



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la UNL para la obtención del grado académico de  
DOCTOR EN ENERGÍA Y MATERIALES AVANZADOS  
en el campo de física de la materia condensada

**MODELOS DE CORRELACIÓN ELECTRÓNICA  
MULTIORBITAL PARA DESCRIBIR SISTEMAS  
INTERACTUANTES ÁTOMO-SUPERFICIE EN Y  
FUERA DEL EQUILIBRIO**

Autor

**Mg. Ing. Marcos Sebastián Tacca**

Lugar de trabajo

Instituto de Física del Litoral, CONICET - UNL, Santa Fe, Argentina  
Institut für Elektrochemie, Universität Ulm, Ulm, Alemania

Directora (Argentina)  
**Dra. Edith Goldberg**

Director (Alemania)  
**Prof. Dr. Timo Jacob**

Miembros del Jurado  
Prof. Dr. Axel Groß  
Dra. Ana María Llois  
Dr. Javier Schmidt



# Índice de contenidos

Índice de contenidos	iii
Resumen	vii
Abstract	ix
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos generales . . . . .	3
1.2. Estructura de la tesis . . . . .	3
1.3. Publicaciones . . . . .	5
<b>2. Aspectos teóricos</b>	<b>7</b>
2.1. Generalidades: sistemas átomo-superficie . . . . .	8
2.1.1. Sistemas atómicos . . . . .	8
2.1.2. Superficie . . . . .	8
2.1.3. Procesos de transferencia de carga . . . . .	8
2.2. Técnicas experimentales . . . . .	9
2.2.1. Dispersión de iones de baja energía . . . . .	9
2.2.2. Microscopía de efecto túnel . . . . .	10
2.3. Hamiltoniano atómico . . . . .	11
2.3.1. Introducción . . . . .	11
2.3.2. Hamiltoniano atómico en segunda cuantificación . . . . .	13
2.4. Hamiltoniano del sólido . . . . .	14
2.4.1. Introducción . . . . .	14
2.4.2. Teoría del funcional densidad . . . . .	14
2.5. Hamiltoniano de Anderson . . . . .	16
2.6. Regímenes de correlación y efecto Kondo . . . . .	17
2.6.1. Formas de línea Fano . . . . .	20
2.7. Hamiltoniano iónico . . . . .	21
2.8. Formalismo de Green-Keldysh y método de ecuaciones de movimiento . . . . .	23
2.8.1. Formalismo de Green-Keldysh . . . . .	23
2.8.2. Método de ecuaciones de movimiento . . . . .	24
2.9. Parámetros del Hamiltoniano . . . . .	25
2.9.1. Combinación lineal de orbitales atómicos . . . . .	25
2.9.2. Términos de acoplamiento átomo-banda . . . . .	29
2.9.3. Niveles de energía . . . . .	32

<b>3. Modelos de Anderson multiorbitales</b>	<b>35</b>
3.1. Introducción	35
3.1.1. Configuraciones	35
3.1.2. Hamiltoniano	36
3.1.3. Probabilidades de ocupación y términos átomo-banda	37
3.2. Cálculo de las funciones de Green	40
3.2.1. Equilibrio	42
3.2.2. Fuera del equilibrio: dinámica	48
3.2.3. Fuera del equilibrio: estado estacionario	51
3.2.4. Implementación numérica	54
3.3. Consideraciones de simetría	54
3.4. Análisis de resonancias Kondo	56
<b>4. Co adsorbido sobre grafeno</b>	<b>63</b>
4.1. Introducción	63
4.2. Cálculo DFT: geometría de equilibrio y ocupación orbital	64
4.3. Modelo y método de resolución	65
4.3.1. Espacio de configuraciones atómicas	65
4.3.2. Modelo	65
4.3.3. Consideraciones de simetría	66
4.4. Parámetros del Hamiltoniano	67
4.4.1. Términos de acoplamiento átomo-banda	67
4.4.2. Niveles de energía	69
4.5. Sistema Co-grafeno en equilibrio	71
4.5.1. Probabilidades de ocurrencia y densidades espectrales	71
4.5.2. Aproximaciones reduciendo el espacio de configuraciones	74
4.5.3. Comportamiento con la temperatura	76
4.6. Sistema Co-grafeno fuera del equilibrio	78
4.6.1. Consideraciones teóricas y cálculo de parámetros	78
4.6.2. Análisis de la conductancia diferencial	79
4.7. Conclusiones del capítulo	82
<b>5. Co adsorbido sobre grafeno crecido en Ru(0001)</b>	<b>85</b>
5.1. Introducción	86
5.1.1. Geometría	86
5.1.2. Sitios de adsorción del Co	86
5.2. Cálculo de parámetros	88
5.2.1. Densidad de estados y autoenergías	88
5.2.2. Niveles de energía	92
5.3. Fluctuación entre configuraciones con 7 y 8 electrones	94
5.3.1. Ocupaciones y densidades espectrales	94
5.4. Fluctuación entre configuraciones con 8 y 9 electrones	103
5.4.1. Ocupaciones y densidades espectrales	104
5.5. Conductancia	108
5.5.1. $S = 1$	109
5.5.2. $S = 3/2$	114
5.5.3. Espacio de configuraciones reducido y anisotropía de espín	116

