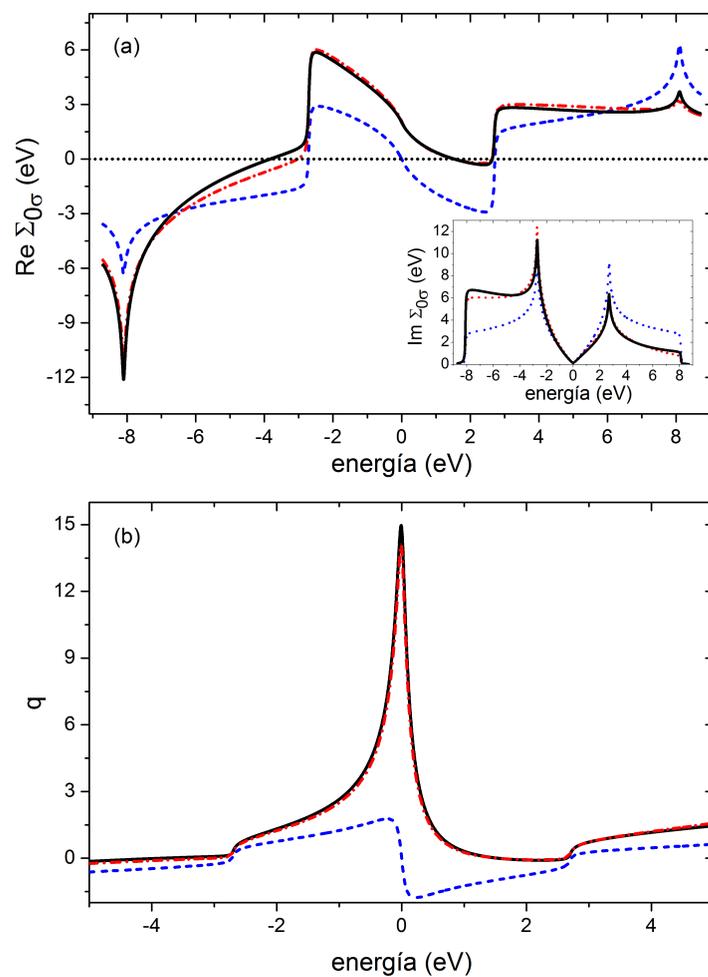


Fig. 4.17: (a) $\text{Re} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ en función de la energía para el átomo de hidrógeno en la posición *on top* a una distancia $z = 2.4$ u.a. del grafeno. En el inset se muestra la $\text{Im} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$. (b) Factor q en función de la energía definido como $q = \text{Re} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) / \text{Im} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$. La línea sólida es el cálculo que incluye todos los átomos de C que efectivamente interactúan; la línea trazo-punto al cálculo que incluye los primeros C vecinos; y la línea de trazos al cálculo que incluye solamente al átomo de C de abajo.

llevan a que $\text{Re} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ sea diferente de cero al nivel de Fermi. La relación entre $\text{Re} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ y $\text{Im} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ puede verse como una predicción *ab-initio* del factor de Fano q [109]. Encontramos que $q = \text{Re} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) / \text{Im} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ depende fuertemente con la energía y es más grande que 1 alrededor del nivel de Fermi en el caso de considerar la interacción no solamente con el C debajo del átomo de hidrógeno, sino también con los primeros vecinos [Fig. 4.17(b)]. Por lo tanto, se puede esperar un factor de Fano sensitivo a los cambios locales en el potencial químico del grafeno causado por dopaje o voltaje de gate [109, 128].

4.6 Evolución dinámica.

4.6.1 Li^+ dispersado por grafeno: Fracción de neutros.

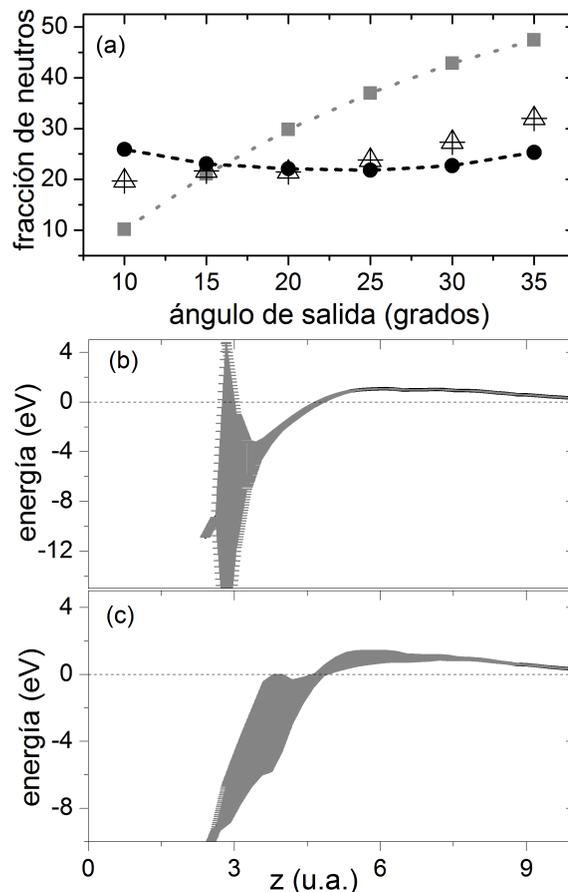


Fig. 4.18: (a) Los círculos llenos representan la fracción de neutros calculada considerando los términos de interferencia C-C, mientras que los cuadrados llenos corresponden a despreciarlos. Los triángulos son los resultados experimentales obtenidos para 2 keV del Li dispersado por una superficie de HOPG (ángulo de dispersión igual a 45°) en la Ref. [25]. (b) Nivel de energía y su ancho mostrado como barra de error en el caso de incluir correctamente las interacciones con todos los átomos de C activos. (c) Igual que en b) pero despreciando los términos de interferencia entre los átomos de C .

En el caso de iones de Li^+ dispersados por una superficie de grafeno tendremos en cuenta sólo la neutralización al estado fundamental, la fracción de neutros se calcula usando el formalismo de Funciones de Green dependiente del tiempo en la aproximación *spinless* descrita en el Capítulo

anterior, lo cual se justifica teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Fig. 4.14. En este cálculo la trayectoria del ión se asume perpendicular a la superficie con un punto de retorno en 3 u.a. para involucrar en el mismo sólo la banda π del grafeno en el proceso de dispersión, lo cual será tanto más válido cuanto más lento se mueva el proyectil. La velocidad de entrada y salida se corresponden con las componente normales de la velocidad consistentes con la geometría del experimento. El ángulo de dispersión en el experimento es igual a 45° , y la energía cinética del proyectil es de 2 keV [25]. Los valores experimentales de la fracción de neutros del Li mostrados en la figura corresponden a la superficie de HOPG cuya estructura cristalina es básicamente un arreglo escalonado de láminas de grafeno paralelas débilmente acopladas. No obstante, a bajas energías el estado de carga del proyectil se define lejos de la superficie por lo que solamente participan los átomos de C de la superficie y el nivel de ionización del Li resuena con la banda π del HOPG (1 lámina de grafeno). La fracción de neutros se muestra en la Fig. 4.18(a) en función del ángulo de salida medido respecto del plano de la superficie. Los iones de Li^+ son parcialmente neutralizados cerca de la superficie debido al corrimiento hacia bajas energías del nivel de ionización. El ancho del nivel se reduce fuertemente a distancias grandes cuando se considera la contribución de todos los átomos de C activos [Fig. 4.18(b)]. Esto suprime la pérdida del electrón lejos de la superficie dando lugar a que la fracción de neutros sea constante o se incremente a bajas velocidades. En la Fig. 4.18(a) también se muestra el cálculo en el cual se desprecian las interferencias entre los átomos de C que interactúan con el proyectil Li^+ . En este caso la fracción de neutros cae a bajas energías debido a que el ensanchamiento del nivel es lo suficientemente grande para permitir un proceso de pérdida del electrón, el cual es más eficiente en la medida en que la velocidad de entrada del ión sea más baja [ver Fig. 4.18(c)]. Por lo tanto la supresión del ancho de hibridización encontrado en el caso del Li interactuando con la banda π del grafeno puede explicar la fracción de neutros casi constante medida para pequeños ángulos de salida en la dispersión de Li^+ por HOPG.

4.6.2 H^+ dispersado por grafeno: Fracción de negativos.

El análisis de los niveles de energía atómicos en función de la distancia átomo-superficie (z) nos permite inferir acerca de la posibilidad de procesos de transferencia de carga resonante. El ancho del nivel de afinidad $\Gamma_A = 2 \text{Im} \Xi_{0\sigma}(\varepsilon_a(z) + U(z))$ se muestra en la Fig. 4.19. Estos resultados corresponden al H *on top* considerando todos los átomos de C que efectivamente interactúan [Fig. 4.19(a)]; los primeros cuatro C vecinos [Fig. 4.19(b)]; y considerando sólo al C de abajo [Fig. 4.19(c)]. La variación del nivel de energía calculada es consistente con el número de átomos de C en cada caso. Se encuentra un corrimiento del nivel de afinidad hacia arriba entre 4 y 2.5 u.a. en el caso en el que el H interactúa con todos los átomos de C que puede ver [Fig. 4.19(a)]. La característica más llamativa en la Fig. 4.19 es la disminución del Γ_A para energías por encima del nivel de Fermi causado por los efectos de interferencias. El régimen de acoplamiento débil, caracterizado por una relación $\Gamma/U < 1$ que valida la aproximación de U

infinito, se logra para distancias ≥ 2 u.a. solamente en el caso de incluir la interacción con más de un átomo de C (ver también la Fig. 4.4).

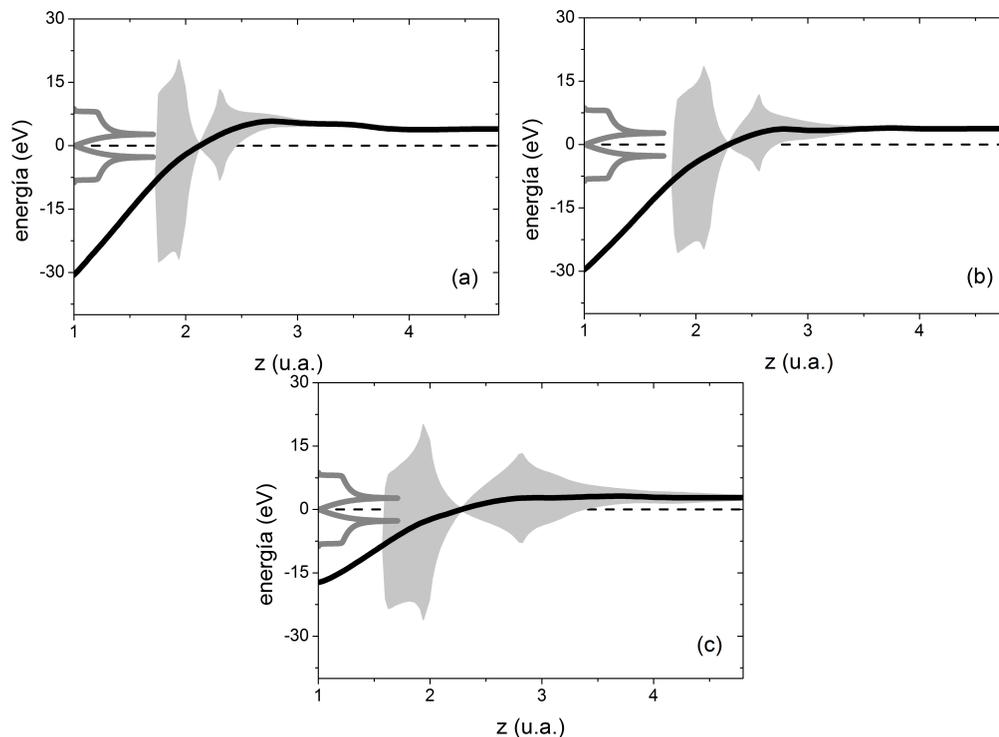


Fig. 4.19: Nivel de afinidad y su ancho (mostrado como barra de error) del hidrógeno en función de la distancia átomo-superficie en la posición *on top*. Considerando (a) todos los átomos de C que efectivamente interactúan; (b) los primeros cuatro C vecinos y (c) sólo el átomo de abajo.

En el proceso de colisión el estado de carga negativo es el más probable cuando el átomo de hidrógeno se encuentra cerca de la superficie debido al corrimiento y ensanchamiento del nivel de afinidad. La posibilidad de perder el electrón cuando el nivel de afinidad se ubica otra vez por encima del nivel de Fermi a lo largo de la trayectoria de salida se reduce drásticamente debido a las interferencias entre los átomos de C vecinos correspondientemente con los resultados mostrados en la Fig. 4.19. Es posible explicar de esta manera la fracción de negativos medida en el caso del H^+ dispersado por HOPG a bajas componentes normales de la velocidad a la superficie [26]. Podemos estimar aproximadamente la ocupación de un átomo colisionando con una superficie a bajas velocidades en el límite semiclásico que desprecia las interferencias cuánticas inherentes a la evolución dinámica (ver Sección 2.4). El objetivo en este caso es tener una idea cualitativa de la incidencia del ensanchamiento del nivel en el proceso de transferencia de carga fuera del equilibrio. En esta aproximación la probabilidad de intercambio de carga por unidad de tiempo esta dada por $2\Gamma_A(z)/\hbar$ y la siguiente Ecuación de Rate determina la dependencia temporal

del estado de ocupación del hueco cuando se tiene en cuenta la fluctuación de espín ($\hbar = 1$ en u.a.) [52]:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle|\sigma\rangle\langle\sigma|\rangle}{dt} &= 2\Gamma_A(z) \left[-\langle|\sigma\rangle\langle\sigma|\rangle(1 - f_{<}^h(\varepsilon_a)) + \langle|0\rangle\langle 0|\rangle f_{<}^h(\varepsilon_a) \right] \\ &= 2\Gamma_A(z) \left[-\langle|\sigma\rangle\langle\sigma|\rangle + [1 - \langle|\sigma\rangle\langle\sigma|\rangle] f_{<}^h(\varepsilon_a) \right], \end{aligned} \quad (4.24)$$

donde, $f_{<}^h(\varepsilon_a) = 1 - f_{<}(\varepsilon_a)$ es la función de Fermi para los huecos evaluada en la energía de afinidad. Considerando la trayectoria atómica $z(t) = z_{rtp} + v_{in(out)}t$, con diferentes velocidades $v_{in(out)}$ en la entrada y salida, se puede escribir:

$$\frac{d\langle|\sigma\rangle\langle\sigma|\rangle}{dz} = 2 \frac{\Gamma_A(z)}{v_{in(out)}} \left[-\langle|\sigma\rangle\langle\sigma|\rangle + [1 - \langle|\sigma\rangle\langle\sigma|\rangle] f_{<}^h(\varepsilon_a) \right]. \quad (4.25)$$

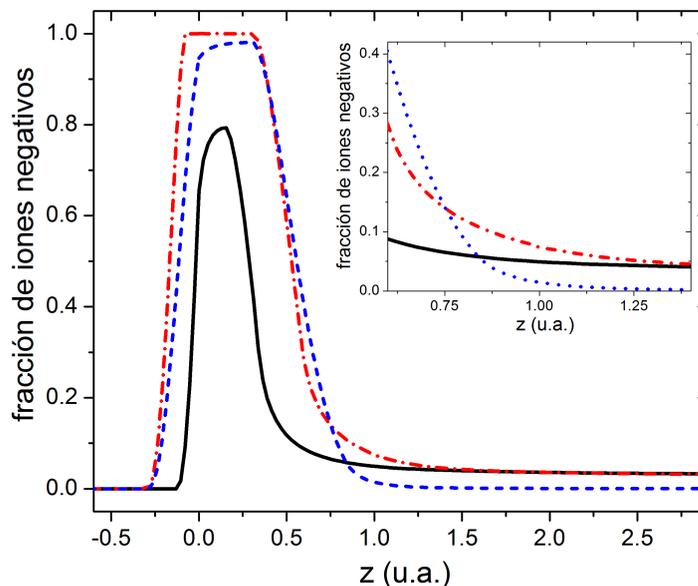


Fig. 4.20: Probabilidad de doble ocupación n_2 en función de la distancia a la superficie obtenida de la Ecuación de Rate [Ec. (4.25)]. Considerando la interacción con el C de abajo, (línea de trazos), el C de abajo y sus primeros vecinos (línea trazo-punto) y todos los átomos de C que el hidrógeno puede ver (línea sólida). El inset corresponde a una ampliación de la trayectoria de salida a distancias grandes.

La Fig. 4.20 muestra la doble ocupación en función de la distancia en el caso de una energía cinética de entrada de $E_k = 2$ keV y $v_{in(out)}$ relacionada con la componente perpendicular de la velocidad para las trayectorias con ángulos $\theta_{in} = 10^0$ y $\theta_{out} = 35^0$ respecto al plano de la

superficie (los valores negativos de z representan la trayectoria de entrada). El movimiento es perpendicular a la superficie en la configuración *on top* con punto de retorno z_{rtp} elegido a 2 u.a. de la superficie. En esta figura se comparan los resultados obtenidos considerando la interacción con uno, cuatro y todos los átomos de C requeridos.

Los procesos de carga y descarga tienen lugar dependiendo de la posición del nivel atómico y su ancho coherentemente con la Ec. (4.25). La interacción con muchos átomos de C determina una posición del nivel de afinidad la cual hace menos favorable la formación de un ión negativo a lo largo de la trayectoria de entrada, pero también hay menos probabilidad de pérdida del electrón en la trayectoria de salida debido al ancho del nivel más pequeño (ver Fig. 4.19). Finalmente, la tasa de disminución de pérdida de electrones en el caso de considerar apropiadamente las interferencias mecanocuánticas entre los átomos de la superficie involucrados en la interacción, produce una fracción de iones negativos más grande. Nótese que en el caso de incluir solamente los primeros cuatro vecinos, hay un incremento de la ocupación atómica a valores cercanos a 1 cerca de la superficie pero, hay una tasa de pérdida considerablemente más pequeña lejos de la superficie en el caso de considerar todos los átomos de C interactuando con el hidrógeno.

4.7 Conclusiones

Se estudió la interacción de átomos de Li e H con grafeno, usando un modelo de Anderson *ab-initio*. De esta manera se tuvo en cuenta las propiedades químicas de los átomos interactuantes y la estructura bidimensional del grafeno. El efecto de las interferencias mecanocuánticas entre los átomos vecinos se analizó variando el número de átomos de C involucrados en la interacción. Encontramos que la interacción del Li con el grafeno involucra muchos átomos del sólido debido a la extensión de los estados atómicos Li- $2s$ y C- $2p_z$, y la estructura compacta de los átomos de C en la superficie. En consecuencia, el ancho de hibridización encontrado es una función que muestra un pico en el fondo de la banda de valencia, decayendo rápidamente a valores despreciables para energías más grandes. En adición, el ensanchamiento del nivel no depende prácticamente del sitio de adsorción, y es posible la formación de un momento magnético local dentro de este régimen de acoplamiento débil. Además, la alta neutralización medida a bajas energías en experimentos de LEIS pueden también ser explicada en base a la supresión del ancho de hibridización alrededor del punto de Dirac.

En el caso del H, a diferencia del Li adsorbido en grafeno, encontramos que la hibridización depende del sitio de adsorción y es en gran medida suprimida para energías que se corresponden con la banda de energía antiligante del grafeno. Encontramos también una marcada asimetría de la función de hibridización alrededor del nivel de Fermi cuando se incluye la cantidad de átomos de C que pueden interactuar efectivamente con el H en el sitio *on top*. Los resultados conducen a una relación $\text{Re } \Xi_{0\sigma}(\varepsilon) / \text{Im } \Xi_{0\sigma}(\varepsilon)$ que depende fuertemente de la energía y es mayor que 1 alrededor del nivel de Fermi, lo cual sugiere un factor de Fano sensitivo a los cambios

locales del potencial químico del grafeno. Tratamos además la fluctuación de carga del H de neutro a negativo dentro de una aproximación de repulsión de Coulomb intra-atómica infinita. El nivel de afinidad y su ancho validan esta aproximación en el caso de incluir la interacción con más de un átomo de C. El ancho del nivel de afinidad se reduce fuertemente debido a las interferencias mecano cuánticas asociada con la estructura de bandas del grafeno. Estos resultados pueden explicar las inesperadas fracciones de iones negativos grandes medidas en la dispersión de protones a bajas energías por HOPG.

Por lo tanto se puede concluir que las características espectrales de átomos interactuando con grafeno, cuyos niveles estén próximos al nivel de Fermi, están determinadas por la simetría y las propiedades químicas de los estados atómicos involucrados y por la presencia del gap de energía en la banda π .

CAPÍTULO 5

Procesos de interferencia y estados excitados en la dispersión de He^+ por HOPG.

5.1 Introducción.

Como se dijo en el Capítulo 1, la interacción inelástica de iones de baja energía con superficies es un proceso muy complejo que depende fuertemente de la estructura electrónica tanto de la superficie como la del ión. Además, es la base de la técnica de caracterización, LEIS, cuya calidad depende del balance de los diferentes mecanismos de neutralización.

Hagamos un repaso de los conceptos vertidos ya en el Capítulo 1. Los mecanismos más relevantes son resonantes, Auger y procesos inducidos por colisión [11]. Los procesos resonantes tienen lugar cuando un electrón es transferido via efecto túnel entre los estados de banda del blanco y los estados ligados del proyectil que tienen la misma energía; sus probabilidad depende fuertemente de la distancia de separación proyectil-superficie y de las energías de enlace de los niveles involucrados. En una transición resonante sólo hay un electrón involucrado; además, la probabilidad de transición por unidad de tiempo, en una aproximación lineal, es proporcional a la densidad de los estados electrónicos de la superficie involucrados, que se supone generalmente grande. Por lo tanto, los procesos resonantes son dominantes siempre que sean posibles [30, 41, 68, 82, 129–132].

En el caso de los procesos Auger, las diversas posibilidades son [13]: *NA*-directa de un ión al estado fundamental por un electrón del metal, con excitación de otro electrón del metal o de un plasmon; *DA*-directa, donde un átomo meta-estable se ha formado primero por un electrón del metal transferido en un proceso resonante a un estado excitado del átomo, el cual luego decae al estado fundamental, con excitación de un electrón del metal o plasmon y finalmente *DA*-indirecta, donde un electrón del metal llena el hueco interno en el estado del átomo excitado, con emisión del electrón del nivel más externo [133–142].

Se ha demostrado por medio de cálculos Hartree-Fock de primeros principios que la neutralización(reionización) inducida por colisión puede ser causada debido al cruce del nivel $\text{He}(1s)$ con estados ocupados(vacíos) de los estados de banda del blanco, como consecuencia de la interacción antibonding del nivel $\text{He}(1s)$ con los estados del core del blanco [143]. La dispersión de He^+ por una superficie de Al proporciona un buen ejemplo de un caso en el cual la neutralización ocurre debido a procesos Auger e inducidos por colisión [51, 65]. Como el nivel de ionización del helio cae por debajo del fondo de la banda de valencia del aluminio, el proceso Auger es el que se esperó que fuera el mecanismo de neutralización más eficiente. Pero se encontró que las distancias de acercamiento átomo-superficie involucradas en la colisión permiten una importante superposición del estado atómico con los estados internos de los átomos de la superficie (distancias alrededor de 2 u.a.) De esta manera el nivel $\text{He}(1s)$ se promueve lo suficiente en energía como para resonar con los estados de banda de la superficie, activando un posible intercambio de carga. Este sistema será objeto de estudio en el siguiente Capítulo.

Un interesante sistema de estudio es el He^+ dispersado por HOPG, donde se ha observado una neutralización prácticamente total [34, 36, 144]. La banda de valencia ancha del HOPG hace posible que ésta resuene con el nivel $\text{He}-1s$, por lo tanto se espera que los procesos resonantes dominen en comparación con los procesos Auger. No se esperan procesos de colisión inducida en este sistema debido a la gran energía de enlace del estado de core del C, ($\text{C}-1s$), y de la naturaleza muy localizada de este estado interno. Se sostenía, a través de evidencias experimentales existentes, que la neutralización resonante a los primeros estados excitados de iones de gases nobles sólo era posible para metales con función trabajo baja, esto dependiendo de la extensión del potencial de ionización de los primeros niveles excitados y de la velocidad del ión [145]. Hay, sin embargo, nueva evidencia experimental que muestra que la neutralización del ión en superficies metálicas limpias con función trabajo grande ocurre a separaciones ión-superficie mucho más pequeñas, con lo cual, los corrimientos del nivel de energía debido a las interacciones de corto alcance entre el ión incidente y los átomos vecinos del metal resultan ser más importantes de lo que hasta en ese momento se pensaba [146, 147]. Resultados muy preliminares [36] muestran que la gran neutralización observada en He^+/HOPG sólo se puede reproducir teóricamente considerando los estados excitados del átomo de He neutro. Estos cálculos se hicieron usando una aproximación de correlación infinita en el Hamiltoniano de Anderson [148] y considerando, dentro de una imagen muy simplificada, la componente del espín del primer electrón del He^+

congelada. De esta manera, un segundo electrón con la misma componente de espín es el responsable de la neutralización al estado excitado ($1s \uparrow 2s \uparrow$), mientras que, un segundo electrón con el espín opuesto es el responsable de la neutralización al estado fundamental ($1s \uparrow 1s \downarrow$). Este cálculo predice una fracción de neutros del 85 % cuando se incluye el estado excitado $\text{He}(1s2s)$ y de 35 % cuando sólo se considera el estado fundamental $\text{He}(1s^2)$, mientras que el valor medido para una energía del ión incidente de 5 keV y a un ángulo de scattering grande (135°) es 95 %.