5.6. Conclusiones del capítulo . . . . .	121
<b>6. Co adsorbido sobre superficies de Cu</b>	<b>123</b>
6.1. Extensión del modelo: incorporación de un orbital no correlacionado . . . . .	124
6.2. Consideraciones de geometría y simetría . . . . .	126
6.3. Parámetros del Hamiltoniano . . . . .	127
6.3.1. Autoenergías . . . . .	127
6.3.2. Niveles de energía . . . . .	130
6.4. Ocupaciones orbitales . . . . .	133
6.5. Cálculos de conductancia . . . . .	134
6.5.1. Efecto del orbital $d_{z^2}$ en la densidad espectral del orbital $s$ . . . . .	135
6.5.2. Influencia de los estados superficiales del Cu(111) . . . . .	138
6.5.3. Espectros de conductancia . . . . .	140
6.6. Conclusiones del capítulo . . . . .	144
<b>7. Transferencia de carga en colisiones de protones con diferentes superficies</b>	<b>147</b>
7.1. Introducción . . . . .	148
7.1.1. Técnica experimental . . . . .	148
7.1.2. Sistemas analizados . . . . .	149
7.2. Método teórico . . . . .	151
7.3. Resultados . . . . .	154
7.3.1. Ancho de interacción y ancho relacionado a la velocidad . . . . .	154
7.3.2. Acoplamiento átomo-banda . . . . .	157
7.3.3. Fracciones de iones . . . . .	159
7.4. Conclusiones del capítulo . . . . .	165
<b>8. Cálculos de conductancia a partir de DFT: implementación y aplicación a óxidos de Pt</b>	<b>167</b>
8.1. Teoría . . . . .	167
8.1.1. Introducción . . . . .	167
8.1.2. Cálculo de los contactos . . . . .	169
8.1.3. Cálculo de la región central . . . . .	170
8.2. <i>Benchmarks</i> . . . . .	171
8.2.1. Alambre de Au . . . . .	171
8.2.2. Contacto de Pt . . . . .	172
8.3. Conductancia a través de capas de óxido de Pt . . . . .	173
8.3.1. Geometría . . . . .	173
8.3.2. Cálculos de conductancia . . . . .	174
8.4. Conclusiones del capítulo . . . . .	176
<b>9. Conclusiones</b>	<b>179</b>
<b>A. Acrónimos, unidades y notación</b>	<b>183</b>
A.1. Acrónimos . . . . .	183
A.2. Unidades . . . . .	184
A.3. Notación . . . . .	184

---

<b>B. Expresiones matemáticas</b>	<b>187</b>
B.1. Transformada de Fourier	187
B.2. Análisis complejo	188
B.3. Representaciones de Schrödinger, de Heisenberg y de interacción	188
B.4. Expresiones de <i>U-infinito</i>	190
B.4.1. Fuera del equilibrio: dinámica	192
B.4.2. Fuera del equilibrio: estado estacionario	193
B.4.3. Equilibrio	195
B.5. Aproximación de <i>U-pequeño</i>	196
B.6. Funciones de Green de superficie	197
<b>Bibliografía</b>	<b>199</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>215</b>

# Resumen

Analizamos sistemas átomo-superficie en los que la interacción electrónica es relevante. Con ese objetivo, derivamos e implementamos una solución al modelo de Anderson extendido en la forma de Hamiltoniano iónico y bajo la aproximación de *U-infinito*. Los muchos orbitales atómicos considerados conducen a múltiples configuraciones electrónicas, que se consideran de forma correlacionada. La solución se encuentra en términos de funciones de Green-Keldysh adecuadas, aplicando el método de las ecuaciones de movimiento y cerrando el sistema en un segundo orden estricto en el término de interacción átomo-banda. Este enfoque permite una identificación precisa de las fluctuaciones entre configuraciones, que determinan la estructura electrónica de los sistemas estudiados. Se implementan herramientas de posprocesamiento adecuadas para obtener los parámetros que describen los sistemas de interés a partir de cálculos *ab initio*, con especial énfasis en la influencia de la estructura de bandas de la superficie.

Aplicamos el modelo derivado para estudiar efectos de correlación electrónica en átomos de Co adsorbidos en diferentes superficies en situaciones de equilibrio y fuera del equilibrio en estado estacionario. Calculamos densidades espectrales, ocupaciones orbitales y espectros de conductancia a diferentes temperaturas y posiciones de los niveles de energía y evaluamos la contribución de las posibles configuraciones atómicas en cada caso. Discutimos nuestros resultados en el marco de los datos experimentales y teóricos disponibles. Analizamos la correlación electrónica multiorbital en un átomo de Co adsorbido en grafeno aislado y en diferentes sitios de grafeno crecido en Ru(0001). En este último sustrato, la lámina de grafeno adquiere una estructura ondulada que presenta diferentes propiedades electrónicas en los diversos sitios de adsorción. Extendemos nuestro modelo de múltiples configuraciones correlacionadas para incorporar un orbital adicional tratado en una aproximación electrónica independiente. El modelo extendido se utiliza para analizar átomos de Co adsorbidos en Cu(111) y Cu(100), con especial atención a la influencia de los estados superficiales localizados.

Estudiamos los efectos de la estructura de bandas de la superficie en el intercambio de carga entre un átomo de hidrógeno y diferentes superficies en un proceso dinámico de colisión. Los objetivos analizados son Cu(111), una monocapa de  $C_{60}$  en Cu(111) y una tricapa de  $C_{60}$  en Cu(111). La evolución dependiente del tiempo se resuelve utilizando un tratamiento perturbativo de segundo orden de la repulsión electrónica en el modelo de Anderson. Los efectos de correlación electrónica se exploran para bajas energías cinéticas del proyectil, analizando la dependencia de las fracciones de iones con la energía incidente y el ángulo con respecto a la superficie. Resultados teóricos y experimentales son analizados considerando las estructuras de bandas de las diferentes superficies y el acoplamiento entre las bandas y el orbital del proyectil.

Se implementa una herramienta de posprocesamiento para calcular la conductancia cercana al equilibrio a partir de datos obtenidos utilizando la teoría del funcional densidad. Después de una validación con sistemas de referencia, el código se utiliza para estudiar la variación de la conductancia de una superficie de Pt con un número creciente de capas de óxido de Pt.

**Palabras clave:** TRANSFERENCIA DE CARGA, CORRELACIÓN ELECTRÓNICA



# Abstract

We analyze atom-surface systems in which the electronic interaction is relevant. With that aim, we derive and implement a solution to the extended Anderson model in the ionic Hamiltonian form and under the *infinite-U* approximation. The many atomic orbitals lead to multiple electronic configurations, which are considered in a correlated way. The solution is found in terms of suitable Green-Keldysh functions by applying the equations of motion method, closing the system in a strict second order in the atom-band terms. This approach allows a precise identification of the relevant fluctuations between configurations, which determine the electronic structure of the studied systems. Adequate post-processing tools are implemented to obtain the parameters that describe the systems of interest from *ab initio* calculations, with special focus on the influence of the surface band structure.

We apply the derived model to study electronic correlation effects in Co atoms adsorbed on different surfaces in equilibrium and stationary out-of-equilibrium situations. We calculate spectral densities, orbital occupations and conductance spectra at different temperatures and energy level positions, and evaluate the contribution of the possible atomic configurations in each case. We discuss our results in the framework of available experimental and theoretical data. We analyze multiorbital electronic correlation in a Co atom adsorbed on free standing graphene and on different sites of graphene grown on Ru(0001). In the latter substrate, the graphene sheet acquires a rippled structure which presents different electronic properties in the diverse adsorption sites. We extend our multiple correlated configurations model to incorporate an additional orbital treated in a independent electron approximation. The extended model is used to analyze Co atoms adsorbed on Cu(111) and Cu(100), with special focus on the influence of localized surface states.