En el presente Capítulo presentamos un exhaustivo estudio de la neutralización resonante de iones de helio positivos dispersados por una superficie de HOPG. Primero hacemos un análisis de las configuraciones atómicas más probables para incluirlas como posibles canales de neutralización. Luego proyectamos al Hamiltoniano tipo Anderson sobre este espacio de configuraciones. De esta manera, la neutralización del ión se calcula considerando el estado fundamental y los excitados ($1s2s$) y ($1s2p$) como canales probables de transferencia de carga entre el ión y la superficie. La fluctuación de espín involucrada en la neutralización al estado fundamental, $\text{He}^+(1s)$ a $\text{He}(1s^2)$, via los estados de banda de la superficie también se tiene en cuenta en la presente propuesta teórica. El proceso dinámico de colisión se resuelve usando el Método de Ecuaciones de Movimiento de las Funciones de Green dependientes del tiempo ya introducidas en el Capítulo 2.

5.2 Teoría.

El sistema en interacción es descrito por el siguiente Hamiltoniano de Anderson que incluye más de un orbital (m) en el sitio del átomo:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}\sigma} + \hat{H}_{atom} + \sum_{\vec{k}m, \sigma} (V_{\vec{k}m} \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{m\sigma} + h.c.). \quad (5.1)$$

Los cálculos preliminares de la Ref. [36], basados en una aproximación muy simplificada de la correlación entre los canales fundamental y excitados, se mejoran en esta tesis considerando correctamente la posibilidad de incluir muchos estados en el átomo a través del siguiente Hamiltoniano atómico extendido, el cual nos permite hacer una interacción de configuraciones en el proceso de colisión:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{atómico} = & \sum_{m, \sigma} \zeta_m \hat{n}_{m\sigma} + \sum_m U_m \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} J_{mm'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'-\sigma} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} (J_{mm'} - J_{mm'}^x) \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} J_{mm'}^x \hat{c}_{m\sigma}^\dagger c_{m-\sigma} c_{m'-\sigma}^\dagger c_{m'\sigma}. \quad (5.2) \end{aligned}$$

En las Ecs. (5.1) y (5.2) $\hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ y $\hat{c}_{m\sigma}^\dagger$ denotan los operadores de creación de los electrones de banda \vec{k} del sólido y los electrones localizados en el orbital atómico m con espín σ , respectiva-

mente; $\hat{n}_{\vec{k}\sigma}$ ($\hat{n}_{m\sigma}$) es el número de ocupación para los estados de banda(átomo). En la Ec. (5.1), el tercer término es el responsable de la transferencia de carga via un proceso túnel, siendo $V_{\vec{k}m}$ el acoplamiento entre los electrones de banda y los electrones en el orbital atómico. En la Ec. (5.2), U y J son las interacciones intra-atómicas de Coulomb para los orbitales localizados m y J^x es la interacción intra-atómica de intercambio. El último término relacionado con los procesos de spin-flip, re-establece la invarianza bajo rotaciones en el espacio de espín. ζ_m tiene en cuenta la energía cinética y los términos de interacción electrón-núcleo.

El Hamiltoniano dado en la Ec. (5.1) es resuelto proyectándolo sobre el espacio de configuraciones seleccionado de acuerdo a una significativa probabilidad de ocurrencia.

5.2.1 Configuraciones electrónicas del átomo de He que pueden ser probables canales de neutralización en la dispersión de He^+ por HOPG.

- (i) El $\text{He}^+(1s)$ puede ser neutralizado al estado fundamental ($1s^2$), esto conlleva a las siguientes fluctuaciones de carga y espín: $1s \uparrow \leftrightarrow 1s \uparrow 1s \downarrow$ y $1s \downarrow \leftrightarrow 1s \uparrow 1s \downarrow$. Teniendo en cuenta que los niveles de energía de un electrón se calculan como la diferencia entre las energías totales con $N + 1$ y N electrones, en este caso el nivel de energía de un electrón asociado con esta transición es: $\varepsilon_{1s} = E(1s \uparrow 1s \downarrow) - E(1s \uparrow) = E(1s \uparrow 1s \downarrow) - E(1s \downarrow)$, la cual es la energía de un segundo electrón en el orbital $\text{He}(1s)$. Ver Fig. 5.1

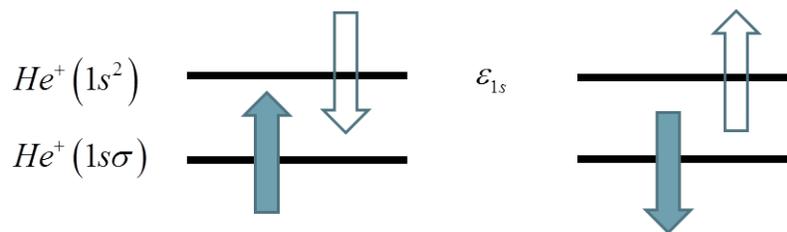
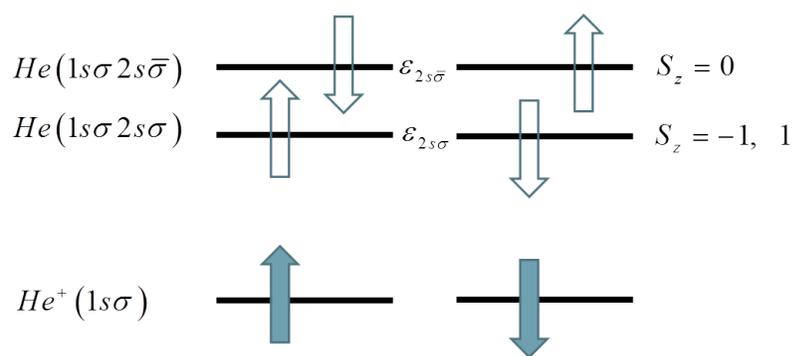
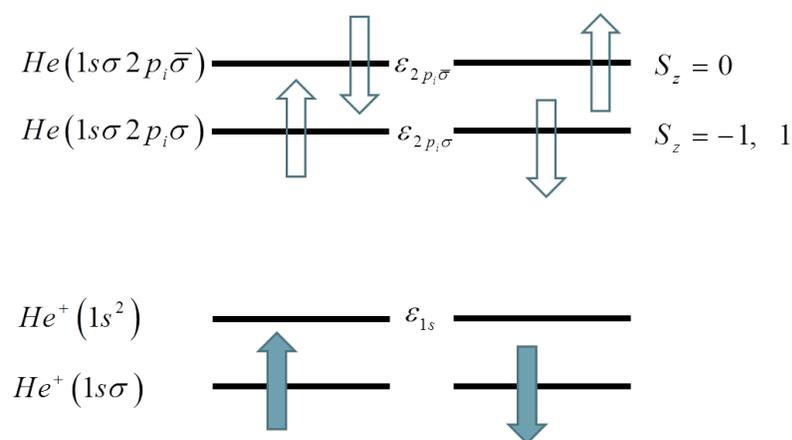


Fig. 5.1: Neutralización al estado fundamental.

- (ii) El $\text{He}^+(1s\sigma)$ puede ser neutralizado al estado excitado ($1s\sigma 2s\sigma$) con componente z del espín total $S_z = 1, -1$ o al estado excitado ($1s\sigma 2s\bar{\sigma}$) con $S_z = 0$, cada uno representando dos posibilidades de energía degeneradas. Las energías asociadas con esta fluctuación de carga y espín están dadas por: $\varepsilon_{2s\sigma} = E(1s\sigma 2s\sigma) - E(1s\sigma)$, $\varepsilon_{2s\bar{\sigma}} = E(1s\sigma 2s\bar{\sigma}) - E(1s\sigma)$, las cuales son las energías de un electrón en el orbital $2s$ en la presencia de un electrón en el $1s$.

Fig. 5.2: Neutralización al estado excitado $1s\sigma 2s\sigma$.

- (iii) El $He^+(1s\sigma)$ puede ser neutralizado al estado excitado $(1s\sigma 2p_i\sigma)$ con una componente z del espín total $S_z = 1, -1$, o al estado excitado $(1s\sigma 2p_i\bar{\sigma})$ con $S_z = 0$, cada una representando dos posibilidades degeneradas ($p_i = p_x, p_y, p_z$). Las energías de un electrón asociadas con estas fluctuaciones de carga y espín están dadas por: $\varepsilon_{2p\sigma} = E(1s\sigma 2p_i\sigma) - E(1s\sigma)$, $\varepsilon_{2p\bar{\sigma}} = E(1s\sigma 2p_i\bar{\sigma}) - E(1s\sigma)$, estas son las energías de un electrón en el orbital $2p_i$ en la presencia de un electrón en el orbital $1s$.

Fig. 5.3: Neutralización al estado excitado $1s\sigma 2p_i\sigma$.

Las energías atómicas y los términos de acoplamiento fueron obtenidos usando el Modelo de Enlace a Pares descrito en el Capítulo 2. Las bases atómicas usadas para los átomos de C y He fueron tomadas de la Ref. [44]. Los orbitales Gaussianos $2s$ y $2p$ usados para el átomo de He [45] aproximan muy bien la energía de los estados excitados 3S , 19.73 eV contra el resultado experimental de 19.82 eV [149], y también la energía del estado excitado 3P , 20.5 eV comparado con el valor experimental de 20.96 eV [149]. El efecto de las interacciones de largo alcance se ha introducido considerando el potencial imagen el cual define el comportamiento para distancias grandes normales (z) a la superficie, el plano imagen para la superficie del HOPG es $z_I = 3.16$ u.a.

En la Fig. 5.4(a), mostramos la variación de los niveles de energía de un electrón en función de la distancia a la superficie asociados con los diferentes canales de neutralización y referidos al nivel de Fermi del HOPG; la densidad local de estados del HOPG [60, 64] también se incluye en la figura. En este caso consideramos la interacción del átomo de He con el átomo de C dispersor y sus primeros vecinos (ver inset en la Fig. 5.4), mientras que en el panel (b) de la Fig. 5.4 se muestra la variación del nivel de energía incluyendo sólo la interacción con el C dispersor. Los niveles de energía han sido corridos rígidamente para tener asintóticamente los valores correctos del átomo de He aislado [149].

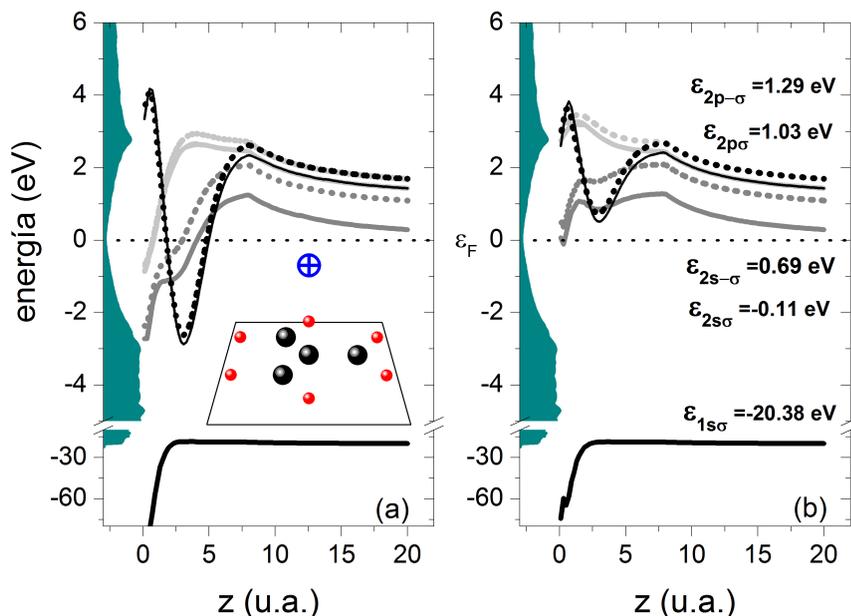


Fig. 5.4: (a) Niveles de energía de un electrón en función de la distancia átomo-superficie considerando la interacción del C de abajo y sus primeros vecinos (ver inset): ϵ_{1s} (línea sólida negra); $\epsilon_{2s\sigma}$ (línea sólida gris oscura); $\epsilon_{2s\bar{\sigma}}$ (línea gris oscura punteada); $\epsilon_{2p_z\sigma}$ (línea sólida negra); $\epsilon_{2p_z\bar{\sigma}}$ (línea negra punteada); $\epsilon_{2p_{x/y}\sigma}$ (línea gris sólida); $\epsilon_{2p_{x/y}\bar{\sigma}}$ (línea gris punteada). (b) Igual que (a) pero considerando la interacción con sólo el C de abajo. En el panel (b) los valores de energía asintóticos se indican con respecto al nivel de Fermi ($\epsilon_F = 0$). La región sombreada corresponde a la *LDOS* del HOPG.

Tras el corrimiento hacia arriba causado por el potencial imagen a distancias grandes, cerca de la superficie el efecto de las interacciones de corto alcance con los átomos de C considerados, es disminuir la energía de los niveles asociados con la neutralización a los estados excitados, localizándolos por debajo del nivel de Fermi. Este hecho hace posible la formación de átomos neutros excitados a distancias cercanas a la superficie cuya probabilidad de supervivencia dependerá principalmente de la velocidad del proyectil. Por otro parte, la pequeña densidad de

estados alrededor del nivel de Fermi del HOPG nos permite inferir una supresión de la pérdida del electrón a bajas velocidades del proyectil. La naturaleza más localizada del estado He-1s hace que el nivel de energía sea prácticamente insensible a la interacción con más átomos de C, como se puede observar de la Fig. 5.4.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Fig. 5.4, las configuraciones electrónicas que tienen una mayor probabilidad de ocurrencia son: $(1s^2)$, $(1s2s)$, $(1s2p_z)$. Los estados excitados despreciados que involucran los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ se espera que tengan probabilidades de ocurrencia comparativamente más pequeñas dadas las mayores energías que presentan los niveles asociados. Por el mismo motivo no se han considerado las configuraciones correspondientes al ión negativo de He ($\text{He}(1s2s2p)$). Tampoco la configuración doblemente ionizada positiva (He^{++}) que resulta de probabilidad despreciable teniendo en cuenta que la energía del nivel de ionización está muy por debajo del nivel de Fermi.

5.2.2 Hamiltoniano modelo y magnitudes físicas de interés.

Definimos la siguiente notación para escribir el Hamiltoniano Ec. (5.1) proyectado sobre el subespacio de configuraciones seleccionado ($\alpha = s, p$):

$$\begin{aligned} He^+(1s) &\rightarrow |1s\sigma\rangle \\ He^+(1s^2) &\rightarrow |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \\ He^*(1s\sigma 2\alpha\sigma) &\rightarrow |1s\sigma 2\alpha\sigma\rangle \\ He^*(1s\sigma 2\alpha\bar{\sigma}) &\rightarrow |1s\sigma 2\alpha\bar{\sigma}\rangle. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Proyectando el Hamiltoniano Ec. (5.2), se tiene:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{atómico}} &= E(1s \uparrow) \sum_{\sigma} |1s\sigma\rangle \langle 1s\sigma| + E(1s \uparrow 1s \downarrow) |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow| \\ &+ \sum_{\sigma, \alpha=s,p} E(1s \uparrow 2\alpha \uparrow) |1s\sigma 2\alpha\sigma\rangle \langle 1s\sigma 2\alpha\sigma| + \sum_{\sigma, \alpha=s,p} E(1s \uparrow 2\alpha \downarrow) |1s\sigma 2\alpha\bar{\sigma}\rangle \langle 1s\sigma 2\alpha\bar{\sigma}|. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Los términos de interacción del modelo de Anderson [Ec. 5.1] en el lenguaje de proyectores se escriben de la siguiente forma:

$$\sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k}m} \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{m\sigma} = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k}1s} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger |1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow| & m = 1s, \quad \sigma = \uparrow \\ - \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}1s} \hat{c}_{\vec{k}\downarrow}^\dagger |1s \uparrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow| & m = 1s, \quad \sigma = \downarrow \\ - \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}2\alpha} \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger |1s\sigma\rangle \langle 1s\sigma 2\alpha\sigma| & m = 2\alpha \\ - \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}2\alpha} \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger |1s\sigma\rangle \langle 1s\sigma 2\alpha\bar{\sigma}| & m = 2\alpha \end{cases} \quad (5.5)$$

De esta forma el Hamiltoniano de interacción escrito usando operadores de proyección resulta:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} = & \sum_{\vec{k}} \left[\tilde{V}_{\vec{k}1s} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger |1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow| + h.c. \right] - \sum_{\vec{k}} \left[\tilde{V}_{\vec{k}1s} \hat{c}_{\vec{k}\downarrow}^\dagger |1s \uparrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow| + h.c. \right] \\ & - \sum_{\vec{k}, \sigma, \alpha=s,p} \left[V_{\vec{k}2\alpha} \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger |1s\sigma\rangle \langle 1s\sigma 2\alpha\sigma| + h.c. \right] - \sum_{\vec{k}, \sigma, \alpha=s,p} \left[V_{\vec{k}2\alpha} \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger |1s\sigma\rangle \langle 1s\sigma 2\alpha\bar{\sigma}| + h.c. \right], \quad (5.6) \end{aligned}$$

donde, $\tilde{V}_{\vec{k}1s} = V_{\vec{k}1s}/\sqrt{N}$ y N tienen en cuenta la degeneración que en este caso es 2 por espín. El Hamiltoniano Ec. (5.6) proporciona la descripción correcta de la interacción entre los estados fundamental y excitados del átomo con los estados de banda de la superficie incluyendo el espín; los primeros dos términos tienen en cuenta la estadística de espín en el estado fundamental del átomo de He. Esto es claramente una mejora a la muy simplificada y no justificada aproximación hecha en la Ref. [36], la cual incluye solamente dos estados: el estado fundamental y un estado excitado, por asimilación a diferentes componentes de espín.

Las cantidades de interés son las probabilidades de ocurrencia de las diferentes configuraciones del átomo de He las cuales se definen como:

- Probabilidad de ionización:

$$n_{He^+} = \sum_{\sigma} \langle |1s\sigma\rangle \langle 1s\sigma| \rangle.$$

- Probabilidad de neutralización al estado fundamental:

$$n_{He^0(1s^2)} = \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow| \rangle.$$

- Probabilidad de neutralización al estado excitado ($1s2\alpha$) con $S_z = 1, -1$:

$$n_{He^0(1s2\alpha,1)} = \sum_{\sigma} \langle |1s\sigma 2\alpha\sigma\rangle \langle 1s\sigma 2\alpha\sigma| \rangle.$$

- Probabilidad de neutralización al estado excitado ($1s2\alpha$) con $S_z = 0$:

$$n_{He^0(1s2\alpha,0)} = \sum_{\sigma} \langle |1s\sigma 2\alpha\bar{\sigma}\rangle \langle 1s\sigma 2\alpha\bar{\sigma}| \rangle.$$

La ocupación promedio en función del tiempo de cada configuración atómica se calcula usando el Método de Ecuación de Movimiento en la representación, en este caso: $d\langle \hat{n} \rangle / dt = -i\langle [\hat{n}, \hat{H}] \rangle$. Teniendo en cuenta la degeneración y la normalización del subespacio seleccionado,

$$n_{He^+(1s)} + n_{He^0(1s^2)} + \sum_{\alpha=s,p} [n_{He^0(1s2\alpha,1)} + n_{He^0(1s2\alpha,0)}] = 1.$$

necesitamos calcular solamente la evolución en el tiempo de las siguientes ocupaciones: $\langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow| \rangle$, $\langle |1s \uparrow 2\alpha \uparrow\rangle \langle 1s \uparrow 2\alpha \uparrow| \rangle$ y $\langle |1s \uparrow 2\alpha \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 2\alpha \downarrow| \rangle$.

Usando el Hamiltoniano Ec. (5.1) junto con las Ecs. (5.4) y (5.6), para el $\hat{H}_{\text{atómico}}$ y para el \hat{H}_{int} , respectivamente, llegamos a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow| \rangle}{dt} &= 4Im \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k}1s}^* \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} | \rangle, \\ \frac{d\langle |1s \uparrow 2\alpha \uparrow\rangle \langle 1s \uparrow 2\alpha \uparrow| \rangle}{dt} &= -2Im \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}2\alpha}^* \langle |1s \uparrow 2\alpha \uparrow\rangle \langle \uparrow 0 | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} | \rangle, \\ \frac{d\langle |1s \uparrow 2\alpha \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 2\alpha \downarrow| \rangle}{dt} &= -2Im \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}2\alpha}^* \langle |1s \uparrow 2\alpha \uparrow\rangle \langle \uparrow 0 | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} | \rangle. \end{aligned}$$

Los términos cruzados $\langle |A\rangle \langle B | \hat{c}_{\vec{k}\sigma} | \rangle$ se obtienen de las Funciones de Green :

$$F_{|A\rangle \langle B|}(\hat{c}_{\vec{k}\sigma}) = i\langle [|A\rangle \langle B(t') |; \hat{c}_{\vec{k}\sigma}(t)] \rangle$$

que a iguales tiempos $t = t'$ se relacionan como sigue;

$$\langle |A\rangle \langle B | \hat{c}_{\vec{k}\sigma} | \rangle = (1/2)iF_{|A\rangle \langle B|}(\hat{c}_{\vec{k}\sigma})_{t=t'}.$$

La Funciones de Green en general se calculan usando el Método de Ecuación de Movimiento de forma equivalente a como se hizo para el caso “*spinless*” en el Capítulo 2, pero al ser un sistema con correlación electrónica, la cadena infinita de ecuaciones de movimiento de las Funciones de Green que surgen se cierra usando un criterio de segundo orden en el término de acoplamiento [148]. En este caso particular, la expresión final es:

$$F_{|A\rangle\langle B|}(\hat{c}_{\vec{k}\sigma})_{t=t'} = -i \int_{t_0}^t d\tau V_{\vec{k}\beta} \left[F_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t) - (2\langle \hat{n}_{\vec{k}\sigma} \rangle - 1) G_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t) \right] e^{i\varepsilon_{\vec{k}}(\tau-t)}. \quad (5.7)$$

La Funciones de Green $F_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t)$ y $G_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t)$ en la Ec. (5.7) están dadas por:

$$\begin{aligned} G_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t) &= i\Theta(t - \tau) \langle |\{ |A\rangle\langle B|(t); |B\rangle\langle A|(\tau) \} | \rangle \\ F_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t) &= i \langle | [|A\rangle\langle B|(t); |B\rangle\langle A|(\tau)] | \rangle, \end{aligned} \quad (5.8)$$

Estas Funciones de Green también se calculan por el Método de *EOM* hasta un segundo orden en el término de acoplamiento como se detalla a continuación.

5.2.3 Evolución en el tiempo de las Funciones de Green que resuelven el problema.

El cálculo de las ecuaciones de movimiento de las Funciones de Green Ec. (5.8) empieza con las expresiones:

$$\begin{aligned} i \frac{dG_{|A\rangle\langle B|}(t, t')}{dt} &= \delta(t - t') \langle |\{ |A\rangle\langle B|(t'); |B\rangle\langle A|(t') \} | \rangle + i\Theta(t' - t) \langle |\{ |A\rangle\langle B|(t'); [|B\rangle\langle A|; \hat{H}]_t \} | \rangle \\ i \frac{dF_{|A\rangle\langle B|}(t, t')}{dt} &= i \langle | [|A\rangle\langle B|(t'); [|B\rangle\langle A|; \hat{H}]_t] | \rangle. \end{aligned}$$

El paso siguiente en el caso particular de la Función de Green $G_{|A\rangle\langle B|}(t, t')$ con $A = 1s \uparrow 1s \downarrow$ y $B = 1s \uparrow$ dá lugar a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} G_{|A\rangle\langle B|}(t, t') &= \varepsilon_{1s} G_{|A\rangle\langle B|}(t, t') + \delta(t - t') \langle | 1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle | 1s \uparrow 1s \downarrow | + | 1s \uparrow \rangle \langle | 1s \uparrow | \rangle \\ &+ \sum_{\vec{k}\sigma} \text{sign}(\sigma) \tilde{V}_{\vec{k}1s}^* G_{|A\rangle\langle B|}(|1s \uparrow\rangle \langle | 1s \bar{\sigma} | \hat{c}_{\vec{k}\sigma} \rangle) - \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k}1s}^* G_{|A\rangle\langle B|}(|1s \uparrow\rangle \langle | 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\downarrow} \rangle) \\ &- \sum_{\vec{k}, \sigma, \alpha=s,p} V_{\vec{k}2\alpha}^* G_{|A\rangle\langle B|}(|1s \uparrow 2\alpha\sigma\rangle \langle | 1s \uparrow 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma} \rangle). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Tenemos que calcular ahora las nuevas funciones de Green que aparecieron en la Ec. (5.9); en este caso la ecuación de movimiento de $G_{|A\rangle\langle B|}(|1s \uparrow 2\alpha\sigma\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^-)$ es:

$$i \frac{d}{dt} G_{|A\rangle\langle B|}(|1s \uparrow 2\alpha\sigma\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^-) = -\delta(t-t') \langle 1s \uparrow 1s \uparrow 2\alpha\sigma | \langle 1s \uparrow 1s \uparrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^- \rangle + (\varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2\alpha\sigma}) G_{|A\rangle\langle B|}(|1s \uparrow 2\alpha\sigma\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^-) - \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}2\alpha}^* G_{|A\rangle\langle B|}(|1s \uparrow\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{K}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^-) \quad (5.10)$$

De las Ecs. (5.9) y (5.10) se puede inferir la siguiente secuencia de transiciones del electrón:

$$|1s \uparrow\rangle \rightarrow V_{\vec{K}2\alpha\sigma} \hat{c}_{\vec{K}\sigma}^- \rightarrow |1s \uparrow 2\alpha\sigma\rangle \rightarrow V_{\vec{k}2\alpha\sigma}^* \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^- \rightarrow |1s \uparrow\rangle$$

comenzando del estado iónico un electrón es destruido en la banda y creado luego en el orbital atómico ($2\alpha\sigma$), entonces un electrón es destruido en este orbital atómico y transferido al estado de banda, volviendo de esta forma de regreso a la configuración iónica.