We study the effects of the surface band structure in the charge exchange between a hydrogen atom and different surfaces in a dynamical collision process. The analyzed targets are Cu(111), a monolayer of C<sub>60</sub> on Cu(111) and a trilayer of C<sub>60</sub> on Cu(111). The time dependent evolution is solved by using a second order perturbative treatment of the electron repulsion within the Anderson model. The electronic correlation effects are explored for low kinetic energies of the atomic projectile by analyzing the dependence of the ion fractions on the incident energy and angle with respect to the surface. Theoretical and experimental results are analyzed by taking into account the band structures of the different surfaces and the coupling between the surface bands and the projectile orbital.

A post-processing tool to calculate near-equilibrium conductance from density functional theory data is implemented. After validation with benchmark systems, the code is used to study the variation of the conductance of a Pt surface with an increasing number of Pt oxide layers.

**Keywords:** CHARGE TRANSFER, ELECTRONIC CORRELATION



# Capítulo 1

## Introducción

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

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

Átomos, moléculas o nanoestructuras que interactúan con superficies conforman sistemas complejos de profundo interés en la física moderna [1, 2]. Estos sistemas compuestos se pueden dividir para su estudio en dos subsistemas: la superficie y el constituyente de tipo atómico. La división se origina en la naturaleza de cada subsistema: mientras que los átomos tienen electrones localizados en estados atómicos de valencia e internos, las superficies tienen electrones que están en su mayoría deslocalizados en estados de bandas de conducción, aunque también pueden presentar algunos estados localizados (por ejemplo, estados Shockley y estados imagen [3, 4]). Luego, el sistema interactuante completo conjuga tanto la física de la materia condensada como la física atómica y molecular.

Se producen numerosos efectos cuando los dos subsistemas se unen e interactúan. De particular interés son los casos en los que la correlación electrónica, que surge de la interacción entre los electrones del sistema, se vuelve relevante. La correlación electrónica se refiere a la interacción de Coulomb entre electrones, lo que implica que cada partícula no es independiente de las demás, y es más fuerte cuando la localización espacial es mayor. Por lo tanto, en los sistemas átomo-superficie es la correlación electrónica en el sitio del átomo la que normalmente produce fenómenos relacionados con la correlación. Estos sistemas presentan fenómenos físicos interesantes, como la resonancia Kondo [5], el comportamiento de valencia mixta, el bloqueo de Coulomb, los canales de conducción polarizados en espín y los canales inelásticos debido a la anisotropía de espín introducida por el campo cristalino [6]. Un ejemplo paradigmático de efectos electrónicos de muchos cuerpos es la resonancia Kondo, que puede surgir cuando una impureza magnética interactúa con un sistema con electrones deslocalizados, como una superficie. Los electrones itinerantes de la superficie apantallan el espín localizado de la impureza magnética, introduciendo una resonancia característica cercana a la energía de Fermi en la densidad de estados.

Estos fenómenos físicos, inherentes al comportamiento de electrones fuertemente correlacionados,

se manifiestan en diferentes tipos de mediciones, como en los espectros de conductancia medidos por microscopía de efecto túnel (STM) [7–9] a bajas temperaturas o en el intercambio de carga durante procesos de dispersión de átomos por superficies en experimentos de dispersión de iones de baja energía (LEIS) [10, 11].

La técnica STM permite estudiar las propiedades electrónicas de superficies con resolución atómica [7–9]. Mediante el uso de STM, es posible una visualización directa de efectos de muchos cuerpos, como la resonancia Kondo en las medidas de conductancia, el espejismo cuántico producido por la interferencia de la función de onda confinada en un corral elíptico con un átomo magnético en uno de los focos [12] y el comportamiento complejo de las impurezas con capas de valencia  $d$  y  $f$  [13]. Esta técnica dio lugar a un resurgimiento del interés en el efecto Kondo [14].

La técnica LEIS es muy adecuada para estudiar la influencia de la correlación electrónica en el intercambio de carga entre átomos y superficies [10, 11]. Los efectos de muchos cuerpos se manifiestan en las magnitudes de las fracciones de átomos neutros y iones, así como en su dependencia con la temperatura del sustrato, la energía incidente del proyectil y el ángulo de la trayectoria con respecto a la superficie.