Se usa un criterio de clausura basado en una aproximación de segundo orden en el acoplamiento y se hace una aproximación de campo medio como sigue:

$$G_{|A\rangle\langle B|}(|1s \uparrow\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{K}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^-) = \langle \hat{c}_{\vec{K}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^- \rangle \delta_{\vec{K}\vec{k}} G_{|A\rangle\langle B|}(t, t'),$$

considerando la transformación de fase:

$$G(F)_{|A\rangle\langle B|}(t, t') = e^{-i \int_{t'}^t [E(|A\rangle) - E(|B\rangle)] d\tau} g(f)_{|A\rangle\langle B|}(t, t'),$$

se llega finalmente a las expresiones:

$$i \frac{d}{dt} g_{|A\rangle\langle B|}(t, t') = \delta(t-t') \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow | + |1s \uparrow\rangle\langle 1s \uparrow | | \rangle + i \sum_{\vec{k}} \left[\tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle\langle 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^- \rangle_t e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{1s} dx} + \sum_{\sigma, \alpha=s,p} V_{\vec{k}2\alpha}^*(t) \langle |1s \uparrow 2\alpha\sigma\rangle\langle 1s \uparrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^- \rangle_t e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} \right] e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-t')} + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ \left[\Xi_{1s}^0(t, \tau) + \Xi_{1s, \uparrow}^>(t, \tau) \right] e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} + \sum_{\sigma, \alpha=s,p} \Xi_{2\alpha, \sigma}^<(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} \right\} g_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t') \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} f_{|A\rangle\langle B|}(t, t') &= i \sum_{\vec{k}} \left[\langle 2\hat{n}_{\vec{k}\uparrow} - 1 \rangle \tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \rangle_{t'} e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{1s} dx} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\sigma, \alpha=s, p} \langle 2\hat{n}_{\vec{k}\sigma} - 1 \rangle V_{\vec{k}2\alpha}^*(t) \langle |1s \uparrow 2\alpha \sigma\rangle \langle 1s \uparrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma} \rangle_{t'} e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} \right] e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-t')} \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ \left[\Xi_{1s}^{0,R}(t, \tau) + \Xi_{1s,\uparrow}^{>,R}(t, \tau) \right] e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} + \sum_{\sigma, \alpha=s, p} \Xi_{2\alpha,\sigma}^{<,R}(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} \right\} f_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t') \\
&\quad + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ \left[\Omega_{1s}^0(t, \tau) + \Omega_{1s,\uparrow}^{>}(t, \tau) \right] e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\sigma, \alpha=s, p} \Omega_{2\alpha,\sigma}^{<}(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} \right\} g_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t'). \quad (5.12)
\end{aligned}$$

Las siguientes autoenergías fueron introducidas en las Ecs. (5.11) y (5.12):

$$\Xi_i^0(t, \tau) = i\Theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}i}^*(t) V_{\vec{k}i}(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} = [\Xi_i^{0,R}(\tau, t)]^* \quad (5.13)$$

$$\Omega_{i,\sigma}^0(t, \tau) = -i \sum_{\vec{k}} \langle 2n_{\vec{k}\sigma} - 1 \rangle V_{\vec{k}i}^*(t) V_{\vec{k}i}(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} \quad (5.14)$$

$$\Xi_{1s\sigma}^{>}(t, \tau) = i\Theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \tilde{V}_{\vec{k}1s}(\tau) \langle 1 - n_{\vec{k}\sigma} \rangle e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} = [\Xi_{1s\sigma}^{>,R}(\tau, t)]^* \quad (5.15)$$

$$\Omega_{1s\sigma}^{>}(t, \tau) = -i \sum_{\vec{k}} \langle 2n_{\vec{k}\sigma} - 1 \rangle \tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \tilde{V}_{\vec{k}1s}(\tau) \times \langle 1 - n_{\vec{k}\sigma} \rangle e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} \quad (5.16)$$

$$\Xi_{i\sigma}^{<}(t, \tau) = i\Theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}i}^*(t) V_{\vec{k}i}(\tau) \langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} = [\Xi_{i\sigma}^{<,R}(\tau, t)]^* \quad (5.17)$$

$$\Omega_{i\sigma}^{<}(t, \tau) = -i \sum_{\vec{k}} \langle 2n_{\vec{k}\sigma} - 1 \rangle V_{\vec{k}i}^*(t) V_{\vec{k}i}(\tau) \langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)}. \quad (5.18)$$

En las Ecs. (5.11) y (5.18) $\langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle$ es la función de Fermi a temperatura T . En el caso de $A = 1s \uparrow 2\alpha\sigma$, y $B = 1s \uparrow$, se tiene:

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} g_{|A\rangle\langle B|}(t, t') &= \delta(t - t') \langle |1s \uparrow 2\alpha\sigma\rangle\langle 1s \uparrow 2\alpha\sigma| + |1s \uparrow\rangle\langle 1s \uparrow| \rangle \\
&+ i \sum_{\vec{k}} \left[-\tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle\langle 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \rangle_{t'} e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{1s} dx} \right. \\
&+ \left. \sum_{\substack{\sigma', \beta = s, p; \\ \beta\alpha' \neq \alpha\sigma}} V_{\vec{k}2\beta}^*(t) \langle |1s \uparrow 2\beta\sigma'\rangle\langle 1s \uparrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma'} \rangle_{t'} e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{2\beta\sigma} dx} \right] e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-t')} \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ \Xi_{2\alpha}^0(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} + \Xi_{1s, \downarrow}^<(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\substack{\sigma', \beta = s, p; \\ \beta\sigma' \neq \alpha\sigma}} \Xi_{2\beta, \sigma'}^<(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} \right\} g_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t') \quad (5.19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} f_{|A\rangle\langle B|}(t, t') &= i \sum_{\vec{k}} \left[-\langle 2n_{\vec{k}\downarrow} - 1 \rangle \tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle\langle 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \rangle_{t'} e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{1s} dx} \right. \\
&+ \left. \sum_{\substack{\sigma', \beta = s, p; \\ \beta\alpha' \neq \alpha\sigma}} \langle 2n_{\vec{k}\sigma'} - 1 \rangle V_{\vec{k}2\beta}^*(t) \langle |1s \uparrow 2\beta\sigma'\rangle\langle 1s \uparrow | \hat{c}_{\vec{k}\sigma'} \rangle_{t'} e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{2\beta\sigma} dx} \right] e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-t')} \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ \Xi_{2\alpha}^{0,R}(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} + \Xi_{1s, \downarrow}^{<R}(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\substack{\sigma', \beta = s, p; \\ \beta\sigma' \neq \alpha\sigma}} \Xi_{2\beta, \sigma'}^{<,R}(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} \right\} f_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t') \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ \Omega_{2\alpha}^0(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} + \Omega_{1s, \downarrow}^<(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\substack{\sigma', \beta = s, p; \\ \beta\sigma' \neq \alpha\sigma}} \Omega_{2\beta, \sigma'}^<(t, \tau) e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{2\alpha\sigma} dx} \right\} g_{|A\rangle\langle B|}(\tau, t'). \quad (5.20)
\end{aligned}$$

5.2.4 Expansión *LCAO* de los estados de banda del sólido: acoplamientos átomo-átomo y matriz densidad del sólido.

La expansión *LCAO* de los estados del sólido $\phi_{\vec{k}}$ nos permite escribir:

$$V_{\vec{k}\beta}(\vec{R}) = \sum_{i, \vec{R}_s} C_{i, \vec{R}_s}^{\vec{k}} \langle \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_s) | \hat{V} | \phi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle, \quad (5.21)$$

lo cual es una superposición de los acoplamientos átomo-átomo, (\vec{R} es la posición del proyectil respecto de los átomos de la superficie) pesados por los coeficientes $C_{i, \vec{R}_s}^{\vec{k}}$ que definen la matriz densidad del sólido:

$$\rho_{i, j, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}}(\varepsilon) = \sum_{i, j, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}} C_{i, \vec{R}_s}^k C_{j, \vec{R}_{s'}}^k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}), \quad (5.22)$$

De esta manera, se tienen en cuenta la naturaleza localizada de los átomos y las características extendidas de la superficie. El ancho de hibridización de Anderson asociado a cada orbital atómico, esta dado por:

$$\Gamma_{\beta}(\varepsilon, \vec{R}) = \pi \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}\beta}(\vec{R})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}),$$

el cual, usando la expansión *LCAO* Ec. (5.21), se reduce a la expresión:

$$\Gamma_{\beta}(\varepsilon, \vec{R}) = \pi \sum_{i \vec{R}_s, j \vec{R}_{s'}} V_{\beta i, \vec{R}_s}^*(\vec{R}) V_{\beta j, \vec{R}_{s'}}(\vec{R}) \rho_{i \vec{R}_s, j \vec{R}_{s'}}(\varepsilon). \quad (5.23)$$

Las autoenergías (Ecs. (5.13) a (5.18)) y los términos tales como: $\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}2\alpha}^* \langle |A\rangle \langle B | \hat{c}_{\vec{k}\sigma} \rangle$ se calculan de forma análoga considerando la expansión *LCAO* de los estados de banda del sólido.

5.3 Resultados y discusión.

El átomo de He se mueve perpendicular a la superficie con velocidad constante $v_{in(out)} = v \sin(\theta_{in(out)})$, a lo largo de la trayectoria descrita por $z_{in(out)} = z_{rtp} + v_{in(out)}|t|$, siendo z_{rtp} la distancia de máximo acercamiento a la superficie, v es la velocidad del ión y $\theta_{in(out)}$ el ángulo de entrada(salida) entre la dirección de la trayectoria y la superficie. Los valores del z_{rtp} se obtienen a partir del potencial de interacción del dímero He-C, se considera $z_{rtp} = 0.24$ u.a.

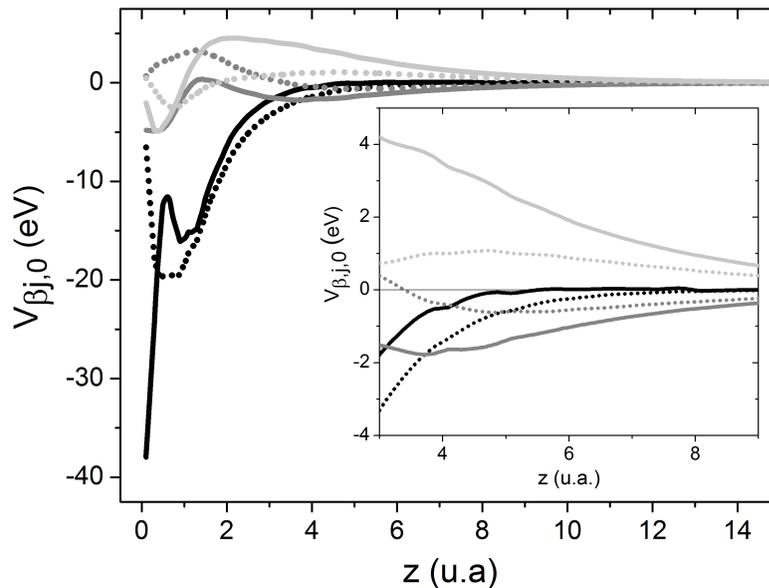


Fig. 5.5: Acoplamiento atómico $V_{\beta j, \vec{R}_s'}$ entre el He y el átomo de C dispersor ubicado en ($\vec{R}_s' = 0$); β indica los orbitales del He: $1s$ (línea negra), $2s$ (línea gris oscura), $2p_z$ (línea gris); j indica los orbitales del C: $2s$ (líneas sólidas), $2p_z$ (líneas punteadas). El inset muestra una ampliación de la región a distancias grandes de la superficie.

para energías de entrada entre 1 y 1.5 keV, y $z_{rtp} = 0.14$ u.a. para energías mayores a 1.5 keV. Se tiene en cuenta la energía cinética pérdida en la dispersión elástica de los iones de He por C, $E_{out} = 0.305E_{in}$, con $E_{in(out)}$ la energía cinética de entrada(salida) del proyectil. El factor de pérdida de energía 0.305 corresponde a la colisión clásica binaria He-C para la geometría experimental (*ángulo de scattering* = 135°). Consideramos $\theta_{in} = 45^\circ$ y $\theta_{out} = 90^\circ$ también acorde a la geometría experimental de la Ref. [36].

Las integrales atómicas $V_{\beta j, \vec{R}_s'}(\vec{R})$ se muestran en la Fig. 5.5 para los orbitales del helio $\beta = 1s, 2s, 2p_z$ y los estados $j = 2s, 2p_z$ del átomo de C dispersor.

Observamos de la Fig. 5.5 que los acoplamientos entre los estados He- $1s$ y los C- $2s$ y C- $2p$ son más fuertes que los correspondientes acoplamientos de los estados del He $2s$ y $2p_z$ a distancias cercanas a la superficie. Para valores de z mayores que 4 u.a. las integrales de acoplamiento que involucran los estados excitados del He son más significativas y muestran un comportamiento más extendido. Encontramos que en el caso del He- $1s$, los acoplamientos con los orbitales del átomo de C más cercano (el átomo central en el inset de la Fig. 5.4) esta prácticamente determinando la expansión *LCAO* de la Ec. (5.21), mientras que para los casos He- $2s$ y He- $2p$, es necesario incluir también los tres átomos de C más cercanos al átomo dispersor.

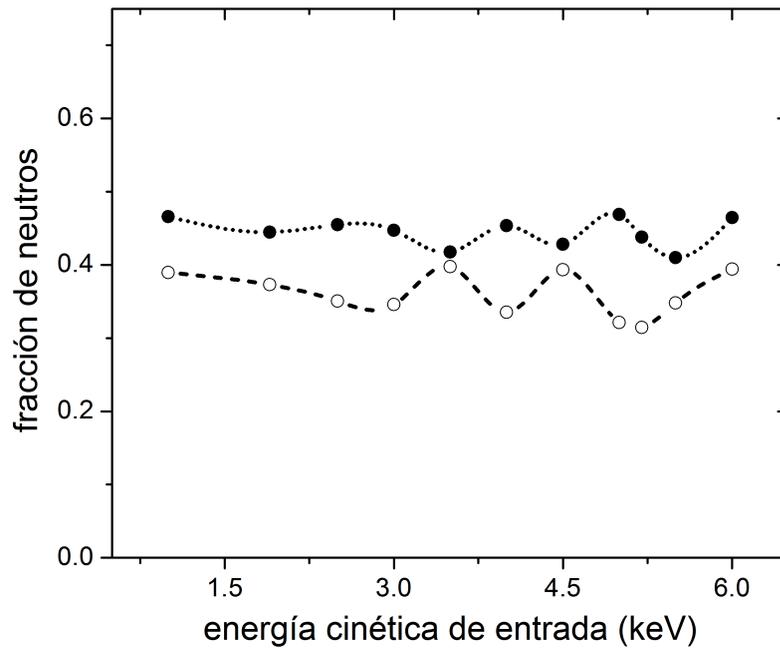


Fig. 5.6: Fracción de neutros en función de la energía de entrada del ión calculada considerando sólo el estado fundamental del He y en la aproximación *spinless*. Incluyendo sólo al C dispersor (círculos vacíos), y los primeros cuatro átomos de C vecinos (círculos llenos).

5.3.1 Estado fundamental del átomo de He como único canal de neutralización.

Aproximación *spinless*.

La aproximación más simple en este caso es ignorar el espín en el Hamiltoniano de Anderson: de esta manera hay un sólo electrón activo sin espín involucrado en la fluctuación de carga $\text{He}^+ \leftrightarrow \text{He}^0$ [67]. En la Fig. 5.6 se muestra la fracción de neutros calculada de esta manera en función de la energía de entrada del ión. En esta figura se comparan los resultados obtenidos considerando la interacción con sólo el C dispersor con los obtenidos considerando además la interacción con los primeros vecinos.

Podemos ver que para energías de entrada $E_{in} > 1$ keV la fracción de neutros predicha por esta aproximación simple del proceso de colisión está entre el 40 y 50% en el caso de considerar la interacción con los cuatro átomos de C más cercanos, mientras que varía entre el 30 y 40% en el caso del He interactuando solamente con el C dispersor. Se observa un ligero comportamiento oscilatorio en ambos casos en este rango de energías. La imagen adiabática basada en el corrimiento y ensanchamiento del nivel nos proporciona un primer intento válido para entender el comportamiento de la fracción de neutros con la energía. El ancho del nivel

calculado como $\Gamma_{1s}(\varepsilon_{1s}, z)$ [Ec. (5.23)] se muestra en la Fig. 5.7. De esta figura podemos ver que incluir los vecinos más cercanos en la expansión *LCAO* [Ec. (5.21)] producen un incremento del ancho del nivel He-1s para distancias cerca de la superficie, así se explica la mayor fracción de neutros en este caso, tal como se observa en la Fig. 5.6.

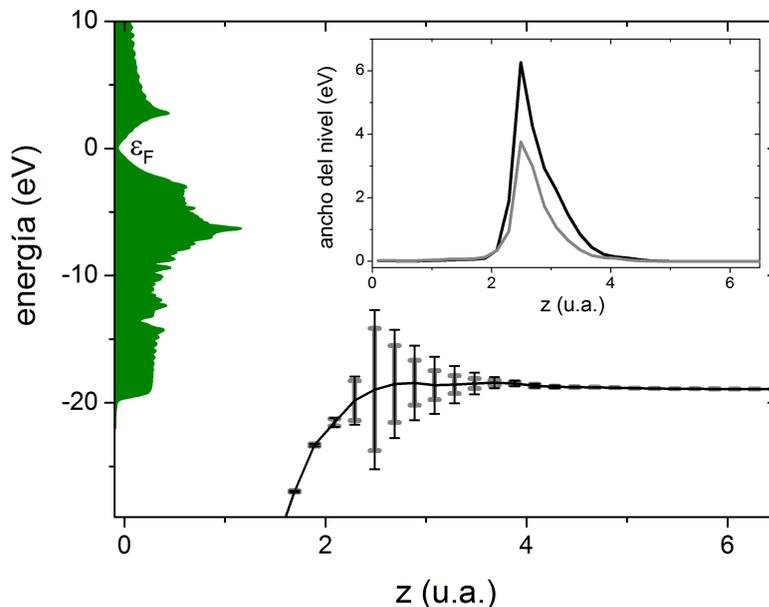


Fig. 5.7: Nivel de ionización (línea sólida) en función de la distancia a la superficie y los anchos calculados por la Ec. (5.23) mostrados como barra de error: incluyendo sólo el C dispensor (barras grises) y los cuatro átomos de C más cercanos (barras negras) en la expansión *LCAO* [Ec. (5.21)]. En el inset se muestran los mismos anchos de nivel en función de la distancia a la superficie.

El comportamiento oscilatorio de la fracción de neutros con la energía(velocidad) del proyectil depende del nivel de energía (Fig. 5.7) y de los acoplamiento atómicos (Fig. 5.5), como puede verse en la Fig. 5.8. Esta figura muestra una comparación de la fracción de neutros calculada en las diferentes situaciones que se detallan a continuación: (i) suponiendo que el nivel de energía se mantiene constante para distancias $z < 3$ u.a. y (ii) suponiendo un punto de retorno constante dado por $z_{rtp} = 1.3$ u.a. con el objetivo de tener una variación más suave de los acoplamientos a lo largo de la trayectoria del ión. Las diferencias son más pronunciadas para energías E_{in} mayores que 4 keV, este resultado nos está diciendo que para estos valores de energía la fracción de neutros se define a distancias menores a 3 u.a. donde los tres cálculos efectivamente difieren. Observamos de la evolución de la fracción de neutros a lo largo de la trayectoria (ver inset de la Fig. 5.8) que no ocurren solamente procesos de captura cerca de la superficie, sino que también están ocurriendo procesos de pérdida debido a los grandes acoplamientos entre el orbital 1s del He y los estados del C que posibilitan la promoción del electrón a estados de banda vacíos.

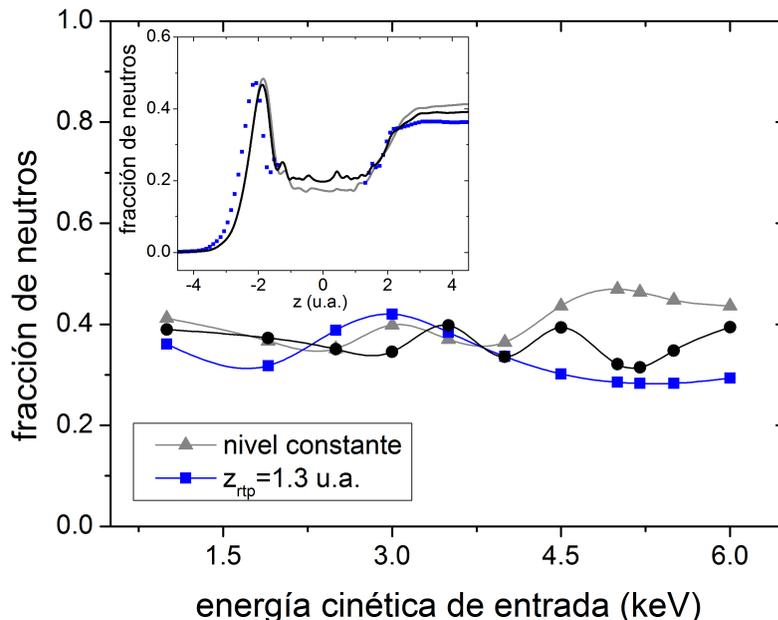


Fig. 5.8: Fracción de neutros en función de la energía de entrada del ión en la aproximación *spinless* considerando sólo la interacción con el átomo de C dispersor: (i) cálculo de la Fig. 5.6 (círculos llenos), (ii) manteniendo constante el nivel de ionización a distancias menores que 3 u.a. (triángulos llenos); y (iii) considerando el punto de retorno igual a $z_{rtp} = 1.3$ u.a. (cuadrados llenos). En el inset se muestra la fracción de neutros en función de la trayectoria del ión ($z < 0$ corresponde a la trayectoria de entrada y $z > 0$ a la de salida) para una energía cinética de entrada de $E_{in} = 1$ keV en los mismos casos: (i) línea sólida negra, (ii) línea sólida gris y (iii) cuadrados.

Incluyendo la estadística de espín.

Una interesante mejora al cálculo *spinless* es considerar la fluctuación de espín, esto equivale a hacer una aproximación de correlación infinita en el Hamiltoniano de Anderson [25, 148, 150–152]. Esto significa, en nuestra propuesta, considerar la transición $\text{He}^+(1s) \leftrightarrow \text{He}^0(1s^2)$ incluyendo las dos posibilidades de espín y despreciando la posibilidad de una configuración de carga doblemente ionizada (He^{++}). En la Fig. 5.9 podemos ver que la fracción de neutros no cambia apreciablemente al incluir los efectos de la estadística de espín a través de las nuevas contribuciones al corrimiento y ensanchamiento del nivel proporcionado por la autoenergía $\Xi_{1s\sigma}^>$ (Ec. (5.15)). No obstante, las diferencias introducidas al considerar la interacción del He con los átomos de C más cercanos son más pronunciadas en este caso.

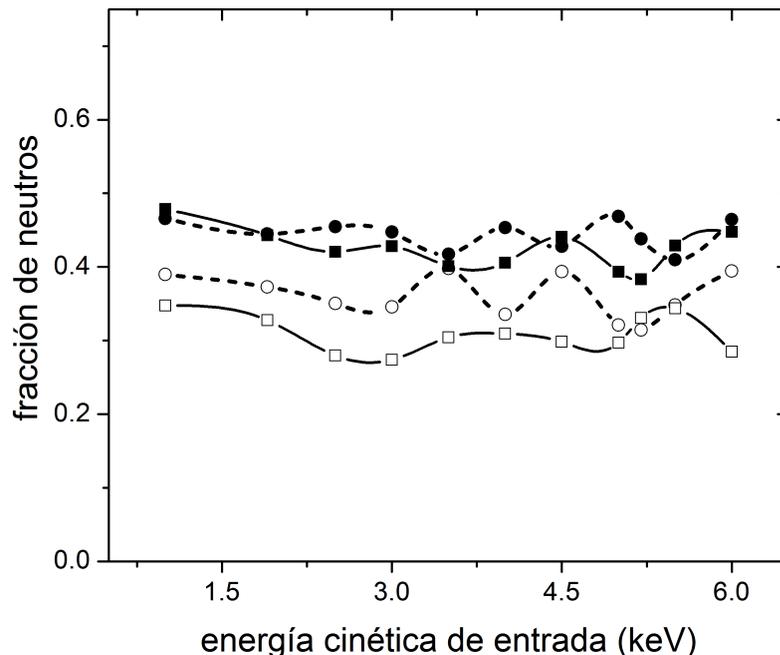


Fig. 5.9: Fracción de neutros en función de la energía de entrada del ión considerando sólo el estado fundamental: los cálculos que incluyen los efectos de la estadística de espín se representan por cuadrados y los cálculos *spinless* con círculos. Los símbolos vacíos corresponden a la interacción con solamente el átomo de C dispersor mientras que los símbolos llenos corresponden al cálculo que incluye la interacción con los cuatro átomos de C más cercanos.

5.3.2 Los estado excitados como posibles canales de neutralización además del fundamental.

Incluyendo las configuraciones excitadas $\text{He}(1s2s)$.

Los resultados que se muestran en la Fig. 5.10(a) fueron obtenidos considerando la configuración excitada $\text{He}(1s2s)$ y la interacción sólo con el átomo de C dispersor, mientras que en la Fig. 5.10(b) se tiene en cuenta también la interacción del átomo de He con los átomos de C más cercanos. Podemos observar una marcada diferencia entre considerar uno y cuatro átomos de C en la interacción He-HOPG. En la Fig. 5.10(a), la contribución del estado fundamental a la neutralización está entre el 40 y 50 %, notándose un incremento del 10 % respecto del caso en el cual se tiene en cuenta al estado fundamental como único canal de neutralización (ver Fig. 5.9). Se observa también en este caso un ligero comportamiento oscilatorio con la energía de entrada. La contribución de la configuración excitada ($1s2s$) a la neutralización del ión varía entre el 35 y 10 %, mostrando un decaimiento con la disminución de la energía. Podemos ver de la Fig. 5.10(a) que este decaimiento con la disminución de la energía depende principalmente de la probabilidad

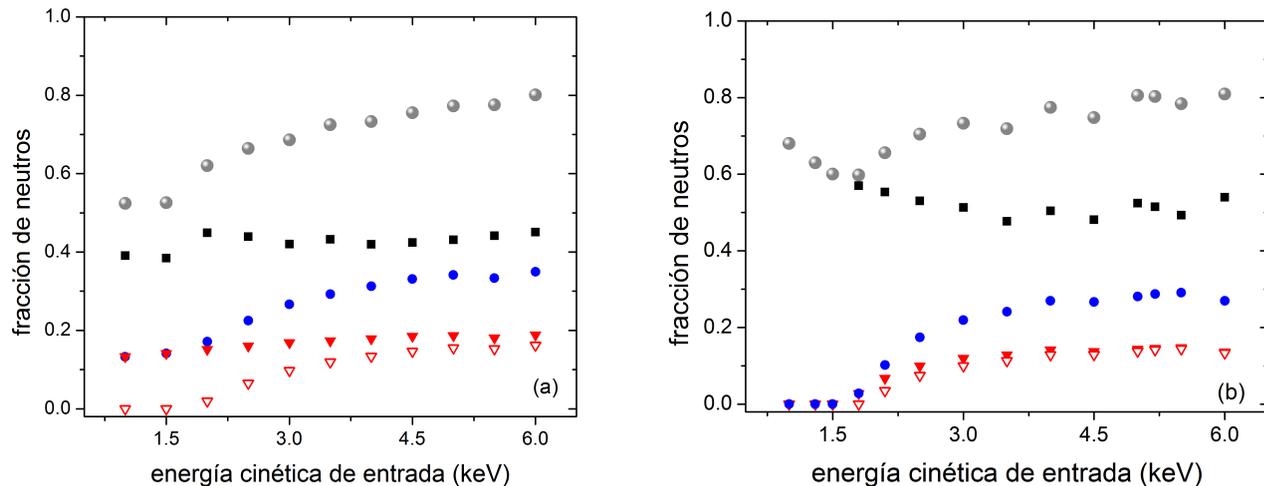


Fig. 5.10: Fracción de neutros en función de la energía de entrada del ión: La contribución ($1s2s$) con $S_z = 1, -1$ se representa con triángulos llenos, la contribución ($1s2s$) con $S_z = 0$ con triángulos vacíos, la contribución ($1s^2$) con cuadrados llenos, la contribución total de los estado excitados con círculos llenos y la fracción de neutros total con esferas grises. (a) Interacción sólo con el C dispensor; (b) Interacción con los cuatro átomos de C más cercanos.

de neutralización a la configuración excitada ($1s2s$) con $S_z = 0$. En consecuencia, la fracción de neutros total, $n_{He^0(1s^2)} + n_{He^0(1s2s,1)} + n_{He^0(1s2s,0)}$, disminuye a medida que disminuye la energía del ión incidente, variando del 80 al 50 % en el rango de energías analizado.

En el caso de considerar la interacción con los átomos de C más cercanos de la superficie [Fig. 5.10(b)], la probabilidad de neutralización al estado fundamental, $n_{He^0(1s\sigma)}$, oscila ligeramente alrededor del 50 % para energías altas y se incrementa a bajas energías ($E_{in} < 3$ keV) llegando a contribuir en un 70 % a 1 keV. La probabilidad total de neutralización a los estados excitados es aproximadamente constante (entre el 20 y 30 %) para energías $E_{in} > 3$ keV, y disminuye a cero para energías por debajo de 1.5 keV. Ambos estados excitados, con $S_z = 0$ y 1, muestran contribuciones con igual dependencia con la energía.

Incluyendo las configuraciones excitadas $He(1s2s)$ y $He(1s2p)$.

Las contribuciones a la neutralización del ión en el caso de incluir además de la configuración $He(1s2s)$ la configuración excitada ($1s2p$) como un posible canal de neutralización se muestran en la Fig. 5.11. En la parte (a) de esta figura los resultados se obtuvieron considerando la interacción con sólo el átomo de C dispensor, mientras que en la parte (b) el cálculo incluye los cuatro átomos de C más cercanos de la superficie.

La contribución del estado fundamental a la neutralización se incrementa cuando se tiene

en cuenta la interacción con los átomos de C más cercanos, no obstante la dependencia con la energía prácticamente no cambia. Éste no es el caso de la contribución de los estados excitados; en el caso de considerar solamente la interacción con el átomo de C dispersor, la neutralización a la configuración excitada ($1s2p$) es despreciable, mientras que la contribución total de la configuración excitada ($1s2s$) es aproximadamente constante con la energía de entrada y es más grande que en el caso de considerar los cuatro átomos de C más cercanos. Podemos observar de la Fig. 5.11 que la contribución del estado fundamental muestra un incremento global comparado con el caso de considerar solamente la configuración excitada ($1s2s$) (ver Fig. 5.10).

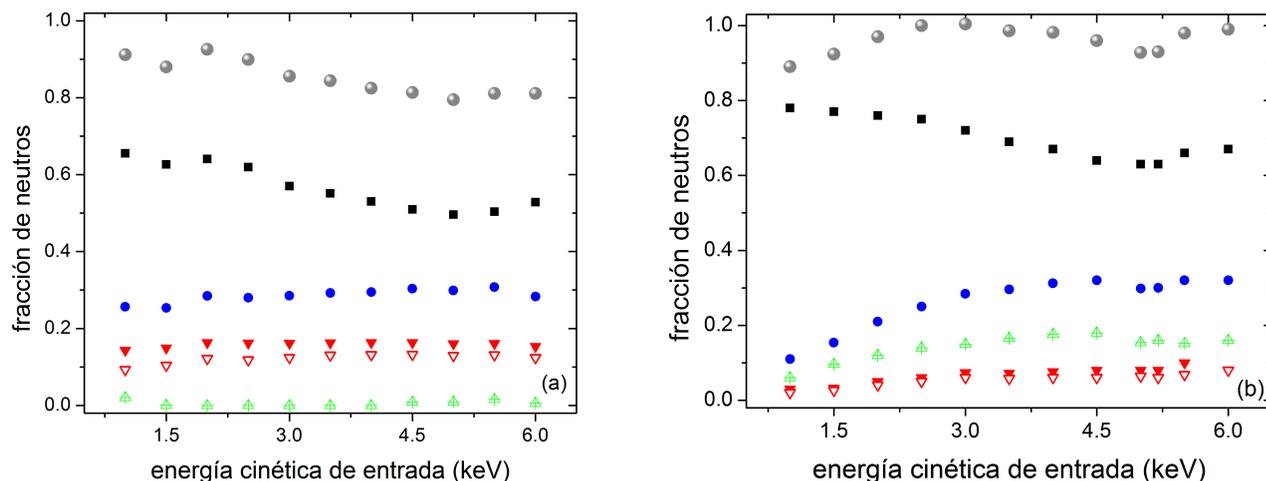


Fig. 5.11: Fracción de neutros en función de la energía de entrada del ión: La contribución ($1s2s$) con $S_z = 1, -1$ se representa con triángulos llenos; la contribución ($1s2s$) con $S_z = 0$ con triángulos vacíos; la contribución total de la configuración ($1s2p$) con triángulos triángulos cruzados, la contribución ($1s^2$) con cuadrados llenos, la contribución total de los estado excitados con círculos llenos y la fracción de neutros total con esferas grises. En (a) se considera la interacción con sólo el átomo de C dispersor; y en (b) se tiene en cuenta los cuatro átomos de C más cercanos.

En la Fig. 5.11(b), podemos ver que la contribución del estado fundamental se encuentra entre el 60 y el 80 %, la contribución de los estados excitados varía del 10 a 35 % y la neutralización total muestra un ligero comportamiento oscilatorio, aproximándose al 100 % para energías entre 2 keV y 4 keV. La fracción de neutros calculada a una energía de entrada de 5 keV es 0.93, valor muy similar al reportado de 0.95 en experimentos de backscattering [36].

Un punto remarcable es que la contribución de los estado excitados a la neutralización decrece a bajas energías; y una neutralización más grande al estado fundamental ocurre cuando se incluyen los estado excitados del espacio de configuraciones seleccionado, como se muestra en la

Fig. 5.12 (aquí los resultados fueron obtenidos teniendo en cuenta los átomos de C más cercanos).

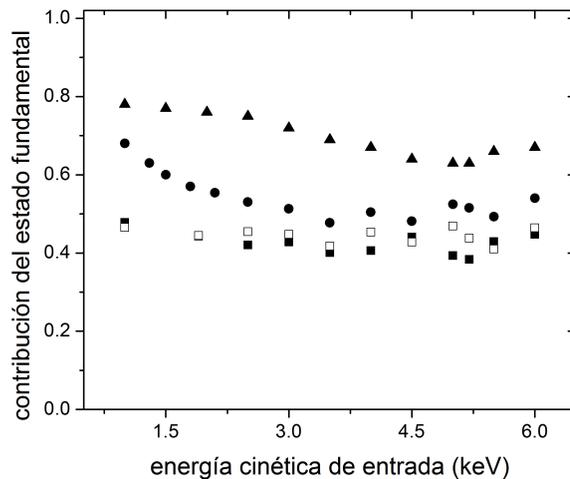


Fig. 5.12: Contribución a la fracción de neutros del estado fundamental en función de la energía de entrada del ión: cálculo *spinless* (cuadrados vacíos), incluyendo los efectos de la estadística de espín (cuadrados llenos), considerando la configuración excitada ($1s2s$) (círculos llenos), considerando las dos configuraciones excitadas la ($1s2s$) y la ($1s2p$) (triángulos llenos).

Podemos explicar los resultados resumidos en la Fig. 5.12 recurriendo a la imagen adiabática basada en el corrimiento y el ensanchamiento del nivel de energía, extraído de la función de hibridización. En el caso *spinless*, esta función de hibridización es simplemente:

$$\Sigma_{1s}^0(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{|\tilde{V}_{\vec{k}1s}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}} - i\eta};$$

teniendo en cuenta las contribuciones de la estadística de espín y de los estados excitados, podemos definir la siguiente función de hibridización extendida (transformando Fourier la Ec. (5.11)):

$$\Sigma_{1s\sigma}(\varepsilon) = \Sigma_{1s}^0(\varepsilon) + \sum_{\vec{k}} \frac{|\tilde{V}_{\vec{k}1s}|^2 \langle 1 - n_{\vec{k}\sigma} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}} - i\eta} + \sum_{\vec{k}, \sigma', \alpha=s,p} \frac{|V_{\vec{k}2\alpha}|^2 \langle n_{\vec{k}\sigma'} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{2\alpha\sigma'} - \varepsilon_{1s} - i\eta}. \quad (5.24)$$

De una forma aproximada, la parte real de la Ec. (5.24) puede identificarse como el corrimiento del nivel de energía y la parte imaginaria como su ensanchamiento. En la Fig. 5.13, se muestran las magnitudes $\text{Re} \Sigma_{1s\sigma}(\varepsilon)$ y $\text{Im} \Sigma_{1s\sigma}(\varepsilon)$ evaluadas en $\varepsilon = \varepsilon_{1s}$ en función de la distancia a la superficie.

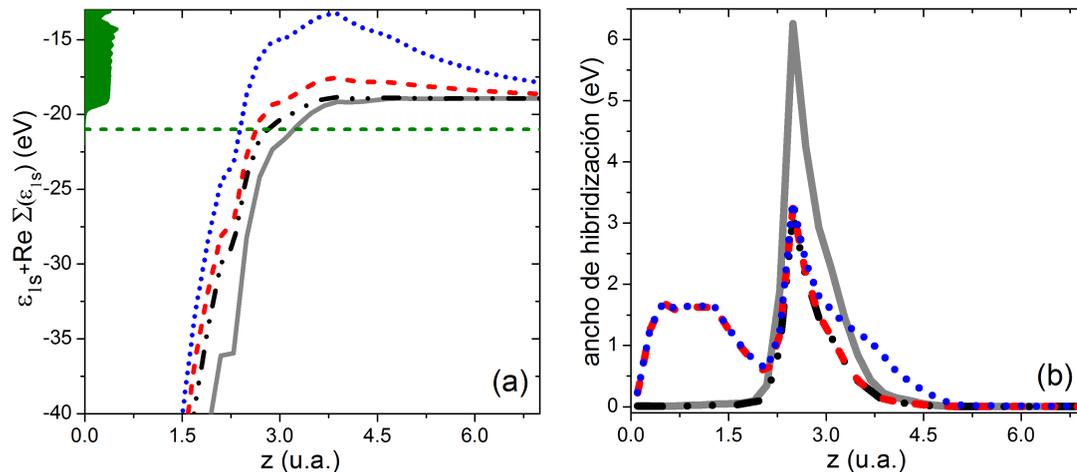


Fig. 5.13: (a) $\varepsilon_{1s} + \text{Re} \Sigma_{1s\sigma}(\varepsilon)$ evaluado en $\varepsilon = \varepsilon_{1s}$ en función de la distancia a la superficie (se incluyen los cuatro átomos de C más cercanos): sólo la autoenergía no interactuante (línea sólida gris), la autoenergía que incluye los efectos de la estadística de espín (línea trazo-punto-punto), incluyendo la contribución a $\Sigma_{1s\sigma}(\varepsilon)$ del estado excitado ($1s2s$) (línea de trazo) y la contribución del estado excitado ($1s2p$) (línea de puntos). La línea de trazos horizontal indica el fondo de la banda de valencia. (b) $\text{Im} \Sigma_{1s\sigma}(\varepsilon)$ usando los mismos símbolos en los diferentes casos.

En acuerdo con los anchos del nivel de ionización presentados en la Fig. 5.13(b), el cálculo *spinless* y el que incluye la estadística de espín no difieren en gran medida, siendo menor la neutralización esperada en el segundo caso debido al ancho de hibridización más pequeño. Cuando incluimos la configuración excitada ($1s2s$), se espera un incremento de la neutralización a bajas energías de entrada debido al pronunciado corrimiento hacia arriba del nivel de energía para distancias grandes producido por la interacción entre el estado excitado y la superficie (tercer término de la Ec. (5.24) con $\alpha = s$). El incluir la configuración excitada ($1s2p$) conduce a un corrimiento más pronunciado hacia arriba del nivel de ionización y una mayor hibridización con los estados de banda a distancias entre 3 y 5 u.a. Se espera una gran probabilidad de neutralización en este último caso en todo el rango de energías analizado. De esta manera, se pueden entender los correspondientes resultados mostrados en la Fig. 5.12.

Análogamente, se puede explicar el comportamiento de la contribución a la fracción de neutros de los estados excitados, mostrados en las Figs. 5.10 y 5.11, teniendo en cuenta sus correspondientes autoenergías dadas por:

$$\Sigma_{2\alpha\sigma}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}2\alpha\sigma}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}} - i\eta} + \sum_{\vec{k}} \frac{|\tilde{V}_{\vec{k}1s}|^2 \langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2\alpha\sigma} - i\eta} + \sum_{\vec{k}, (\beta\sigma') \neq (\alpha\sigma)} \frac{|V_{\vec{k}2\alpha}|^2 \langle n_{\vec{k}\sigma'} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{2\beta\sigma'} - \varepsilon_{2\alpha\sigma} - i\eta}. \quad (5.25)$$

Vamos a analizar la contribución de la configuración $(1s2s)$ con $S_z = 1, -1$. Las magnitudes $\text{Re} \Sigma_{2s\sigma}(\varepsilon_{2s\sigma})$ e $\text{Im} \Sigma_{2s\sigma}(\varepsilon_{2s\sigma})$ se muestran en la Fig. 5.14 en el caso de considerar solamente al átomo de C dispersor (panel (a)), y también incluyendo los vecinos más cercanos (panel (b)).

En el caso de considerar un sólo átomo de C, el corrimiento del nivel de energía por debajo del nivel Fermi debido a los efectos de correlación explican la significativa ocupación de la configuración excitada (ver Fig. 5.10(a)). En este caso, el ancho de hibridización está provisto por la parte imaginaria de los dos primeros términos de la Ec. (5.25), por consiguiente es equivalente incluir o no la configuración excitada $(1s2p)$. El corrimiento más pronunciado hacia mayores energías del nivel $\varepsilon_{2s\sigma}$ cuando se incluye la configuración excitada $(1s2p)$ posibilita una mayor probabilidad de pérdida del electrón, y por lo tanto una contribución más pequeña del estado excitado $(1s2s)$ a la fracción de neutros, como puede verse de la Fig. 5.11(a) comparada con la Fig. 5.10(a).

En el caso de considerar los cuatro átomos de C, las diferentes contribuciones de la configuración $(1s2s)$ observadas considerando (Fig. 5.11(b)) y no considerando (Fig. 5.10(b)) la presencia del estado excitado $(1s2p)$, responde muy bien a la imagen adiabática del ancho y del corrimiento del nivel mostrados en la Fig. 5.14(b). Un mayor corrimiento hacia arriba está asociado con una menor contribución a la neutralización, pero un mayor ensanchamiento está, por otro parte, favoreciendo los procesos de pérdida y captura cuando el nivel de energía se encuentra alrededor del nivel de Fermi

En resumen, el comportamiento de la fracción de neutros con la energía del ión incidente es consistente con la variación a lo largo de la trayectoria de los corrimientos y ensanchamientos de los niveles de energía involucrados, extraídos de la función de hibridización extendida Ecs. (5.24) y (5.25).

La probabilidad de neutralización en función de la trayectoria del ión muestra las características más complejas de una evolución dinámica que involucra las interferencias asociadas con la dependencia en el tiempo de los términos de acoplamiento y de las fases $\exp\left(i \int_t^\tau dx (\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{1s/2\alpha\sigma})\right)$ (ver Ecs. (5.11), (5.12)), (5.19)-(5.18). En la Fig. 5.15 se muestran la contribuciones a la neutralización proporcionadas por el estado fundamental y los estado excitados en función de la trayectoria del ión para una energía de entrada de 3 keV. Los resultados se obtuvieron incluyendo los cuatro átomos de C más cercanos. En esta figura comparamos las contribuciones del estado fundamental obtenidos de los diferentes cálculos: *spinless*, incluyendo la estadística de

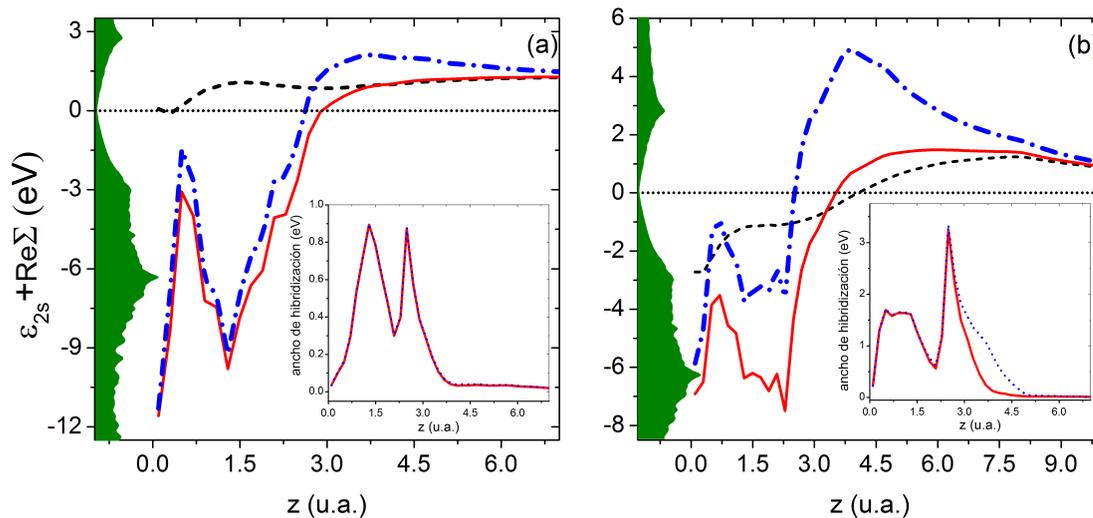


Fig. 5.14: $\varepsilon_{2s\sigma} + \text{Re}\Sigma_{2s\sigma}(\varepsilon_{2s\sigma})$ en función de la distancia a la superficie: incluyendo la contribución a $\Sigma_{2s\sigma}(\varepsilon)$ proporcionada por la presencia del estado fundamental ($1s^2$) y el estado excitado ($1s2s$) con $S_z = 0$ (línea sólida); agregando también la contribución del estado excitado ($1s2p$) (línea trazo-punto). La línea de trazos es el nivel de energía $\varepsilon_{2s\sigma}$. En el inset, se muestra $\text{Im}\Sigma_{2s\sigma}(\varepsilon_{2s\sigma})$ usando el mismo tipo de líneas en los diferentes casos. (a) La interacción sólo con el C dispensor; (b) teniendo en cuenta los cuatro átomos de C más cercanos.

espín, y considerando las configuraciones excitadas. En el caso *spinless* discutido antes en la Sección 5.3.1: la pérdida del electrón cerca de la superficie ocurre debido a los grandes acoplamientos entre el estado He- $1s$ y los estados del C que le permiten promocionar al electrón a los estados de banda vacíos. El efecto de la estadística de espín no cambia este escenario, mientras que la presencia de las configuraciones excitadas dá la posibilidad de que el nivel de ionización resuene con los estados de valencia a distancias cercanas a la superficie y se habilite el proceso de captura electrónica a distancias para las cuales no es posible en el caso de sólo considerar el orbital $1s$ del He en la colisión.

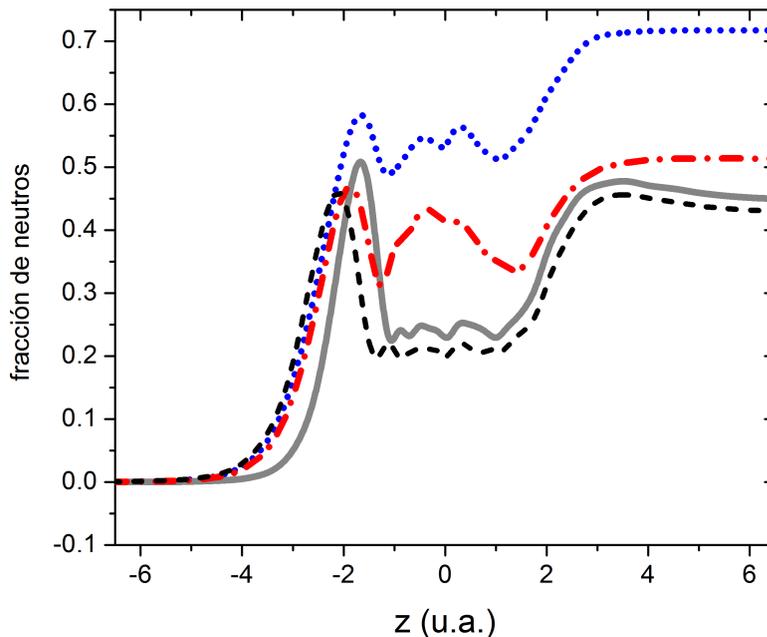


Fig. 5.15: Contribución del estado fundamental a la fracción de neutros en función de la distancia a la superficie para $E_{in} = 3$ keV: cálculo *spinless* (línea gris), incluyendo los efectos de la estadística de espín (línea de trazos), considerando la configuración excitada ($1s2s$) (línea trazo-punto), y considerando las dos configuraciones excitadas ($1s2s$) y ($1s2p$) (línea de puntos).