La comprensión completa de estos experimentos requiere una descripción teórica realista de los sistemas correlacionados átomo-superficie, incluyendo la naturaleza multiorbital de las impurezas y las características particulares de la estructura electrónica de la superficie. La descripción de los sistemas átomo-superficie se realiza utilizando el modelo de Anderson [15]. El Hamiltoniano del modelo de Anderson tiene un término que describe la superficie no perturbada, uno para el átomo y un término de mezcla que introduce la interacción entre ambos. El término atómico incluye la interacción de Coulomb entre los electrones localizados, de manera que las interacciones de muchos cuerpos ocurren en el átomo o impureza, que se acopla a un gran baño de electrones esencialmente no interactuantes proporcionados por la superficie.

La estructura electrónica de las superficies y otros sistemas de materia condensada se calcula típicamente usando la teoría del funcional densidad (DFT) [16, 17]. Los métodos basados en DFT utilizan la propuesta de Kohn y Sham [17] para mapear el sistema de muchos cuerpos interactuantes en un sistema de electrones independientes con una densidad electrónica que es igual a la original.

La solución a los modelos que incluyen efectos de correlación está lejos de ser trivial. Los métodos de resolución exacta disponibles, como el grupo de renormalización numérica (NRG) [18, 19], Monte Carlo cuántico (QMC) [20–23] o la diagonalización exacta (ED) [24] se limitan a situaciones de equilibrio, como el caso de un átomo adsorbido en una superficie. Durante los experimentos, los sistemas son generalmente sacados del equilibrio. En el caso de mediciones de STM, el potencial aplicado da lugar a una situación de no equilibrio, aunque el sistema permanece en un estado estacionario. Por otro lado, en LEIS el proceso de colisión depende del tiempo y es irreversible. Por lo tanto, una descripción precisa de los experimentos requiere aproximaciones adecuadas para un mejor tratamiento de la correlación electrónica. Los llamados *non-crossing approximation* (NCA) y *one-crossing approximation* (OCA) [25–30] se encuentran entre los métodos más utilizados para abordar sistemas correlacionados, aunque el método de ecuaciones de movimiento (EOM) utilizado en este trabajo también es una alternativa útil [31–37].

Se pueden estudiar teóricamente diversos sistemas de interés utilizando modelos que incluyen efectos de muchos cuerpos. Un ejemplo es el de Co adsorbido en grafeno, cuyo espectro de conductancia medido experimentalmente presenta varias características no identificadas [38] y se han propuesto diferentes interpretaciones teóricas [39–42]. El grafeno está formado por átomos de C dispuestos en una red hexagonal bidimensional y su peculiar estructura electrónica hace de este material un excelente candidato para explorar efectos de correlación [43]. Una impureza magnética adsorbida en grafeno interactúa con los electrones de la lámina bidimensional, que presenta el característico cono de Dirac en

su estructura electrónica. Ajustando el potencial químico del grafeno, es posible cambiar los fenómenos inducidos por las interacciones electrón-electrón [43]. Además, el sustrato en el que el grafeno es crecido puede modificar sus propiedades. Se ha observado que el grafeno crecido en Ru(0001) desarrolla una estructura ondulada, que cambia la densidad electrónica y, a su vez, modifica la conductancia medida por STM a través del átomo adsorbido [44, 45].

Mediante una selección adecuada de proyectil y objetivo, los experimentos LEIS permiten estudiar los efectos de electrones correlacionados. La descripción teórica de las mediciones nos permite obtener una visión en profundidad del mecanismo de intercambio de carga resonante, asociado a la estructura de bandas de la superficie, los niveles de energía del átomo y los acoplamientos átomo-superficie.

## 1.1. Objetivos generales

### **Desarrollo e implementación de modelos y herramientas adecuados para la descripción de los sistemas de interés.**

Se lleva a cabo la resolución de modelos de Anderson multiorbitales bajo aproximaciones adecuadas y su implementación con el fin de estudiar diversos sistemas de interés incluyendo un tratamiento mejorado de los efectos de correlación electrónica. Los parámetros del modelo, así como otras magnitudes necesarias para la descripción de los sistemas interactuantes, como las posiciones de equilibrio y las cargas parciales de los átomos, se obtienen a partir de cálculos de primeros principios. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de herramientas de posprocesamiento adecuadas para el código DFT utilizado de manera de obtener los datos requeridos.