5.4 Conclusiones.

Desarrollamos un cálculo mecanocuántico dependiente del tiempo del proceso de intercambio de carga en la dispersión de He^+ por HOPG, considerando la neutralización resonante al estado fundamental y a los primeros estados excitados del átomo de He.

La posibilidad de incluir muchos estados en el átomo se tiene en cuenta considerando un Hamiltoniano atómico extendido, el cual nos permite hacer interacción de configuraciones dependiente del tiempo. Esta robusta propuesta teórica significa una clara mejora al tratamiento teórico realizado en la Ref. [36]. El Hamiltoniano de Anderson está proyectado en las configuraciones electrónicas del átomo de He que son energéticamente favorables y la ocupación de estas configuraciones atómicas son calculadas usando las Funciones de Green apropiadas resueltas por el Método de Ecuación de Movimiento. Nuestros resultados reproducen la neutralización casi total medida en la dispersión de He^+ por HOPG en el rango de energías de entradas intermedias sólo cuando las configuraciones excitadas, ($1s2s$) y ($1s2p$), son consideradas en la interacción átomo-superficie. Encontramos que los efectos de correlación actúan con el fin de incrementar la neutralización al estado fundamental, y esto se explica en términos del corrimiento del nivel de energía producido por la interacción entre los estados excitados del átomo y los estados de banda

de la superficie. La contribución a la ocupación del estado fundamental debido a procesos de desexcitación Auger de los estados excitados no es despreciable, y se espera que la neutralización al estado fundamental por el mecanismo Auger contribuya en el rango de energías bajas donde, correspondientemente con nuestros resultados, los procesos resonantes por si solos, no pueden justificar una neutralización completa del ión.

CAPÍTULO 6

Dispersión de He^+ por Al: neutralización resonante y Auger.

6.1 Introducción.

Debido a que el Al es un metal que se puede describir como un gas de electrones libres (*jellium*) y el He el gas noble más simple, es natural que la colisión He^+/Al sea usualmente elegida como un sistema modelo para las colisiones ión-superficie, debido a esto hay una gran cantidad de estudios teóricos y experimentales sobre el mismo [13, 14, 51, 65, 134, 137, 147, 153, 154]. Dada la posición relativa del nivel de ionización del He (-24.6 eV) respecto del fondo de la banda de valencia del Al (-16 eV), el proceso Auger es el que siempre se supuso como canal de neutralización dominante. Sin embargo, teniendo en cuenta el corrimiento y el ensanchamiento de los niveles del proyectil por la interacción en la región próxima a la superficie, y debido a la promoción del nivel $\text{He}(1s)$ originado en la interacción con los estados del core del Al [14, 147, 154], se encontró que también los procesos resonantes pueden contribuir, aumentando la probabilidad de neutralización y mejorando el acuerdo con los experimentos [51, 65]. No obstante la supervivencia como ión que se mide es todavía mucho menor que la calculada introduciendo además del mecanismo Auger, la neutralización resonante al estado fundamental.

En particular, en la Ref. [51] los procesos Auger fueron tratados semiclásicamente. En la aproximación semiclásica (SCA) la probabilidad de transición Auger por unidad de tiempo se calcula, en función de la distancia a la superficie usando la Regla de Oro de Fermi. Estas probabilidades

se introducen en la ecuación,

$$P^+ = P_{Auger,in}^+ P_{surv}^+ P_{Auger,out}^+ + (1 - P_{Auger,in}^+) P_{reion} P_{Auger,out}^+ \quad (6.1)$$

y se tiene como resultado la probabilidad de supervivencia como ión ante procesos Auger y resonantes, ocurriendo a lo largo de las trayectorias de entrada y salida. En esta ecuación $P_{Auger,in}^+$ y $P_{Auger,out}^+$ son las probabilidades Auger de supervivencia como ión en la trayectoria de entrada y salida, respectivamente; y P_{surv}^+ y P_{reion} son las probabilidades de que el He^+ sobreviva como tal o el átomo de He neutro se reionice por efecto del mecanismo resonante. De esta manera el primer término se puede entender como el canal de supervivencia mientras que el segundo como el canal de reionización.

Los mecanismos de neutralización resonante y Auger en la dispersión de He^+ por Al(100) fueron tratados en forma unificada en el marco del modelo de Anderson [50], encontrándose que en el caso de sólo considerar la neutralización al estado fundamental, ambos procesos no interfieren prácticamente en el proceso dinámico de la colisión. Esto es debido a que ambos procesos son operativos a diferentes rangos de distancias respecto de la superficie, con lo cual se tornan separables o mejor dicho, procesos independientes. En este trabajo [50] se discute también la sensibilidad del cálculo Auger a la función de onda elegida para describir el He [134]. En este Capítulo realizamos un exhaustivo análisis de la influencia de la base usada para describir el átomo de He en la interacción con la superficie de Al(100), usando el Modelo de Enlaces de a Pares para calcular los parámetros del Hamiltoniano. Este análisis se realiza en forma comparativa con los cálculos existentes [50, 51]. Como avance importante estudiamos también el efecto de la fluctuación de espín en la neutralización al estado fundamental del He por ambos mecanismos, Auger y resonante.

6.2 Modelo de interacción.

6.2.1 Aproximación *spinless*.

Vicente y colaboradores [155] desarrollaron un modelo *ab-initio*, basado en el formalismo de las Funciones de Green-Keldysh, que unifica los mecanismos de transferencia de carga resonantes y Auger con el objetivo de calcular las probabilidades de neutralización de un átomo con un sólo estado cuando es dispersado por una superficie metálica. Su punto de partida fué el Hamiltoniano de Anderson en la versión *spinless* (ver Capítulo 2), pero agregando términos Auger a la parte del Hamiltoniano de interacción, en la siguiente forma:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}} + \varepsilon_a \hat{n}_a + \sum_{\vec{k}} \left[V_{\vec{k},a} \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger \hat{c}_a(t) + h.c. \right] + \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}''} \left[V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''a}(t) \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}''} \hat{c}_a + h.c. \right]. \quad (6.2)$$

Con el elemento de matriz referido al proceso Auger dado por:

$$V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}'',a}(\vec{R}) = \langle \phi_{\vec{k}}(\vec{r}_1), \phi_{\vec{k}'}(\vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_{\vec{k}''}(\vec{r}_2), \phi_a(\vec{r}_1) \rangle. \quad (6.3)$$

Donde \vec{R} es la posición del átomo con respecto a la superficie; $\phi_{\vec{k}}$, $\phi_{\vec{k}'}$ y $\phi_{\vec{k}''}$ son las funciones para los estados de banda $|\vec{k}\rangle$, $|\vec{k}'\rangle$ y $|\vec{k}''\rangle$, respectivamente y ϕ_a es la función de onda del orbital atómico. Los estados $|\vec{k}\rangle$, $|\vec{k}'\rangle$ y $|\vec{k}''\rangle$ son diferentes puesto que el término Auger en el Hamiltoniano Ec. (6.2) está describiendo un proceso en el cual un electrón es transferido al ión con la simultánea excitación de otro electrón del metal.

Usando el Método de Ecuación de Movimiento aplicado a lo largo de esta tesis, expuesto en el Capítulo 1, y cerrando en un segundo orden en $V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}'',a}(t)$, se llega a las siguientes expresiones para la evolución en el tiempo de las Funciones de Green proyectadas en el estado atómico (ver Ecs. 3.24 y (3.25) del Capítulo 3):

$$i \frac{d}{dt} g_{aa}^a(t, t') = \delta(t' - t) + \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \Sigma^a(t, \tau) e^{-i \int_t^{\tau} \varepsilon_a(\tau') d\tau'} g_{aa}^a(\tau, t') d\tau, \quad (6.4)$$

$$i \frac{d}{dt} f_{aa}(t, t') = \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(t, \tau) e^{-i \int_t^{\tau} \varepsilon_a(\tau') d\tau'} g_{aa}^a(\tau, t') d\tau + \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \Sigma^r(t, \tau) e^{-i \int_t^{\tau} \varepsilon_a(\tau') d\tau'} f_{aa}(\tau, t') d\tau. \quad (6.5)$$

Las autoenergías en las Ecs. (6.4) y (6.5) resultan la suma de las autoenergías resonantes y Auger:

$$\begin{aligned} \Sigma^a(t, \tau) &= \Sigma^{a,Res}(t, \tau) + \Sigma^{a,Auger}(t, \tau) \\ \Sigma^r(\tau, t) &= \Sigma^{a*}(t, \tau) \\ \Omega(t, \tau) &= \Omega^{Res}(t, \tau) + \Omega^{Auger}(t, \tau) \end{aligned} \quad (6.6)$$

donde:

$$\Sigma^{a,Res}(t, \tau) = i\Theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}(t) V_{\vec{k},a}^*(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} \quad (6.7)$$

$$\Omega^{Res}(t, \tau) = i \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k},a}(t) V_{\vec{k},a}^*(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} [2\langle n_{\vec{k}}(t) \rangle - 1]. \quad (6.8)$$

en el caso resonante y:

$$\begin{aligned}\Sigma^{a,Auger}(t, \tau) &= \Sigma_C(t, \tau) + \Sigma_L(t, \tau) \\ \Omega^{Auger}(t, \tau) &= \Sigma_C(t, \tau) - \Sigma_L(t, \tau)\end{aligned}\tag{6.9}$$

en el caso Auger. Despreciando los términos de intercambio que resultan de menor orden que los términos directos [155], las autoenergías Auger de captura $\Sigma_C(t, \tau)$ y pérdida $\Sigma_L(t, \tau)$ están dadas por ($\langle n_{\vec{k}} \rangle$ es la función de Fermi):

$$\begin{aligned}\Xi_C(t, \tau) &= \Theta(\tau - t) \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}''} V_{\vec{k}''\vec{k}'\vec{k},a}^*(t) V_{\vec{k}''\vec{k}'\vec{k},a}(\tau) \langle n_{\vec{k}\uparrow} \rangle \langle n_{\vec{k}'} \rangle \langle 1 - n_{\vec{k}''} \rangle e^{i(\varepsilon_{\vec{k}\uparrow} + \varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}''})(\tau - t)} \\ \Xi_L(t, \tau) &= \Theta(\tau - t) \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}''} V_{\vec{k}''\vec{k}'\vec{k},a}^*(t) V_{\vec{k}''\vec{k}'\vec{k},a}(\tau) \langle n_{\vec{k}''} \rangle \langle 1 - n_{\vec{k}'} \rangle \langle 1 - n_{\vec{k}} \rangle e^{i(\varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}''})(\tau - t)}\end{aligned}\tag{6.10}$$

En el modelo tipo *jellium* para el sólido sólo volumen, las autoenergías Ecs. (6.10) adquieren la forma funcional¹:

$$\begin{aligned}\Xi_C^{vol}(t, \tau) &= \sum_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}+\vec{v}} \rangle \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi^3)} e^{-i(\varepsilon_{\vec{k}} - \omega - \vec{q}\cdot\vec{v})(t-\tau)} \frac{4\pi}{q^2} \text{Im} \frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} |M(\vec{k}, \vec{q})|^2 \\ \Xi_L^{vol}(t, \tau) &= \sum_{\vec{k}} \langle 1 - n_{\vec{k}+\vec{v}} \rangle \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi^3)} e^{-i(\varepsilon_{\vec{k}} + \omega - \vec{q}\cdot\vec{v})(t-\tau)} \frac{4\pi}{q^2} \text{Im} \frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} |M(\vec{k}, \vec{q})|^2\end{aligned}\tag{6.11}$$

donde $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ es la función dieléctrica de Lindhard, la cual tiene en cuenta la respuesta del sólido en aproximación lineal, con lo cual se incluyen los procesos asistidos por plasmones (Ver Capítulo 2). $|\vec{k}\rangle$ y $|a(t)\rangle$ son ortogonales y el elemento de matriz $M(\vec{k}, \vec{q})$ está dado por:

$$M(\vec{k}, \vec{q}) = n_{\vec{k}+\vec{q}} - n_{\vec{k}} \rho_{\vec{q}}\tag{6.12}$$

con:

$$n_{\vec{Q}} = \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \phi_a(\vec{r})\tag{6.13}$$

$$\rho_{\vec{q}} = \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} |\phi_a(\vec{r})|^2.\tag{6.14}$$

Para incluir la superficie se supone un decaimiento exponencial de las autoenergías Auger cuando t o t' son tales que le corresponden distancias perpendiculares más grandes que la correspondiente al borde del *jellium*. Se usa entonces la siguiente propuesta de la Ref. [50]:

¹ Para más detalles ver Ref. [156].

$$\Xi_{C,L}(t, t') = \Xi_{C,L}^{vol}(t - t')f(t)f(t'), \quad (6.15)$$

donde:

$$f(t) = \begin{cases} e^{-[z(t)-z_j]/2d} & \text{si } z > z_j \\ 1 & \text{si } z < z_j \end{cases} \quad (6.16)$$

t_j es el tiempo en el cual la coordenada del ión perpendicular a la superficie es igual a la posición del borde del *jellium* z_j ; d es la longitud del decaimiento. En el caso particular del Al $z_j = 2$ u.a. y $d = 1.15$ u.a. [154].

6.2.2 Incluyendo la fluctuación de espín.

Estamos interesados en describir la transición $\text{He}^+(1s) \Leftrightarrow \text{He}(1s^2)$ teniendo en cuenta el espín del electrón en los mecanismos de neutralización resonante y Auger, esto conlleva a las siguientes fluctuaciones de carga y espín:

$$1s \uparrow \Leftrightarrow 1s \uparrow 1s \downarrow \quad \text{y} \quad 1s \downarrow \Leftrightarrow 1s \uparrow 1s \downarrow. \quad (6.17)$$

Donde el nivel de energía de un electrón asociado con esta transición es:

$$\varepsilon_{1s} = E(1s \uparrow 1s \downarrow) - E(1s \uparrow) = E(1s \uparrow 1s \downarrow) - E(1s \downarrow). \quad (6.18)$$

El Hamiltoniano más acorde para describir esta transición es el Hamiltoniano de Anderson suplementado con términos Auger, éste tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{(q=\vec{k},l),\sigma} \varepsilon_q \hat{n}_{q\sigma} + \sum_{\sigma} \left[\varepsilon_a + \frac{1}{2}U \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \right] \hat{n}_{a\sigma} \\ & + \sum_{\vec{k},\sigma} \left[\tilde{V}_{\vec{k}a}^{\sigma} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a\sigma} + h.c. \right] + \sum_{l,\sigma} \left[V_{l,a}^{\sigma} \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a\sigma} + h.c. \right] + \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}'' \\ \sigma,\sigma'}} \left[\tilde{V}_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''a} \hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\vec{k}',\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{\vec{k}'',\sigma''} \hat{c}_{a\sigma} + h.c. \right]. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Donde, $\hat{n}_{a,\sigma} = \hat{c}_{a,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma}$ y $\hat{n}_{q,\sigma} = \hat{c}_{q,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{q,\sigma}$ son los operadores de número asociados con el orbital atómico y los estados del sólido respectivamente. $\hat{c}_{a,\sigma}^{\dagger}$ ($\hat{c}_{a,\sigma}$) crea(destruye) un electrón en el único orbital atómico a considerado con proyección de espín σ y energía ε_a con repulsión de Coulomb intra-atómica U ; $\hat{c}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger}$ ($\hat{c}_{\vec{k},\sigma}$) crea(destruye) un electrón en el estado de banda \vec{k} y proyección

de espín σ y energía $\varepsilon_{\vec{k},\sigma}$; $\tilde{V}_{\vec{k},a}^\sigma$ y $\tilde{V}_{l,a}^\sigma$ son los elementos de matriz de transición resonante que involucran estados extendidos (\vec{k}) y localizados (l) de la superficie; $\tilde{V}_{\vec{k}\vec{k}',\vec{k}'',a}$ es el correspondiente al mecanismo Auger que sólo involucra estados extendidos del metal.

En el lenguaje de proyectores la parte del Hamiltoniano que corresponde al proyectil en la Ec. (6.19) se escribe (es el mismo caso del Capítulo anterior, la configuración doblemente positiva del He es considerada no posible, lo cual equivale al límite de energía de ionización tendiendo a $-\infty$):

$$\hat{H}_{atom} = E(1s \uparrow) \sum_{\sigma} |1s\sigma\rangle\langle 1s\sigma| + E(1s \uparrow 1s \downarrow) |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow|, \quad (6.20)$$

y la parte interactuante como:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} = & \sum_{\vec{k}} \left[\tilde{V}_{\vec{k}1s} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger |1s \downarrow\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow| + h.c. \right] - \sum_{\vec{k}} \left[\tilde{V}_{\vec{k}1s} \hat{c}_{\vec{k}\downarrow}^\dagger |1s \uparrow\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow| + h.c. \right] \\ & + \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}'' \sigma} \left[\tilde{V}_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''\uparrow} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}''\sigma} |1s \downarrow\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow| + h.c. \right] \\ & - \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}'' \sigma} \left[\tilde{V}_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''\downarrow} \hat{c}_{\vec{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}''\sigma} |1s \uparrow\rangle\langle \uparrow 1s \downarrow 1s| + h.c. \right]. \quad (6.21) \end{aligned}$$

donde, $\tilde{V}_{\vec{k}1s} = V_{\vec{k}1s}/\sqrt{N}$ y $\tilde{V}_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''\uparrow} = V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''\uparrow}/\sqrt{N}$, con $N = 2$ por la degeneración de espín. Las cantidades de interés son:

- Probabilidad de ionización:

$$n_{He^+} = \sum_{\sigma} \langle |1s\sigma\rangle\langle 1s\sigma| \rangle.$$

- Probabilidad de neutralización al estado fundamental:

$$n_{He^0(1s^2)} = \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow| \rangle.$$

La ocupación promedio en función del tiempo de cada configuración atómica se calcula usando el Método de Ecuación de Movimiento de la misma forma en que se procedió en el Capítulo anterior. Se toma la derivada de la ocupación, $d\langle \hat{n} \rangle / dt = -i\langle [\hat{n}, \hat{H}] \rangle$, teniendo en cuenta la degeneración y la normalización del subespacio seleccionado,

$$n_{He^+(1s)} + n_{He^0(1s^2)} = 1.$$

En este caso, necesitamos calcular solamente la evolución en el tiempo de la probabilidad de neutralización al estado fundamental $\langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow | \rangle$. Usando el Hamiltoniano Ec. (6.19) junto con las Ecs. (6.20) y (6.21), para el \hat{H}_{atom} y para el \hat{H}_{int} , respectivamente, se llega a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow | \rangle}{dt} = 4 \operatorname{Im} \left[\sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k}1s}^* \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \rangle \right. \\ \left. + \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}'' \sigma} \tilde{V}_{\uparrow \vec{k} \vec{k}' \vec{k}''} \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow | c_{\vec{k}''\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma} c_{\vec{k}\downarrow} \rangle \right]. \quad (6.22) \end{aligned}$$

El primer término de la expresión anterior tiene en cuenta la contribución de los procesos resonantes a la probabilidad de neutralización al estado fundamental, mientras que el segundo da cuenta de la contribución Auger. La forma de calcular el término cruzado relacionado con los procesos resonantes en la Ec. (6.22) ya fue discutida en el Capítulo previo (Sección 5.2.2), obteniéndose:

$$\begin{aligned} F_{|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow |}(\hat{c}_{\vec{k}\sigma})_{t=t'} = \\ - i \int_{t_0}^t d\tau V_{\vec{k}\beta} \left[F_{|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t) - (2\langle \hat{n}_{\vec{k}\sigma} \rangle - 1) G_{|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t) \right] e^{i\varepsilon_{\vec{k}}(\tau-t)}. \quad (6.23) \end{aligned}$$

Donde, las Funciones de Green $F_{|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t)$ y $G_{|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t)$ están dadas por:

$$\begin{aligned} G_{|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow |} &= i\Theta(t - \tau) \langle | \{ |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow | (t); |1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow | (\tau) \} | \rangle \\ F_{|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t) &= i \langle | [|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow | (t); |1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow | (\tau)] | \rangle, \end{aligned} \quad (6.24)$$

La contribución resonante a las ecuaciones de movimiento de las Funciones de Green $F_{|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t)$ y $G_{|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t)$ es:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} g_{|A\rangle \langle B|}^{Res}(t, t') = \delta(t - t') \langle | \left[|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \uparrow 1s \downarrow | + |1s \uparrow\rangle \langle 1s \uparrow | \right] | \rangle \\ + i \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle \langle 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \rangle_{t'} e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{1s} dx} e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-t')} \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Xi_{1s}^0(t, \tau) + \Xi_{1s, \uparrow}^>(t, \tau) \right] e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} g_{|A\rangle \langle B|}^{Res}(\tau, t') \quad (6.25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} f_{|A\rangle\langle B|}^{Res}(t, t') &= i \sum_{\vec{k}} \langle 2\hat{n}_{\vec{k}\uparrow} - 1 \rangle \tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \langle 1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \rangle_{t'} e^{i \int_{t'}^t \varepsilon_{1s} dx} e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-t')} \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Xi_{1s}^{0,R}(t, \tau) + \Xi_{1s,\uparrow}^{>,R}(t, \tau) \right] e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} f_{|A\rangle\langle B|}^{Res}(\tau, t') \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\Omega_{1s}^0(t, \tau) + \Omega_{1s,\uparrow}^{>}(t, \tau) \right] e^{-i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} g_{|A\rangle\langle B|}^{Res}(\tau, t'). \quad (6.26)
\end{aligned}$$

el supraíndice (*Res*) indica que es la contribución resonante a la ecuación de movimiento total de la Función de Green. Las autoenergías que aparecen en las Ecs. (6.25) y (6.26), están dadas por:

$$\begin{aligned}
\Xi_{1s}^0(t, \tau) &= i\Theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} \hat{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \hat{V}_{\vec{k}1s}(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} = [\Xi_i^{0,R}(\tau, t)]^* \\
\Omega_{1s}^0(t, \tau) &= -i \sum_{\vec{k}} \langle 2n_{\vec{k}\sigma} - 1 \rangle V_{\vec{k}1s}^*(t) V_{\vec{k}1s}(\tau) e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} \\
\Xi_{1s\sigma}^{>}(t, \tau) &= i\Theta(\tau - t) \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \tilde{V}_{\vec{k}1s}(\tau) \langle 1 - n_{\vec{k}\sigma} \rangle e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)} = [\Xi_{1s\sigma}^{>,R}(\tau, t)]^* \\
\Omega_{1s\sigma}^{>}(t, \tau) &= -i \sum_{\vec{k}} \langle 2n_{\vec{k}\sigma} - 1 \rangle \tilde{V}_{\vec{k}1s}^*(t) \tilde{V}_{\vec{k}1s}(\tau) \langle 1 - n_{\vec{k}\sigma} \rangle e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}(t-\tau)}. \quad (6.27)
\end{aligned}$$

En las Ecs. (6.25) y (6.27) $\langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle$ es la función de Fermi a temperatura T .

El término cruzado Auger en la Ec. (6.22) se obtiene a partir de la siguiente Función de Green:

$$F_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}(\hat{c}_{\vec{k}''\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\sigma} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}) = i \langle | [| 1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow | ; \hat{c}_{\vec{k}''\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}''\sigma} \hat{c}_{\vec{k}'\sigma} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}] | \rangle,$$

de la siguiente forma:

$$\langle | 1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow | c_{\vec{k}''\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma} c_{\vec{k}\downarrow} \rangle = (1/2) i F_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}(\hat{c}_{\vec{k}''\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\sigma} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow})_{t=t'}.$$

La Función de Green $F_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}(\hat{c}_{\vec{k}''\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\sigma} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow})$ se calcula usando el Método de Ecuación de Movimiento, obteniendo:

$$\begin{aligned}
F_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}(\hat{c}_{\vec{k}''\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\sigma} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow})_{t=t'} &= i \left\{ \langle n_{\vec{k}\uparrow} \rangle \langle n_{\vec{k}'\sigma} \rangle \langle 1 - n_{\vec{k}''\sigma} \rangle + \langle n_{\vec{k}''\sigma} \rangle \langle 1 - n_{\vec{k}'\sigma} \rangle \langle 1 - n_{\vec{k}\uparrow} \rangle \right\} \\
&\times \int_{t_0}^t d\tau \tilde{V}_{\vec{k}''\vec{k}'\vec{k}\uparrow}(\tau) \left[\langle 2n_{\vec{k}\uparrow} - 1 \rangle G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}(\tau, t) - F_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}(\tau, t) \right] e^{i(\varepsilon_{\vec{k}''\sigma} - \varepsilon_{\vec{k}\uparrow} - \varepsilon_{\vec{k}'\sigma})(\tau-t)} \quad (6.28)
\end{aligned}$$

El procedimiento para encontrar la contribución Auger a la ecuación de movimiento de las Funciones de Green $F_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}(\tau, t)$ y $G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}(\tau, t)$ es totalmente análogo, obteniéndose en un primer paso la expresión:

$$\begin{aligned}
i \frac{dG_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}^{Auger}(t, t')}{dt} = & \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}'' \sigma} \tilde{V}_{\uparrow \vec{k}'' \vec{k}' \vec{k}} G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}^{Auger} (|1s \uparrow\rangle\langle 1s \downarrow| c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow}) \\
& - \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}'' \sigma} \tilde{V}_{\downarrow \vec{k}'' \vec{k}' \vec{k}} G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}^{Auger} (|1s \uparrow 1s \downarrow\rangle\langle 1s \uparrow 1s \downarrow| c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \downarrow}) \\
& - \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}'' \sigma} \tilde{V}_{1s\downarrow \vec{k}'' \vec{k}' \vec{k}} G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}^{Auger} (|1s \uparrow\rangle\langle 1s \uparrow| c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \downarrow}) \quad (6.29)
\end{aligned}$$

Para el caso de la nueva Función de Green $G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}^{Auger} (|1s \uparrow\rangle\langle 1s \downarrow| c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow})$, su ecuación de movimiento resulta:

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}^{Auger} (|1s \uparrow\rangle\langle 1s \downarrow| c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow}) = & \\
& - i\delta(t - t') \langle |1s \uparrow 1s \downarrow\rangle\langle 1s \downarrow| c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow} | \rangle \\
& + i(\varepsilon_{\vec{k}'' \sigma} - \varepsilon_{\vec{k}' \sigma} - \varepsilon_{\vec{k} \uparrow}) G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}^{Auger} (|1s \uparrow\rangle\langle 1s \downarrow| c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow}) \\
& - i\tilde{V}_{\uparrow \vec{k}'' \sigma \vec{k}' \sigma \vec{k}} G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}^{Auger} (|1s \uparrow\rangle\langle 1s \downarrow| c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}'' \sigma} c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow} c_{\vec{k} \uparrow}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma}^\dagger) \quad (6.30)
\end{aligned}$$

Se usa un criterio de clausura basado en una aproximación de segundo orden en el acoplamiento y se hace una aproximación de campo medio como sigue:

$$G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}^{Auger} (|1s \uparrow\rangle\langle 1s \downarrow| c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}'' \sigma} c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow} c_{\vec{k} \uparrow}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma}^\dagger) = G_{|1s\uparrow 1s\downarrow\rangle\langle 1s\downarrow|}(t, t') \langle c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}'' \sigma} c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow} c_{\vec{k} \uparrow}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma}^\dagger \rangle,$$

considerando la siguiente transformación de fase:

$$G(F)_{|A\rangle\langle B|}(t, t') = e^{-i \int_{t'}^t [E(|A\rangle) - E(|B\rangle)] d\tau} g(f)_{|A\rangle\langle B|}(t, t'),$$

y despreciando los términos de intercambio se obtiene finalmente:

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} g_{|1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow |}^{Auger}(t, t') = & \\
i \Theta(t' - t) \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}'' \sigma} \tilde{V}_{\uparrow \vec{k}'' \vec{k}' \vec{k}} \langle |1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow | c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow} | \rangle e^{-i(\varepsilon_{\vec{k} \uparrow} + \varepsilon_{\vec{k}' \sigma} - \varepsilon_{\vec{k}'' \sigma})(t-t')} e^{i \int_t^{t'} \varepsilon_{1s} dx} & \\
+ i \int_t^{t'} d\tau [\Xi_C(t, \tau) + 2\Xi_L(t, \tau)] e^{i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} g_{|1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t'). & \quad (6.31)
\end{aligned}$$

De forma análoga se obtiene para el caso de la Función de Green $F_{|1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t)$ la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} f_{|1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow |}^{Auger}(t, t') = & \\
i \Theta(t' - t) \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}' \neq \vec{k}'' \sigma} (2n_{\vec{k} \uparrow} - 1) \tilde{V}_{\uparrow \vec{k}'' \vec{k}' \vec{k}} \langle |1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow | c_{\vec{k}'' \sigma}^\dagger c_{\vec{k}' \sigma} c_{\vec{k} \uparrow} | \rangle e^{-i(\varepsilon_{\vec{k} \uparrow} + \varepsilon_{\vec{k}' \sigma} - \varepsilon_{\vec{k}'' \sigma})(t-t')} e^{i \int_t^{t'} \varepsilon_{1s} dx} & \\
+ i \int_t^{t_0} d\tau [\Xi_C(t, \tau) + 2\Xi_L(t, \tau)] e^{i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} f_{|1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t') & \\
+ i \int_{t_0}^{t'} d\tau [\Omega_C(t, \tau) + 2\Omega_L(t, \tau)] e^{i \int_t^\tau \varepsilon_{1s} dx} g_{|1s \uparrow 1s \downarrow \rangle \langle 1s \downarrow |}(\tau, t'). & \quad (6.32)
\end{aligned}$$

Las autoenergías $\Xi_C(t, \tau)$ y Ξ_L son iguales a las encontradas en la versión *spinless* de la Sección anterior. A temperatura cero las autoenergías Auger se relacionan de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\Omega_C(t, \tau) &= \Xi_C(t, \tau) \\
\Omega_L(t, \tau) &= -\Xi_L(t, \tau).
\end{aligned} \quad (6.33)$$

Es importante notar que en las Ecs. (6.31) y (6.32) aparece un desbalance entre las autoenergías de captura y pérdida debido a la inclusión de la fluctuación de espín (la pérdida tiene el doble de posibilidades respecto de la captura).

6.3 Resultados.

6.3.1 Influencia de la base en el cálculo de los parámetros del Hamiltoniano.

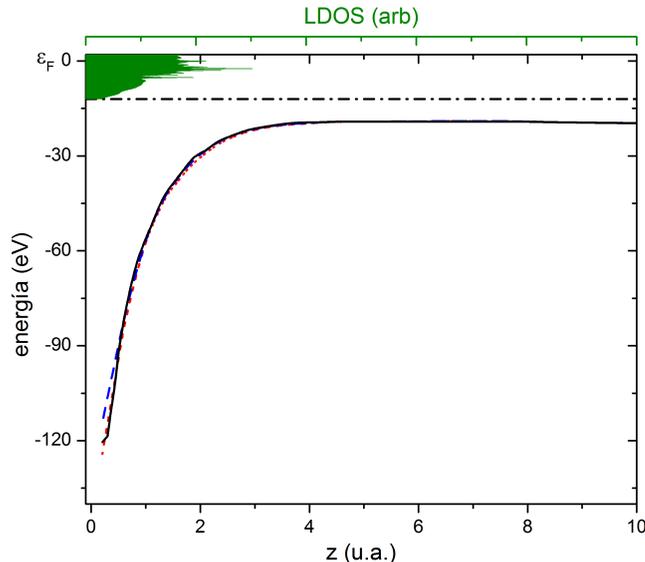


Fig. 6.1: Nivel de energía He-1s en función de la distancia átomo-superficie calculado en función de la base usada para describir al átomo de He. Cálculo con la base (1s) (línea de puntos); con la base (1s2s) (línea de trazos) y el cálculo con la base (1s2s2p) (línea sólida). También se muestra las *LDOS* total del Al provista por el programa de cálculo *Fireball* [59, 60]. La línea trazo-punto indica el fondo de banda del Al.

Las energías atómicas y los términos de acoplamiento fueron obtenidos por el Modelo de Enlace a Pares descrito en el Capítulo 2, considerando la interacción del He con sólo el átomo de Al dispersor, lo cual se justifica por la gran localización del estado 1s del He. Las bases atómicas usadas para los átomos de Al y He fueron tomadas de la Ref. [44, 45]. El efecto de las interacciones de largo alcance se ha introducido considerando el potencial imagen el cual define el comportamiento para distancias grandes normales (z) a la superficie, el plano imagen para la superficie de Al(100) es $z_I = 3.5$ u.a. En la Fig. 6.1 se muestran el nivel de energía del He en función de la distancia átomo-superficie para las diferentes bases elegidas del átomo de He, (1s), (1s2s) y (1s2s2p). Se encuentra que el nivel de energía no cambia apreciablemente en función de la base elegida. La línea trazo-punto indica el fondo de banda del Al.

Los acoplamientos atómicos entre el nivel de energía He-1s y los orbitales del Al se muestran en las Figs. 6.2 para los estados del core del Al (2s, 2p) y en la Fig. 6.3 para los estados de valencia

($3s$, $3p$) en función de la distancia a la superficie, para las distintas bases atómica usadas para describir el He. En el caso del acoplamiento atómico entre el nivel He- $1s$ y los estados del core del Al no se observan variaciones apreciables al usar una base u otra. Mientras que si se observan diferencias, en magnitud y no en tendencia, en el caso del acoplamiento entre el nivel He- $1s$ y los estados del valencia del Al, siendo más marcada en el caso del acoplamiento con el orbital $3s$ del Al [Fig. 6.3(a)]. Es importante entonces analizar como influyen estas diferencias encontradas según la base atómica usada, en el cálculo de la probabilidad de neutralización.

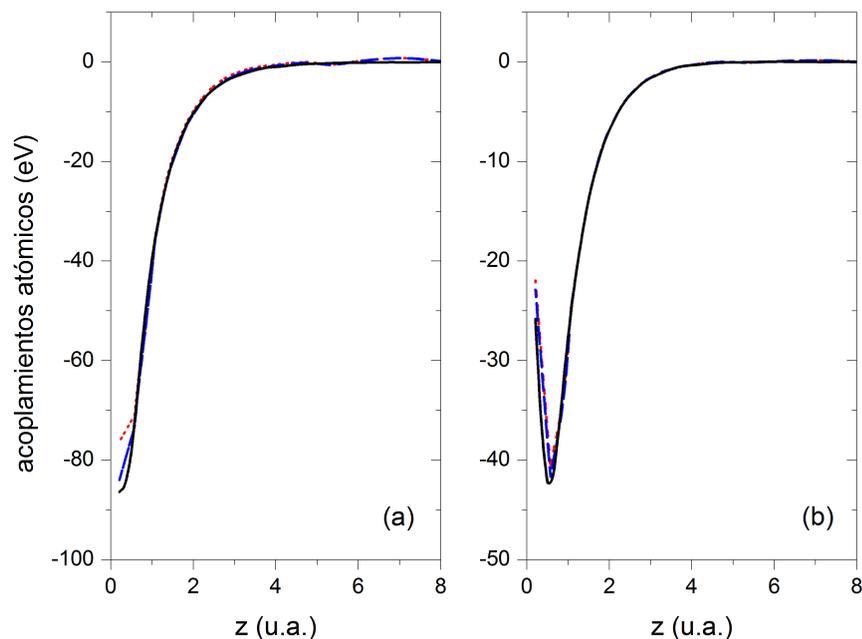


Fig. 6.2: Acoplamiento atómico entre el estado He- $1s$ y los estados del core del Al. a) Acoplamiento atómico He- $1s$ /Al($2s$). b) Acoplamiento atómico He- $1s$ /Al- $2p_z$. La línea de puntos se corresponde con el cálculo que incluye la base ($1s$); la línea de trazo al que incluye la base ($1s2s$) y la línea sólida al que incluye la base ($1s2s2p$).

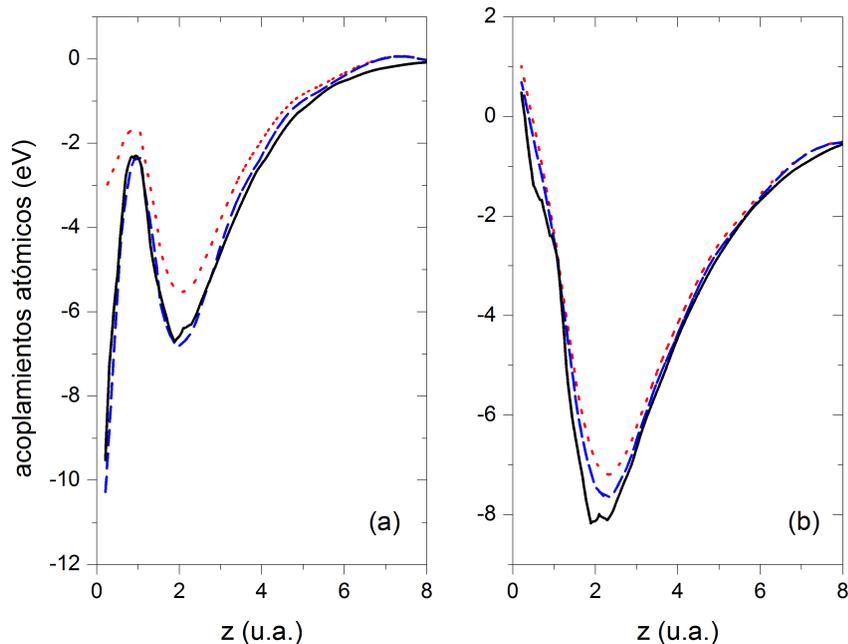


Fig. 6.3: Acoplamiento atómico entre el estado He-1s y los estados de valencia del Al. a) Acoplamiento atómico He-1s/Al(3s). b) Acoplamiento atómico He-1s/Al-3p_z. La línea de puntos se corresponde con el cálculo que incluye la base (1s); la línea de trazo al que incluye la base (1s2s) y la línea sólida al que incluye la base (1s2s2p).

6.3.2 Cálculo de la fracción de iones: dependencia con la base atómica del He e influencia de la estadística de espín.

El He⁺ se asume que incide perpendicularmente sobre la superficie de Al(100) con un ángulo de scattering de 180⁰. La pérdida de energía cinética debido a la colisión también se tiene en cuenta, con factor cinemático de pérdida de energía $f_c = 0.55$. Los puntos de retorno fueron calculados en función de la energía incidente a partir de la energía de interacción del dímero He-Al. Variando de 0.5 u.a. a una energía del ión incidente de 450 eV a 0.2 u.a. para una energía de 3 keV. La magnitud usualmente medida en experimentos de LEIS en este sistema es $P^+ = 1 - n_{He^0(1s^2)}$.

En la Fig. 6.4 se muestra la fracción de iones en función de la inversa de la velocidad, calculada en la aproximación *spinless*, para las diferentes bases atómicas usadas en la descripción del He. También se muestra el resultado experimental. Se puede apreciar que el cálculo en mejor acuerdo con los valores medidos es el que se ha hecho con la base extendida (1s2s2p). Esto se puede entender analizando la Fig 6.5, donde se muestra la fracción de iones positivos considerando sólo el mecanismo Auger o sólo el resonante. La contribución Auger depende del nivel de energía utilizado, Ecs. (6.31) y (6.32), dado que éste no cambia apreciablemente con las bases atómicas

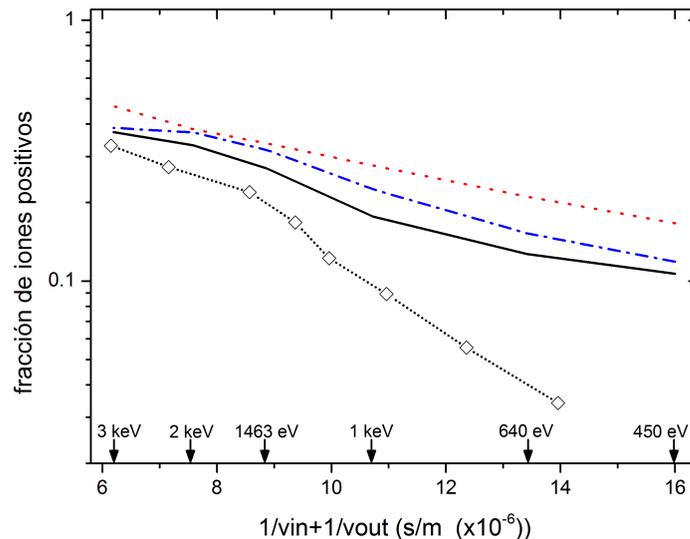


Fig. 6.4: Cálculo *spinless* de la fracción de iones en función de la inversa de la velocidad del proyectil para las diferentes bases elegidas para describir al átomo de He. Base ($1s$) (línea de puntos); base ($1s2s$) (línea trazo-punto) y base ($1s2s2p$) (línea sólida). Los diamantes vacíos corresponden a la fracción de iones medida de la Ref. [51].

elegidas (ver Fig. 6.1), no se esperan cambios apreciables en la contribución Auger a la fracción de iones. En cambio si se observan cambios significativos en la contribución resonante a la fracción de iones cuando se cambia la base atómica para describir al átomo de He, esto se debe a que la magnitud del acoplamiento atómico entre el estado del He y los estados de valencia del Al dependen de la base atómica utilizada (ver Fig. 6.3). Al ser el acoplamiento atómico mayor en el caso de la base ($1s2s2p$) se espera una mayor neutralización del nivel He- $1s$ en este caso.

El cálculo que incluye la fluctuación de espín se muestra en la Fig. 6.6, discriminado en sus diferentes contribuciones. Se compara con el cálculo *spinless* hecho con la base que mejor describe al átomo de He, ($1s2s2p$). Se observa que el cálculo que incluye la fluctuación de espín se encuentra entre el 3 y el 5% por encima del cálculo despreciando la degeneración por espín. Esta menor neutralización es esperada teniendo en cuenta el efecto importante que introduce la estadística de espín: duplicar las posibilidades de pérdida frente a las de captura. El efecto es pequeño en este caso, pues los procesos de pérdida son poco probables teniendo en cuenta la posición del nivel del He frente a la banda del Al.

En las Figs. 6.7 y 6.8 se comparan nuestros resultados, correspondientes al cálculo en aproximación *spinless* y usando la mejor base ($1s2s2p$), con los resultados previos reportados en las Refs. [50, 51] calculados en la misma aproximación. Nuestro cálculo mejora el acuerdo con el experimento en un 10% aproximadamente (ver Figs. 6.7(a) y 6.8(a)). Esto se debe al conjunto de parámetros seleccionados para describir los niveles y los acoplamientos atómicos. En

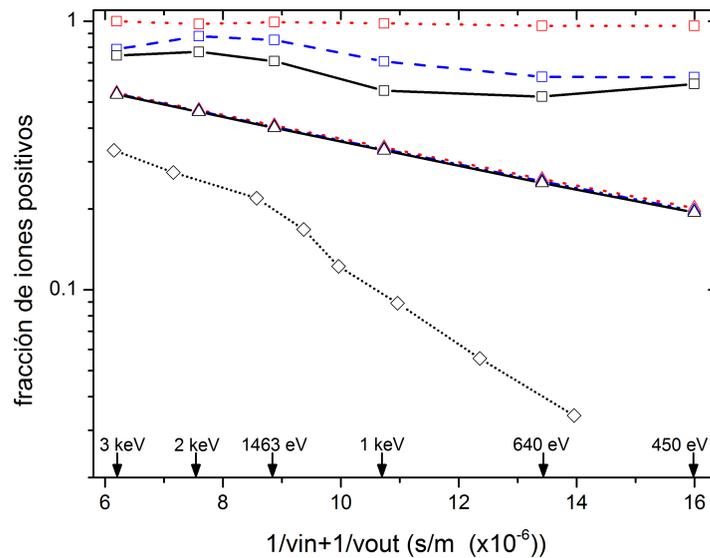


Fig. 6.5: Cálculo *spinless* de la fracción de iones en función de la inversa de la velocidad del proyectil para las diferentes bases elegidas para describir al átomo de He. Sólo Auger (triángulos) y sólo resonante (cuadrados). El tipo de línea se corresponde con el de la Fig. 6.4. Los diamantes vacíos corresponden a la fracción de iones medida de la Ref. [51].

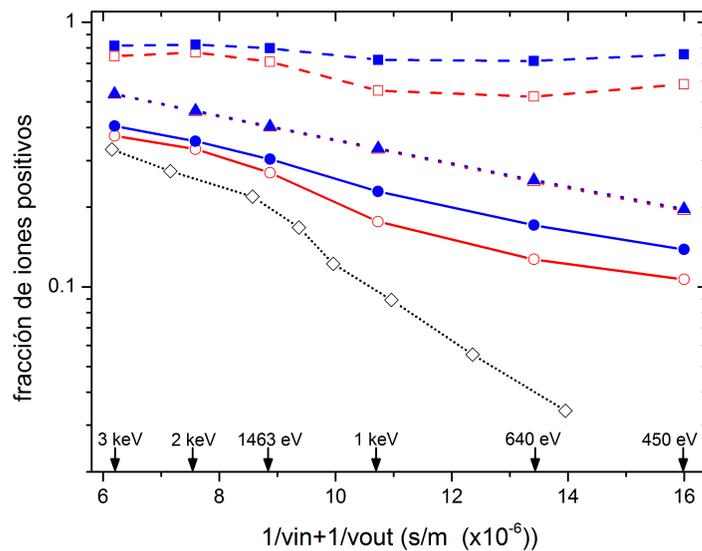


Fig. 6.6: Comparación entre los cálculos *spinless* y con fluctuación de espín de la fracción de iones en función de la inversa de la velocidad del proyectil. Cálculo Auger (línea de puntos-triángulos), resonante (línea de trazo-cuadrados) y total (línea sólida-círculos). El cálculo *spinless* se corresponde con los símbolos vacíos y con fluctuación de espín símbolos llenos. Los diamantes vacíos corresponden a la fracción de iones medida de la Ref. [51].

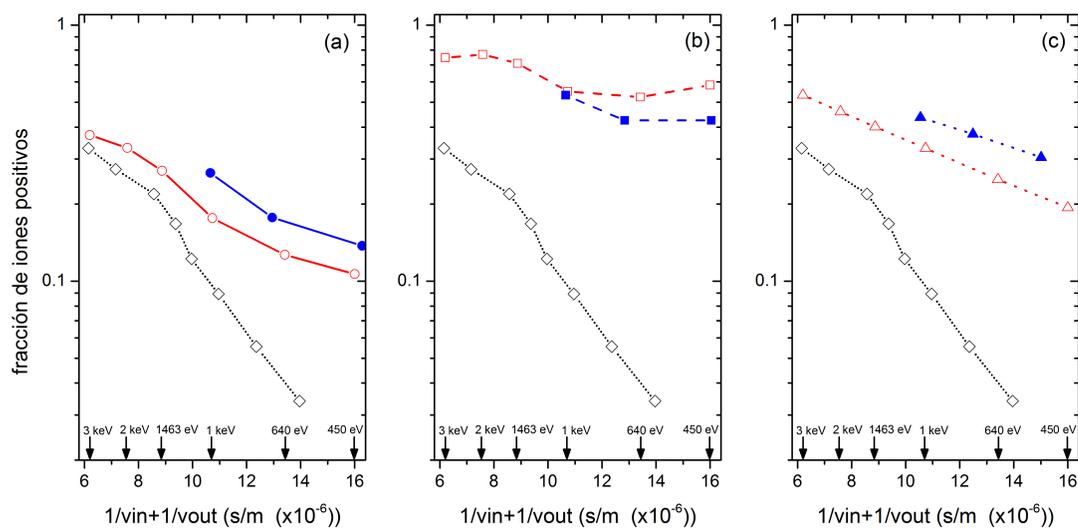


Fig. 6.7: Fracción de iones en función de la inversa de la velocidad del proyectil, resultados *spinless* de esta tesis con la base $(1s2s2p)$ (símbolos vacíos) vs cálculo de la Ref. [51] (símbolos llenos). a) Cálculo completo. b) Sólo resonante. c) Sólo Auger. Los diamantes vacíos corresponden a la fracción de iones medida de la Ref. [51].

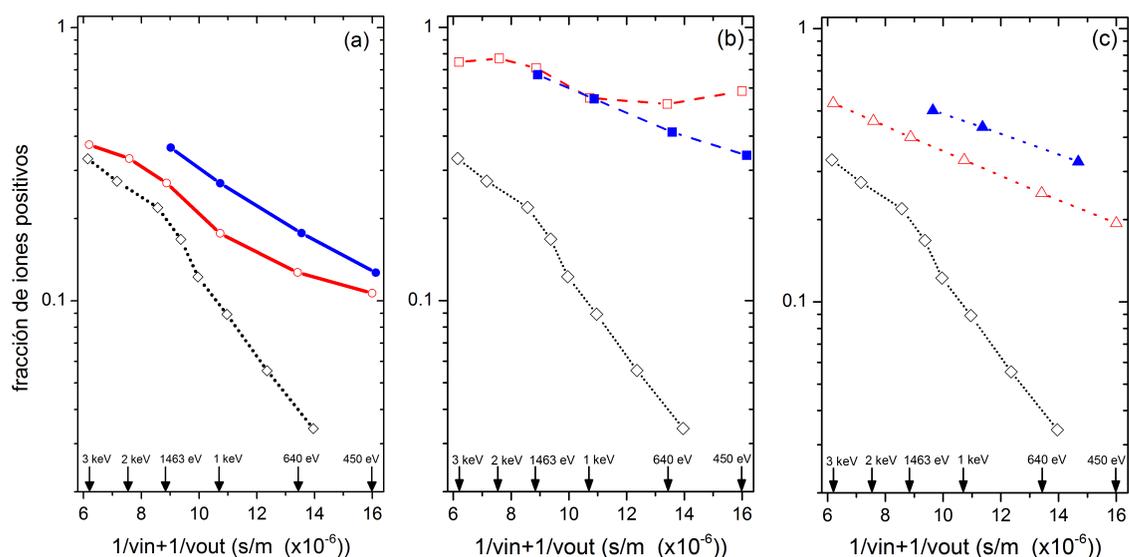


Fig. 6.8: Fracción de iones en función de la inversa de la velocidad del proyectil, resultados *spinless* de esta tesis con la base $(1s2s2p)$ (símbolos vacíos) vs cálculo de la Ref. [50] (símbolos llenos). a) Cálculo completo. b) Sólo resonante. c) Sólo Auger. Los diamantes vacíos corresponden a la fracción de iones medida de la Ref. [51].

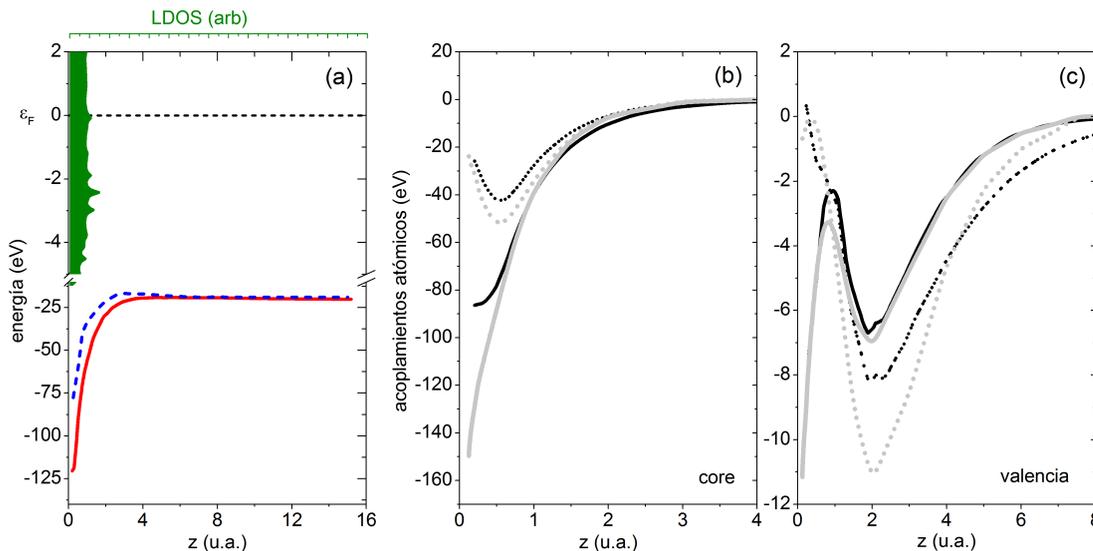


Fig. 6.9: Comparación entre los parámetros calculados por el Modelo de Enlace a pares y los calculados en la Ref. [51]. a) Niveles de energía en función de la distancia a la superficie. Nivel de energía calculado por el Modelo de Enlace a Pares (línea sólida), nivel de energía calculado en la Ref. [51] (línea de puntos). b) Acoplamiento con los estados del core: He-1s/Al-2s (línea sólida), He-1s/Al-2p_z (línea de puntos). c) Acoplamiento con los estados de valencia: He-1s/Al-3s (línea sólida), He-1s/Al-3p_z (línea de puntos). En (b) y (c) cálculo por el Modelo de Enlace a Pares (línea y puntos negros), cálculo de la Ref. [51] (línea y puntos grises). Los diamantes vacíos corresponden a la fracción de iones medida de la Ref. [51].

la Fig. 6.9(a) se compara el nivel de energía calculado por el Modelo de Enlace a Pares con el nivel de energía usado en las Refs. [50, 51]. Nuestro nivel por debajo del nivel de energía de las Refs. [50, 51], conduce a una neutralización Auger más eficiente (Figs. 6.7(c) y 6.8(c)), pero a la vez desfavorece el proceso de neutralización resonante (Figs. 6.7(b) y 6.8(b)), sumado también a los acoplamiento atómico más débiles en nuestro caso (ver Figs. 6.9(b) y Fig. 6.9(c)).

6.3.3 Análisis de la independencia de los procesos resonante y Auger.

La fracción de iones que sobrevive a la neutralización, teniendo en cuenta sólo el mecanismo Auger, responde a la siguiente expresión [13]:

$$P^+ = \exp\left(-v_c \left(\frac{1}{v_{in}} + \frac{1}{v_{out}}\right)\right), \quad (6.34)$$

donde v_c es una velocidad característica del metal y $v_{in/out}$ es la componente normal a la superficie de la velocidad en la trayectoria de entrada(salida). Las velocidades características de las Refs. [50, 51] y la correspondiente a nuestro cálculo Auger se resumen en la siguiente tabla:

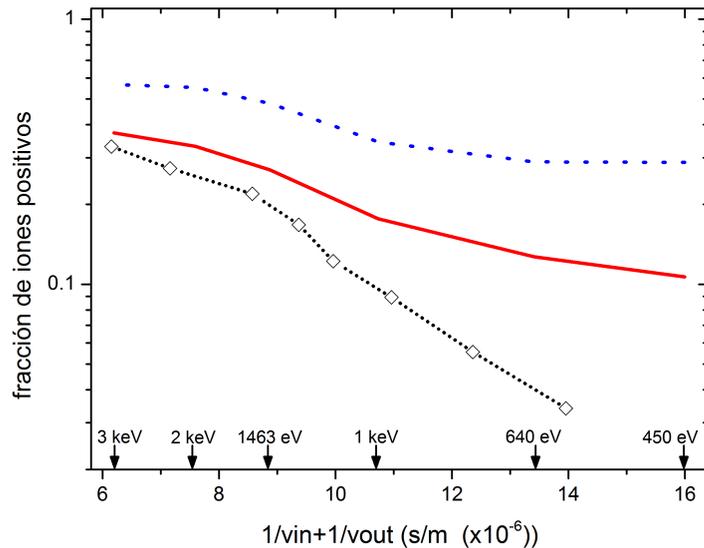


Fig. 6.10: Fracción de iones positivos en función de la inversa de la velocidad del proyectil. Cálculo *spinless* con la base extendida ($1s2s2p$) (línea sólida), cálculo semiclásico (línea de puntos). Los diamantes vacíos corresponden a la fracción de iones medida de la Ref. [51].

	Ref. [51]	Ref. [50]	Base $1s2s2p$
$v_c (\times 10^{-6} \text{ m/seg})$	0.034	0.039	0.045

Por último en la Fig. 6.10 se compara el cálculo *spinless* con la base extendida ($1s2s2p$) de la fracción de iones positivos en función de la inversa de la velocidad con el correspondiente calculado en la versión semiclásica (Ec. (6.1)). De esta figura se concluye que los mecanismos de neutralización Auger y resonante no se dan en regiones espaciales tan diferenciadas como en el caso de las Refs. [50, 51], por lo tanto no responden totalmente a la imagen semiclásica de procesos separables (Ec. (6.1)). Analizando la fracción de neutros en función de la distancia a la superficie mostrada en la Fig. 6.11, se puede ver las regiones en las que están activos ambos procesos, resonante y Auger. Se observa que a energías del ión más altas los dos procesos se definen a distancias equivalentes, mientras que a energías bajas el proceso resonante se define más cerca de la superficie. Luego, la interferencia entre ambos procesos es más pronunciada para mayor energía del ión incidente, donde los efectos de la evolución dinámica son más marcados.

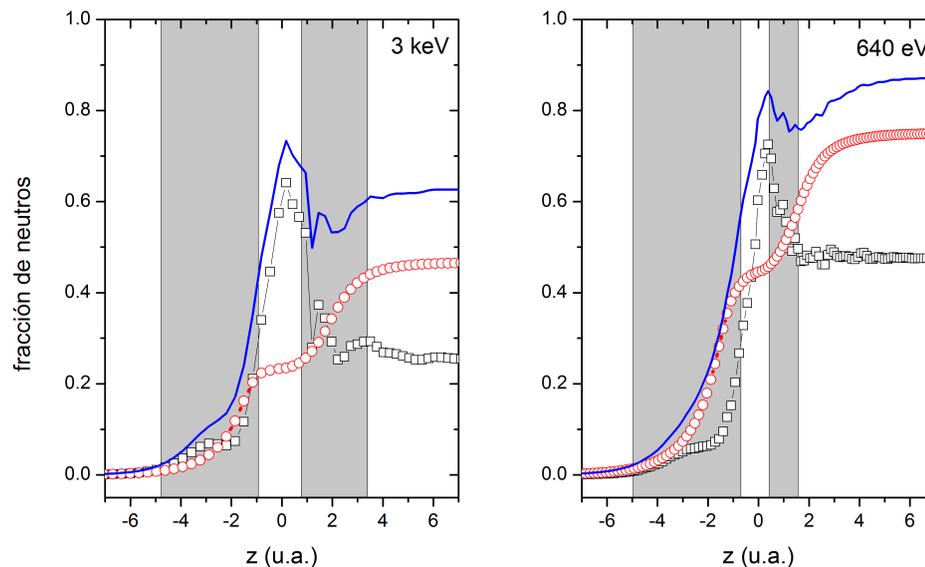


Fig. 6.11: Fracción de neutros en función de la distancia a la superficie discriminada en sus diferentes contribuciones. Sólo resonante (cuadrado), sólo Auger (círculos) y total (línea sólida). a) Energía cinética de entrada $E_{in} = 3$ keV. b) $E_{in} = 640$ eV. Las regiones sombreadas indican las zonas en las que están activos al mismo tiempo ambos procesos, Auger y resonante.

6.4 Conclusiones.

Se estudió la dispersión de He^+ por una superficie de $\text{Al}(100)$, usando el modelo de Anderson-Newns suplementado con términos Auger y resolviendo el problema dependiente del tiempo por medio de las Funciones de Green-Keldysh. Se encontró que los parámetros del Hamiltoniano de Anderson, nivel de energía y acoplamientos, calculados con el Modelo de Enlace de a Pares usando una base atómica extendida ($1s2s2p$) para el átomo de He, potencia la neutralización Auger y por lo tanto, disminuye la probabilidad que los iones de He sobrevivan como tal. Estos resultados mejoran el acuerdo con el experimento respecto de cálculos previos existentes en la literatura [50,51]. Cuando se incluye el efecto de la degeneración de espín aparece un desbalance entre las autoenergías de captura y pérdida, potenciando la pérdida. Sin embargo en sistema He/Al, el efecto es pequeño por estar el nivel de energía del He muy por debajo del nivel de Fermi de la superficie de $\text{Al}(100)$.

CAPÍTULO 7

Conclusiones Generales.

En esta tesis se analizaron los procesos dinámicos de transferencia de carga en la colisión de iones con superficies que involucran mecanismos resonantes y Auger. Se estudió fundamentalmente el efecto de la estructura electrónica del sólido (estructura de bandas, presencia de gaps superficiales) y los casos donde existe la posibilidad de que intervengan también canales excitados del proyectil. Se desarrolló un cálculo mecanocuántico dependiente del tiempo del proceso de transferencia de carga en el cual se describió al sistema interactuante a través de un Hamiltoniano de Anderson proyectado sobre el espacio de configuraciones electrónicas del átomo proyectil que resultan energéticamente más favorables para los procesos resonantes de intercambio de carga. El problema se resolvió por medio del Método de Ecuaciones de Movimiento (*EOM*) aplicado a funciones de Green-Keldysh adecuadas.

La influencia de los detalles de la estructura de bandas en la transferencia de carga entre átomos y superficies se estudió en los siguientes sistemas: Li^+ e H^+ como proyectiles en superficies como Cu, grafeno y HOPG, donde además se hicieron distintos tratamientos del término de correlación intra-atómica. El efecto de la correlación electrónica entre estado fundamental y excitados en el intercambio de carga ión-superficie se estudió en iones de He^+ dispersados por HOPG. Se analizó también el efecto de la estadística de espín y las interferencias entre los mecanismos de neutralización resonante y Auger al estado fundamental en el caso de He^+ dispersado por Al(100), aumentando la flexibilidad de la base atómica usada para describir al átomo de He.

Se encontró que los efectos de la estructura de bandas del sólido son importantes en el cálculo de magnitudes físicas tales como: anchos y corrimientos de nivel en el caso adiabático y ocupación

en el caso dependiente del tiempo. En los casos estudiados, el efecto de incluir los detalles finos de la estructura electrónica del sólido conllevan a una disminución del ancho de los niveles atómicos cuyas energías se encuentren cerca del nivel de Fermi, originados por la localización alrededor del punto Γ del módulo cuadrado del acoplamiento $V_{a\vec{k}}$, y a la presencia del máximo del gap superficial en este punto. Esto permitió explicar satisfactoriamente el incremento en la fracción de neutros a bajas energías observado experimentalmente en la dispersión de Li^+ por Cu y HOPG; además de los tiempos de vida media grandes medidos para los estados de átomos alcalinos adsorbidos en superficies de Cu. En el caso particular de la dispersión de Li por grafeno el efecto de localización es mayor para energías por debajo del nivel de Fermi. Se encontró que este efecto de localización del término de hibridización aumenta con el número de capas de átomos vecinos de la superficie involucrados en la interacción con el átomo, lo que conlleva a que la función de hibridización prácticamente no dependa del sitio de adsorción; además de favorecer la formación de un momento magnético local en este régimen de acoplamiento débil.

En el sistema H^+ /Grafeno se encontró que la función de hibridización $\Gamma_a^\sigma(\varepsilon)$ depende fuertemente del sitio de adsorción y que está en gran parte suprimida para energías que se corresponden con la banda de conducción. También se encontró una asimetría marcada de la función de hibridización alrededor del nivel de Fermi debido a las interferencias entre los átomos de C que son capaces de interactuar con el Hidrógeno en el sitio de adsorción *on top*. Por otro lado, se tratan las fluctuaciones de carga de neutro a negativo dentro de una aproximación de repulsión coulombiana intra-atómica infinita, la cual resulta válida puesto que el ancho del nivel de afinidad se reduce al incluir más de un átomo de C en la descripción de la superficie debido a las interferencias mecanocuánticas asociados con la estructura de bandas del grafeno. Así se explican las inesperadas fracciones de iones negativos en la dispersión a bajas energías de protones por HOPG.

En el caso de He^+ dispersado por HOPG nuestros resultados reproducen la alta neutralización medida a energías intermedias (1-6 keV), solamente cuando se consideran las configuraciones excitadas ($1s2s$) y ($1s2p$) junto con la fundamental ($1s^2$) de manera correlacionada en la interacción átomo-superficie. En este caso los efectos de correlación producen un incremento de la probabilidad de neutralización al estado fundamental por la presencia de los estados excitados. Se infiere que la contribución a la ocupación del estado fundamental debido a la desexcitación Auger no es despreciable y finalmente se concluye que los procesos de neutralización Auger también contribuyen a bajas energías de incidentes del ión.

Por último en la dispersión de He^+ por Al se encontró que la inclusión de los orbitales $2s$ y $2p$ en el He mejora el acuerdo con el experimento y que los efectos de fluctuación de espín disminuyen la fracción de neutros debido a que favorecen los procesos de pérdida electrónica. La interferencia entre ambos procesos es más importante a energías intermedias del proyectil.

Perspectivas.

Recientemente se encontraron evidencias experimentales relacionadas con la emisión de electrones secundarios en la dispersión de He^+ por Al, que sugieren la posibilidad de neutralización a estados excitados del He^+ [142, 157, 158]. De acuerdo con esto, debido a que los estados excitados del He^+ son de naturaleza más extendida, la neutralización resonante a dichos estados podría ser operativa a distancias comparables con las típicas para el mecanismo Auger, en éste caso se esperaría que estos dos procesos interfieran fuertemente. La propuesta de un modelo teórico para describir cuantitativamente estos diferentes procesos compitiendo y regulándose mutuamente por efectos de correlación, conjuntamente con una descripción realista de la interacción átomo-superficie, plantea un problema complejo pero de sumo interés desde el punto de vista básico.

Por otro lado, en el Capítulo 5 explicamos satisfactoriamente la alta neutralización de He^+ cuando es dispersado por HOPG, sin embargo a bajas energías esperamos que la neutralización al estado fundamental por el mecanismo Auger contribuya puesto que, los procesos resonantes, por si solos, no pueden justificar una neutralización completa del ión. Nuevamente un formalismo unificado en donde se incluyan los mecanismos resonantes ya estudiados junto con la neutralización Auger al estado fundamental podrían explicar la alta neutralización medida a bajas energías incidentes del ión [34].

APÉNDICE

APÉNDICE A

Resolución del sólido cúbico semi-infinito.

La función de onda $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n,i} C_{n,i}^{\vec{k}} \chi_{\vec{R}_{\parallel},i}^{\vec{k}}(\vec{r})$, satisface la ecuación de Schrodinger $\hat{H}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$. Multiplicando a la izquierda por alguna de las funciones $[\chi_{\vec{R}'_{\parallel},j}^{\vec{k}}(\vec{r})]^*$ e integrando sobre todo el volumen del sólido se obtiene:

$$\sum_{n,j} C_{n,i} \left[\sum_{\vec{R}'_{\parallel}, \vec{R}_{\parallel}} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot (\vec{R}_{\parallel} - \vec{R}'_{\parallel})} H_{mn}^{ij} - \sum_{\vec{R}'_{\parallel}, \vec{R}_{\parallel}} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot (\vec{R}_{\parallel} - \vec{R}'_{\parallel})} \varepsilon \langle \phi_j(\vec{r} - \vec{R}'_{\parallel} - (m-1)d\hat{z}) | \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_{\parallel} - (n-1)d\hat{z}) \rangle \right] = 0, \quad (\text{A.1})$$

donde:

$$H_{mn}^{ij} = \langle \phi_j(\vec{r} - \vec{R}'_{\parallel} - (m-1)d\hat{z}) | \hat{H} | \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_{\parallel} - (n-1)d\hat{z}) \rangle. \quad (\text{A.2})$$

En la aproximación *TB*, para este caso, se tiene:

$$H_{mn}^{ij} = \begin{cases} \alpha & n = m \neq 1, \vec{R}'_{\parallel} = \vec{R}_{\parallel} \\ \alpha_s & n = m = 1, \vec{R}'_{\parallel} = \vec{R}_{\parallel} \\ V_{ij} & n = m, \vec{R}'_{\parallel} = \vec{R}_{\parallel} \pm \vec{a}_x \hat{i} \\ V_{ij} & n = m, \vec{R}'_{\parallel} = \vec{R}_{\parallel} \pm \vec{a}_y \hat{j} \\ V_{s,ij} & n = m \pm 1, \vec{R}'_{\parallel} \parallel \vec{R}_{\parallel}, |\vec{R}'_{\parallel}| = |\vec{R}_{\parallel}|, m \geq 2 \\ V_{s,ij} & n = 2, m = 1, \vec{R}'_{\parallel} \parallel \vec{R}_{\parallel}, |\vec{R}'_{\parallel}| = |\vec{R}_{\parallel}|, \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

además:

$$\langle \phi_j(\vec{r} - \vec{R}'_{\parallel} - (m-1)d\hat{z}) | \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_{\parallel} - (n-1)d\hat{z}) \rangle = \delta_{mn} \delta_{\vec{R}'_{\parallel} \vec{R}_{\parallel}} \delta_{ij}. \quad (\text{A.4})$$

Para determinar los coeficientes $C_{n,l}$ suponiendo un sólo estado por sitio se reemplazan los elementos de matriz dados por la Ec. (A.3) y la relación de ortonormalidad Ec. (A.4), en la ecuación secular Ec. (A.1) para obtener el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} C_1 \varepsilon_s(\vec{k}_{\parallel}) - C_1 \varepsilon + C_2 V &= 0 \\ C_m \varepsilon_0(\vec{k}_{\parallel}) - C_m \varepsilon + C_{m+1} V + C_{m-1} V &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

para $m = 1$ y $m > 1$ respectivamente. $\varepsilon_s(\vec{k}_{\parallel})$ y $\varepsilon_0(\vec{k}_{\parallel})$ están dadas por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0(\vec{k}_{\parallel}) &= \alpha + 2V_{1l'} [\cos(k_x a_x) + \cos(k_y a_y)], \\ \varepsilon_s(\vec{k}_{\parallel}) &= \alpha_s + 2V_{1l'} [\cos(k_x a_x) + \cos(k_y a_y)]. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Sea:

$$X = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0(\vec{k}_{\parallel})}{V} \quad (\text{A.7})$$

$$z = \frac{\varepsilon_0(\vec{k}_{\parallel}) - \varepsilon_s(\vec{k}_{\parallel})}{V} = \frac{\alpha - \alpha_s}{V}, \quad (\text{A.8})$$

de esta manera las Ecs. (A.5) se pueden escribir:

$$\begin{aligned} (X + z)C_1 &= C_2 \\ XC_m &= C_{m+1} + C_{m-1}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Para resolver el sistema anterior, se propone $C_m = u^m$, que reemplazándolo en la Ec. (A.9) conduce a la siguiente expresión:

$$u^{m-1}[u^2 - Xu + 1] = 0,$$

para que esta tenga solución diferente a la trivial se requiere que: $u^2 - Xu + 1 = 0$. Haciendo $X = 2 \cos \theta$, sus soluciones tienen la forma: $e^{\pm i\theta}$, por lo tanto la forma de los coeficientes C_m responde a la expresión:

$$C_m = e^{\pm im\theta} = A \cos(m\theta) + B \sin(m\theta),$$

la cual se puede escribir en función de los polinomios de Tchebychev de primera y segunda especie:

$$\begin{aligned} T_m(\xi) &= \cos[m \arccos(\xi)] \\ U_m(\xi) &= \frac{\sin[(m+1) \arccos(\xi)]}{\sin[\arccos(\xi)]}, \end{aligned} \tag{A.10}$$

donde $\xi = \cos \theta$. Luego,

$$C_m = AT_m(\xi) + B \sin(\theta)U_{m-1}(\xi). \tag{A.11}$$

Debido a las condiciones de contorno $C_{N+1} = 0$, se obtiene:

$$A = -\frac{B \sin \theta U_N(\xi)}{T_{N+1}(\xi)}$$

reemplazo en la Ec. (A.11):

$$C_m = B \sin \theta \left[-\frac{U_N(\xi)}{T_{N+1}(\xi)} T_m(\xi) + U_{m-1}(\xi) \right]. \tag{A.12}$$

De la Ec. (A.9) y teniendo en cuenta las relaciones de recurrencia para los polinomios de Tchebychev:

$$\begin{aligned} T_{m+1}(\xi) - 2\xi T_m(\xi) + T_{m-1}(\xi) &= 0 \\ U_{m+1}(\xi) - 2\xi U_m(\xi) + U_{m-1}(\xi) &= 0 \\ T_0(\xi) &= 0 \\ T_1(\xi) &= \xi \\ U_0(\xi) &= 1 \\ U_1(\xi) &= 2\xi \end{aligned}$$

se llega a la siguiente identidad:

$$\frac{z}{1 + z \cos \theta} = \frac{U_N(\xi)}{T_{N+1}(\xi)} \quad (\text{A.13})$$

En la siguiente Sección se analizará la expresión para valores de θ reales y complejos.

A.1 θ real.

Para θ real corresponde a estados extendidos del sólido. Con coeficientes de peso de los distintos planos dados por la Ec. (A.12), y haciendo uso de la identidad Ec. (A.13) resultan:

$$C_m = B \sin \theta \left[-\frac{z}{1 + z \cos \theta} T_m(\xi) + U_{m-1}(\xi) \right].$$

Usando la condición de normalización $\sum_m |C_m|^2 = 1$, se llega a:

$$B = \sqrt{2} \frac{1 + z \cos \theta}{\sqrt{1 + z^2 + 2z \cos \theta}},$$

esto junto con los polinomios de Tchebychev se llega finalmente a:

$$C_m^{k_\perp} = \frac{z \sin[(m-1)k_\perp a] + \sin(mk_\perp a)}{\sqrt{\frac{1}{2}[z^2 + 2z \cos(k_\perp a) + 1]}}, \quad (\text{A.14})$$

Donde $k_\perp a = \theta$. Los valores de la energía para estos estados extendidos están dados por $X = 2 \cos \theta$:

$$\varepsilon(k_x, k_y, k_\perp) = \alpha + 2V[\cos(k_x a_x) + \cos(k_y a_y) + 2V \cos(k_\perp a)], \quad (\text{A.15})$$

con $k_\perp a$ variando entre 0 y π .

A.2 θ complejo: $\theta = \eta + i\mu$.

En este caso:

$$X = 2 \cos \theta = 2 \cos(\eta + i\mu) = 2[\cos \eta \cosh \mu + i \sin \eta \sinh \mu],$$

dado que X debe ser real, entonces $\sin \eta \sinh \mu = 0$. Si defino $\mu \neq 0$ entonces $\eta = 0, \pi$, con lo que:

$$X = \begin{cases} 2 \cosh \mu & \eta = 0 \\ -2 \cosh \mu & \eta = \pi \end{cases},$$

y los los coeficientes C_m en función de θ , dados por la Ec. (A.12) quedarían:

$$C_m = \frac{B \sin[(m - N - 1)\theta]}{\cos[(N + 1)\theta]}. \quad (\text{A.16})$$

A continuación se analizarán las dos posibilidades para θ .

A.2.1 $\theta = i\mu$

Reemplazando θ en la Ec. (A.16), se tiene:

$$C_m = iB \left[\frac{e^{m\mu} e^{-(N+1)\mu} - e^{-m\mu} e^{(N+1)\mu}}{e^{-(N+1)\mu} + e^{(N+1)\mu}} \right].$$

Considerando $N \rightarrow \infty$:

$$C_m = -iB e^{-m\mu} = AL^m \quad (\text{A.17})$$

donde $L = e^{-\mu}$ y $A = -iB$. Además, para que efectivamente sean estados superficiales, L debe cumplir: $0 < L < 1$. La constante A se determina por normalización $\sum_m |C_m^\mu|^2 = 1$, entonces:

$$A = \frac{1}{\sqrt{\sum_m L^{2m}}}$$

Como N tiende a infinito, como es de esperarse en un sólido real:

$$\Rightarrow A = \frac{\sqrt{1 - L^2}}{L}, \quad (\text{A.18})$$

por lo tanto:

$$C_m = \frac{\sqrt{1 - L^2}}{L} L^m \quad (\text{A.19})$$

Teniendo en cuenta que $X = 2 \cosh \mu = \frac{1}{L} + L$, se llega a: $L = \frac{1}{z}$, hago uso de la Ec. (A.9), para obtener: $X = L - z$, de este modo resulta que la energía del estado superficial es:

$$\varepsilon(k_x, k_y) = \alpha_s + 2V[\cos(k_x a_x) + \cos(k_y a_y)] + \frac{V^2}{\alpha_s - \alpha}$$

La condición para que exista este estado superficial es: $0 < L < 1 \Rightarrow 0 < \frac{V}{\alpha_s - \alpha} < 1 \Rightarrow \alpha_s > \alpha + V$.

A.2.2 $\theta = \pi + i\mu$

De manera análoga al caso anterior se obtiene:

$$C_{ml}^L = \frac{\sqrt{1 - L^2}}{L} (-L)^m \quad (\text{A.20})$$

y

$$\varepsilon(k_x, k_y) = \alpha_s + 2V[\cos(k_x a_x) + \cos(k_y a_y)] - \frac{V^2}{\alpha - \varepsilon_s} \quad (\text{A.21})$$

La condición para que exista este estado superficial es: $0 < L < 1 \Rightarrow 0 < \frac{V}{\alpha - \alpha_s} < 1 \Rightarrow \alpha_s < \alpha - V$.

Bibliografía

- [1] D. P. Smith, J. Appl. Phys., **18**, 340 (1967). [1](#)
- [2] D. P. Smith, Surf. Sci., **25**, 171 (1971). [1](#)
- [3] H. H. Brongersma y P. M. Mul, Chemical Phys. Lett., **14**, 380 (1972). [1](#)
- [4] H. H. Brongersma y P. M. Mul, Surf. Sci., **35**, 393 (1973). [1](#)
- [5] S. H. Begemann y A. L. Boers, Surf. Sci., **30**, 134 (1972). [1](#)
- [6] W. Heiland y E. Taglauer, J. Vac. Technol., **9**, 620 (1972). [1](#)
- [7] E. Taglauer y W. Heiland, Appl. Phys., **9**, 261 (1976). [1](#)
- [8] R. C. McCune, J. Vac. Sci. Technol., **18**, 700 (1981). [1](#)
- [9] M. Aono, Nucl. Instrum. Meth. B, **2**, 374 (1984). [1](#)
- [10] E. Taglauer, Appl. Phys. A, **38**, 161 (1985). [1](#)
- [11] H. H. Brongersma, M. Draxler, M. Ridder y P. Bauer, Surf. Sci. Reports, **62**, 63 (2007). [1](#), [18](#), [97](#)
- [12] T. M. Buck, Y. S. Chen, G. H. Wheatly y W. F. Weg, Surface Science Reports, **47**, 244 (1975). [2](#)
- [13] H. D. Hagstrum, Phys. Rev., **96**, 336 (1954). [3](#), [4](#), [98](#), [124](#), [140](#)
- [14] R. Souda y M. Aono, Nuclear Inst. Method in Phys. Res., **114**, B15 (1986). [4](#), [124](#)
- [15] J. Los y J. J. C. Geerlings, Physics Reports, **135**, 190 (1990). [6](#)

-
- [16] N. H. Tolk, P. Bucksbaum, N. Gershenfeld, J. S. Kraus, R. J. Morris, D. E. Murnick, J. C. Tully, R. R. Daniels, G. Margaritondo y N. G. Stoffel, Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B, **22**, 457 (1984). [6](#)
- [17] P. Avouris y B. N. J. Persson, J. Phys. Chem., **88**, 837 (1984). [6](#)
- [18] N. Néel, J. Kröger, L. Limat, K. Palotas, N. A. Hofer y R. Berndt, Phys. Rev. Lett., **98**, 016801 (2007). [6](#)
- [19] J. Merino y O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett., **93**, 156601 (2004). [6](#)
- [20] M. Bauer, S. Pawlik y M. Aeschlimann, Phys. Rev. B, **55**, 10040 (1997). [6](#), [26](#)
- [21] S. Ogawa, H. Nagano y H. Petek, Phys. Rev. Lett., **82**, 1931 (1999). [6](#), [26](#)
- [22] H. Petek, M. J. Weida, H. Nagano y S. Ogawa, Science, **288**, 1402 (2000). [6](#), [26](#)
- [23] J. Zhao, N. Pontius, A. Winkelmann, V. Sametoglu, A. Kubo, A. G. Borisov, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, H. Petek, Phys. Rev. B, **78**, 085419 (2008). [6](#), [26](#)
- [24] A. R. Canario, T. Kravchuk y V. Esaulov, New. J. Phys., **8**, 22 (2006). [6](#), [27](#), [41](#), [53](#)
- [25] F. Bonetto, M. A. Romero, E. A. García, R. A. Vidal, J. Ferrón y E. C. Goldberg, Phys. Rev. B, **78**, 075422 (2008). [6](#), [24](#), [26](#), [37](#), [64](#), [91](#), [92](#), [114](#)
- [26] R. A. Vidal, F. Bonetto, J. Ferrón, M. A. Romero, E. A. García y E. C. Goldberg, Surf. Sci., **605**, 18 (2011). [6](#), [37](#), [64](#), [93](#)
- [27] P. Nordlander y J. C. Tully, Phys. Rev. Lett, **61**, 990 (1988). [6](#), [25](#)
- [28] P. Nordlander y J. C. Tully, Phys. Rev. B, **42**, 15564 (1990). [6](#), [25](#), [26](#)
- [29] P. Nordlander y J. C. Tully, Surf. Sci, **211/212**, 207 (1989). [6](#), [25](#)
- [30] A. G. Borisov, D. Teillet-Billy y J. P. Gauyacq, Phys. Rev. Lett, **68**, 2842 (1992). [6](#), [25](#), [97](#)
- [31] J. P. Gauyacq y A. G. Borisov, J. Phys. Condens. Matter, **10**, 6585 (1998). [6](#), [25](#)
- [32] E. A. García, M. A. Romero, C. González y E. C. Goldberg, Surf. Sci., **603**, 597 (2009). [6](#), [24](#), [26](#), [27](#), [37](#), [39](#)
- [33] L. C. A. Oetelaar, S. N. Mikhailov y H. H. Brongersma, Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B, **85**, 420 (1994). [7](#)
- [34] R. Souda y K. Yamamoto, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B, **125**, 256 (1997). [7](#), [98](#), [145](#)

-
- [35] N. Bajales, L. Cristina, S. Mendoza, R. Baragiola, E. Goldberg y J. Ferrón, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 227604 (2008). [7](#), [24](#), [26](#)
- [36] N. B. Luna, F. J. Bonetto, R. A. Vidal, E. C. Goldberg y J. Ferrón, *J. of Molec. Catalysis A: Chem.*, **281**, 237 (2008). [7](#), [98](#), [99](#), [104](#), [111](#), [117](#), [122](#)
- [37] P. W. Anderson, *Phys. Rev. B*, **41**, 1123 (1961). [8](#), [10](#), [84](#)
- [38] L. V. Keldysh, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **47**, 1515 (1964). [8](#), [10](#), [14](#)
- [39] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP*, **20**, 1018 (1965). [8](#), [10](#), [14](#)
- [40] D. M. Newns, *Phys. Rev. B*, **178**, 1123 (1969). [9](#), [10](#), [22](#)
- [41] R. Brako y D. M. Newns, *Surf. Sci*, **108**, 253 (1981). [9](#), [10](#), [25](#), [97](#)
- [42] P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg y M. C. G. Passeggi, *Phys. Rev. B*, **58**, 5007 (1998). [9](#), [22](#), [23](#), [24](#), [26](#)
- [43] P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg y M. C. G. Passeggi, *J.Phys. Condens. Matter*, **12**, 8369 (2000). [9](#), [24](#), [26](#)
- [44] *Gaussian Basis Set for Molecular Calculation*, S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowsky, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai y H. Tatewaki S. Huzinaga (Elsevier, Amsterdam, 1984). [10](#), [23](#), [68](#), [101](#), [134](#)
- [45] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965). [10](#), [23](#), [68](#), [101](#), [134](#)
- [46] *The Kondo Problem to Heavy Fermions.*, A. C. Hewson (Cambridge University Press., 1993). [10](#)
- [47] N. E. Bickers, *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 845 (1987). [10](#)
- [48] E. C. Goldberg y M. C. G. Passeggi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 4259 (1993). [11](#)
- [49] E. C. Goldberg y F. Flores, *Phys. Rev. B*, **45**, 8657 (1992). [11](#)
- [50] E. A. García, N. P. Wang, R. C. Monreal y E. C. Goldberg, *Phys. Rev. B*, **67**, 205426 (2003). [17](#), [125](#), [127](#), [137](#), [139](#), [140](#), [141](#), [142](#)
- [51] N. P. Wang, E. A. García, R. Monreal, F. Flores, E. C. Goldberg, H. H. Brongersma y P. Bauer, *Phys. Rev. A*, **64**, 012901 (2001). [18](#), [98](#), [124](#), [125](#), [137](#), [138](#), [139](#), [140](#), [141](#), [142](#)
- [52] D. C. Langreth y P. Nordlander, *Phys. Rev. B*, **43**, 2541 (1991). [19](#), [94](#)
- [53] T. B. Grimley, *Proc. Phys. Soc. London*, **90**, 751 (1967). [22](#)

-
- [54] T. B. Grimley, Proc. Phys. Soc. London, **92**, 776 (1967). [22](#)
- [55] T. B. Grimley, J. Phys. C, **3**, 1934 (1970). [22](#)
- [56] P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg y M. C. G. Passeggi, Phys. Rev. A, **50**, 4643 (1994). [22](#), [26](#)
- [57] J. O. Lugo, L. I. Vergara, P. Bolcatto y E. C. Goldberg, Phys. Rev. A, **65**, 022503 (2002). [22](#)
- [58] P. O. Lowdin, J. Chem. Phys., **18**, 365 (1950). [22](#)
- [59] J. P. Lewis, K. R. Glaesemann, G. A. Voth, J. Fritsch, A. A. Demkok, J. Ortega y O. F. Sankey, Phys. Rev. B, **64**, 195103 (2001). [22](#), [69](#), [134](#)
- [60] P. Jelinek, H. Wang, J. P. Lewis, O. F. Sankey y J. Ortega, Phys. Rev. B, **71**, 235101 (2005). [22](#), [24](#), [69](#), [102](#), [134](#)
- [61] *Programa Comercial GAUSSIAN 98*, (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998). [23](#)
- [62] M. C. Torralba, P. G. Bolcatto y E. C. Goldberg, Phys. Rev. B, **68**, 075406 (2003). [23](#), [24](#), [26](#)
- [63] S. Ossicini, C. M. Bertoni y P. Gies, Europhys. Lett, **1**, 661 (1986). [23](#)
- [64] J. P. James, K. R. Glaesemann, G. A. Voth, J. Fritsch, A. A. Demkok, J. Ortega y O. F. Sankey, Phys. Rev. B, **64**, 195103 (2001). [24](#), [102](#)
- [65] E. C. Goldberg, R. Monreal, F. Flores, H. H. Brongersma y P. Bauer, Surf. Sci., **440**, L875 (1999). [24](#), [26](#), [98](#), [124](#)
- [66] E. A. García, C. G. Pascual, P. G. Bolcatto, M. C. G. Passeggi y E. C. Goldberg, Surf. Sci., **600**, 2195 (2006). [24](#), [26](#)
- [67] F. Bonetto, M. A. Romero, E. A. García, R. Vidal, J. Ferrón y E. C. Goldberg, Europhys. Lett, **80**, 53002 (2007). [24](#), [26](#), [112](#)
- [68] A. Blandin, A. Nourtier y D. Hone, J. Phys. (París), **37**, 369 (1976). [25](#), [97](#)
- [69] J. K. Norskov y B. I. Lundquist, Phys. Rev. B, **19**, 5661 (1979). [25](#)
- [70] R. Brako, Phys. Rev. B, **30**, 5629 (1984). [25](#)
- [71] J. N. M. Wunnik, J. J. Geerlings y J. Los, Surf. Sci, **131**, 1 (1983). [25](#)
- [72] J. Burgdörfer y E. Kupfer, Phys. Rev. Lett, **57**, 2649 (1986). [25](#)

-
- [73] R. Brako y D. M. Newns, *Vacuum*, **32**, 39 (1982). [25](#)
- [74] M. L. Yu y N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett*, **50**, 127 (1983). [25](#)
- [75] B. R. Junker, *Adv. At. Mol. Phys*, **18**, 207 (1982). [25](#)
- [76] W. P. Reinhardt, *Ann. Rev. Phys. Chem*, **33**, 223 (1982). [25](#)
- [77] M. Bauer, S. Pawlik y M. Aeschlimann, *Phys. Rev. B*, **60**, 5016 (1999). [26](#)
- [78] A. G. Borisov, D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, H. Winter y G. Dierkes, *Phys. Rev. B*, **54**, 17166 (1996). [26](#)
- [79] N. D. Lang y A. R. Williams, *Phys. Rev. B*, **18**, 616 (1978). [26](#)
- [80] A. G. Borisov, A. K. Kazansky y J. P. Gauyacq, *Surf. Sci*, **430**, 165 (1999). [26](#)
- [81] J. P. Gauyacq, A. G. Borisov, G. Rassev y A. K. Kazansky, *Faraday Discuss.*, **117**, 15 (2000). [26](#)
- [82] A. G. Borisov, A. K. Kazansky y J. P. Gauyacq, *Phys. Rev. B*, **59**, 10 935 (1999). [26](#), [97](#)
- [83] A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, E. V. Chulkov, V. M. Silkin y P. M. Echenique, *Phys. Rev. B*, **65**, 235434 (2002). [26](#)
- [84] J. Sjakste, A. G. Borisov y J. P. Gauyacq, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 156101 (2004). [26](#)
- [85] K. Niedfeldt, E. Carter y P. Nordlander, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3751 (2004). [26](#)
- [86] K. Niedfeldt, P. Nordlander y E. Carter, *Phys. Rev. B*, **74**, 115109 (2006). [26](#)
- [87] K. Niedfeldt, E. Carter y P. Nordlander, *Surf. Sci*, **600**, L291 (2006). [26](#)
- [88] T. Kravchuk, Y. Bandourine, A. Hoffman y V. A. Esaulov, *Surf. Sci*, **600**, L265 (2006). [27](#)
- [89] A. R. Canario, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq y V. A. Esaulov, *Phys. Rev. B*, **71**, 756 121401-1/4 (2005). [27](#)
- [90] H. Hamoudi, C. Dablemont y V. A. Esaulov, *Surf. Sci*, **8**, 2486 (2008). [27](#)
- [91] T. Hecht, H. Winter, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq y A. K. Kazanszky, *Phys. Rev. Lett*, **84**, 2517 (2000). [27](#)
- [92] H. O-Yang, B. Källebring y R. A. Marcus, *J. Phys. C:*, **98**, 7405 (1993). [36](#)
- [93] N. V. Smith, C. T. Chen y M. Weinert, *prb*, **40**, 7565 (1989). [39](#)

-
- [94] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim, *Rev. of Modern Physics*, **81**, 109 (2009). [62](#), [66](#), [79](#)
- [95] V. Geringer, M. Liebmann, T. Echtermeyer, S. Runte, M. Schmidt, R. Rückamp, M. C. Lemme y M. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 076102 (2009). [62](#)
- [96] G. Li, A. Luican y E. Andrei, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 176804 (2009). [62](#)
- [97] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl y M. F. Crommie, *Nature Phys.*, **4**, 627 (2008). [62](#)
- [98] D. M. Eigler y E. K. Schweizer, *Nature (London)*, **344**, 524 (1990). [62](#)
- [99] K. Sengupta y G. Baskaran, *Phys. Rev. B*, **77**, 045417 (2008). [62](#)
- [100] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. M. R. Peres y A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 026805 (2008). [62](#)
- [101] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos y A. A. Firsov, *Nature (London)*, **438**, 197 (2005). [62](#)
- [102] A. K. Geimand y K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007). [62](#)
- [103] J. A. Vergés y P. L. Andres, *Phys. Rev. B*, **81**, 075423 (2010). [62](#)
- [104] J. Bang y K. J. Chang, *Phys. Rev. B*, **81**, 193412 (2010). [62](#)
- [105] D. Jacob y G. Kotliar, *Phys. Rev. B*, **82**, 085423 (2010). [62](#)
- [106] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson y A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B*, **77**, 035427 (2008). [62](#), [75](#)
- [107] A. Bostwick, J. L. McChesney, K. V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, S. D. Kevan y E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 056404 (2009). [62](#)
- [108] O. V. Yazyev y L. Helm, *Phys. Rev. B*, **75**, 125408 (2007). [62](#)
- [109] T. O. Wehling, H. P. Dahal, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, H. C. Manoharan y A. V. Balatsky, *Phys. Rev. B.*, **81**, 085413 (2010). [62](#), [63](#), [90](#)
- [110] M. Khantha, N. A. Cordero, L. M. Molina, J. A. Alonso y L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B.*, **70**, 125422 (2004). [62](#), [64](#), [74](#)
- [111] K. T. Chan, J. B. Neaton y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.*, **77**, 235430 (2008). [62](#), [64](#), [74](#)

-
- [112] T. O. Wehling, M. I. Katsnelson y A. I. Lichtenstein, *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 125 (2009). [62](#)
- [113] A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, P. Pyykko y R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 126807 (2009). [62](#)
- [114] L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai y J. Deng, *Physica B*, **405**, 3337 (2010). [62](#)
- [115] R. E. Mapasha y N. Chetty, *Comput. Mater. Sci.*, **49**, 787 (2010). [62](#), [64](#), [74](#)
- [116] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. vandenBrink y P. J. Kelly, *Phys. Rev. B.*, **79**, 195425 (2009). [62](#)
- [117] Y. Yagi, T. M. Briere, H. F. M. Sluiter, V. Kumar, A. A. Farajian y Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B.*, **69**, 075414 (2004). [62](#)
- [118] P. S. Cornaglia, G. Usaj y C. A. Balseiro, *Phys. Rev. Letter.*, **102**, 046801 (2009). [63](#)
- [119] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. M. R. Peres y A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 026805 (2008). [63](#)
- [120] B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres y A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 206804 (2009). [63](#), [74](#)
- [121] U. Fano, *Phys. Rev. B*, **124**, 1866 (1961). [63](#)
- [122] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, A. V. K. Y. Ma y R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett*, **93**, 187202 (2004). [75](#)
- [123] E. J. Duplock, M. Scheffler y P. J. D. Lindan, *Phys. Rev. Lett*, **92**, 225502 (2004). [75](#)
- [124] M. A. Romero, F. Flores y E. C. Goldberg, *Phys. Rev. B*, **80**, 235427 (2009). [81](#), [82](#)
- [125] A. D. Dente, R. A. Bustos-Marún y H. M. Pastawski, *Phys. Rev. A*, **78**, 062116 (2008). [84](#)
- [126] E. Rufeil-Fiori y H. M. Pastawski, *Physica B*, **404**, 2812 (2009). [84](#)
- [127] M. A. Romero y E. C. Goldberg, *Phys. Rev. B*, **74**, 195419 (2006). [86](#)
- [128] M. V, C. W, J. T, C. M. F y W. N. S, *Phys. Rev. B*, **64**, 165412 (2001). [90](#)
- [129] J. J. C. Geerlings y J. Los, *Phys. Rep.*, **190**, 133 (1990). [97](#)
- [130] J. Merino y J. B. Marston, *Phys. Rev. B*, **58**, 6982 (1998). [97](#)

-
- [131] J. B. Marston, D. R. Andersson, E. R. Behringer, B. H. Cooper, C. A. DiRubio, G. A. Kimmel y C. Richardson, *Phys. Rev. B*, **48**, 7809 (1993). [97](#)
- [132] P. Kurpick, U. Thumm y U. Wille, *Phys. Rev. A*, **56**, 543 (1997). [97](#)
- [133] R. A. Baragiola y C. Dukes, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2547 (1996). [98](#)
- [134] M. A. Cazalilla, N. Lorente, R. D. Muiño, J.-P. Gauyacq, D. Teillet-Billy y P. M. Echenique, *Phys. Rev. B*, **58**, 13991 (1998). [98](#), [124](#), [125](#)
- [135] M. Alducin, J. I. Juaristi, R. D. Muiño, M. Rösler y P. M. Echenique, *Phys. Rev. A*, **72**, 024901 (2005). [98](#)
- [136] Y. Bandurín, V. A. Esaulov, L. Guillemot y R. C. Monreal, *Phys. Rev. Lett*, **92**, 017601 (2004). [98](#)
- [137] D. Valdes, E. C. Goldberg, J. M. Blanco y R. C. Monreal, *Phys. Rev. B*, **71**, 245417 (2005). [98](#), [124](#)
- [138] D. Goebel, D. Valdés, E. Abad, R. C. Monreal, D. Primetzhofer y P. Bauer, *Phys. Rev. B*, **84**, 165428 (2011). [98](#)
- [139] R. C. Monreal y N. Lorente, *Phys. Rev. B*, **52**, 4760 (2005). [98](#)
- [140] N. Lorente, R. C. Monreal y M. Alducin, *Phys. Rev. A*, **49**, 4716 (1994). [98](#)
- [141] M. Alducin, *Phys. Rev. A*, **53**, 4222 (1996). [98](#)
- [142] N. Bajales, J. Ferrón y E. C. Goldberg, *Phys. Rev. B*, **76**, 245431 (2007). [98](#), [145](#)
- [143] S. Tsuneyuki y M. Tsukada, *Phys. Rev. B*, **34**, 5758 (1986). [98](#)
- [144] S. N. Mikhailov, R. J. M. Elfrink, J. P. Jacobs, L. C. A. Oetelaar, P. J. Scanlon y H. H. Brongersma, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, **93**, 210 (1994). [98](#)
- [145] R. Cortenraad, A. W. D. Gon, H. H. Brongersma, S. N. Ermolov y V. G. Glebovsky, *Phys. Rev. B*, **65**, 195414 (2002). [98](#)
- [146] J. C. Lancaster, F. J. Kontur, G. K. Walters y F. B. Dunning, *Phys. Rev. B*, **67**, 115413 (2003). [98](#)
- [147] S. Wethekam y H. Winter, *Surf. Sci.*, **596**, L319 (2005). [98](#), [124](#)
- [148] E. C. Goldberg, F. Flores y R. C. Monreal, *Phys. Rev. B*, **71**, 035112 (2005). [98](#), [106](#), [114](#)

- [149] *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions, Springer Series in Chemical Physics 31*, A. A. Radzig y B. M. Smirnov S. Huzinaga (Springer-Verlag, 1985). [101](#), [102](#)
- [150] H. Shao, D. C. Langreth y P. Nordlander, *Phys. Rev. B*, **49**, 13929 (1994). [114](#)
- [151] J. Merino y J. B. Marston, *Phys. Rev. B*, **69**, 115304 (1994). [114](#)
- [152] H. Shao, P. Nordlander y D. C. Langreth, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 948 (1996). [114](#)
- [153] R. A. Baragiola, *Rad. Effects. Lett.*, **61**, 47 (1982). [124](#)
- [154] W. More, J. Merino, R. C. Monreal, P. Pou y F. Flores, *Phys. Rev. B*, **58**, 7385 (1998). [124](#), [128](#)
- [155] M. A. Vicente, V. H. Ponce y E. C. Goldberg, *Phys. Rev. B*, **57**, 14919 (1998). [125](#), [127](#)
- [156] E. A. García y R. Monreal, *Phys. Rev. B.*, **61**, 13565 (2000). [127](#)
- [157] J. C. Lankaster, F. J. Kontur, G. K. Watters y F. B. Dunning, *Phys. Rev. B*, **67**, 115413 (2003). [145](#)
- [158] N. Bajales, J. Ferron y E. C. Goldberg, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 401 (2007). [145](#)