### **Descripción de átomos de metales de transición adsorbidos incluyendo correlación electrónica.**

La atención se centra en la descripción de los efectos de correlación en átomos de Co adsorbidos en grafeno aislado, en grafeno crecido en Ru(0001) y en superficies de Cu(111) y Cu(100). Mediante cálculos DFT se estudian los diferentes sistemas con el fin de dilucidar cuestiones de interés como el espín total del átomo, la hibridación con la superficie y la ocupación de los diferentes orbitales. Los resultados de los cálculos *ab-initio* se utilizan luego para construir los términos del Hamiltoniano de Anderson. Finalmente, se utilizan funciones de Green adecuadas resueltas mediante el método de EOM para estudiar los efectos de correlación en estos sistemas.

### **Descripción de la dispersión de proyectiles de $H^+$ por superficies incluyendo efectos de correlación.**

Los sistemas de interés corresponden a proyectiles de  $H^+$  dispersados por tres superficies:  $C_{60}$ , una monocapa de  $C_{60}$  en Cu(111) y Cu(111). El estudio se centra en el análisis de las estructuras de bandas de las superficies y su influencia en la dependencia energética y angular de las fracciones de iones finales. El análisis comparativo incluye mediciones realizadas en el laboratorio del grupo de física de superficies del IFIS-Litoral y resultados previos para grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).

## 1.2. Estructura de la tesis

En el capítulo 2 presentamos los aspectos teóricos de este trabajo. Presentamos el Hamiltoniano de Anderson que describe los sistemas interactuantes átomo-superficie y discutimos sus diferentes

términos, así como el enfoque utilizado para encontrar la solución. Además, presentamos los detalles del procedimiento de cálculo para obtener los parámetros que definen el sistema. Nos enfocamos en el cálculo de la matriz densidad de la superficie y los acoplamientos entre las bandas de la superficie y los orbitales atómicos de las impurezas. Este cálculo se implementa como una herramienta de posprocesamiento para el código DFT SeqQuest [46, 47], disponible en el Instituto de Electroquímica de la Universidad de Ulm y utilizado para realizar cálculos *ab-initio* de los sistemas de interés.

En el capítulo 3 derivamos la solución para el Hamiltoniano de Anderson multiorbital en la aproximación de *U-infinito*, usando funciones de Green apropiadas que proporcionan las magnitudes físicas de interés y que se calculan mediante el método de ecuaciones de movimiento (EOM). Como en trabajos anteriores [48-54], se utiliza una aproximación de segundo orden para cerrar el sistema de ecuaciones. Se abordan diferentes situaciones del sistema interactuante átomo-superficie:

- Equilibrio: átomos adsorbidos en superficies.
- Fuera del equilibrio, estado estacionario: corriente a través de un átomo adsorbido en una superficie.
- Fuera del equilibrio, proceso dinámico: proyectiles atómicos dispersados por una superficie.

Los modelos se implementan en un código modular.

Se analizan diversos sistemas utilizando los modelos de correlación desarrollados. Para cada sistema, los parámetros del Hamiltoniano se obtienen mediante el modelo de enlace de a pares desarrollado en el grupo de física de superficies del IFIS-Litoral [55] y ampliamente utilizado en diferentes sistemas con resultados exitosos [53, 56-61]. La matriz densidad de cada sistema, necesaria para calcular los parámetros, se extrae de los cálculos DFT realizados con SeqQuest. Los cálculos *ab-initio* permiten también determinar las posiciones de equilibrio de los átomos, cambios en el nivel de Fermi debido a la transferencia de carga entre el átomo y la superficie y demás información útil de los sistemas.

En el capítulo 4 analizamos la correlación electrónica en un átomo de Co sobre grafeno utilizando el modelo derivado en el capítulo 3 para situaciones estacionarias en y fuera del equilibrio. Calculamos la densidad espectral en el átomo, su ocupación orbital y la dependencia con la temperatura de estas propiedades. Los resultados se comparan con trabajos anteriores sobre este sistema [39, 41, 42]. Además, presentamos cálculos de conductancia considerando una punta encima del átomo de Co y proponemos una interpretación de algunas características observadas en los espectros de conductancia de este sistema [38, 62].

La topología de la lámina de grafeno crecida en diferentes sustratos también juega un papel en los efectos que pueden observarse. Un ejemplo adecuado es el de una lámina de grafeno en Ru(0001), que desarrolla una estructura ondulada [63-66]. En el capítulo 5, analizamos un átomo de Co adsorbido en esta superficie. Se midió una resonancia Kondo para este sistema, y los resultados teóricos muestran que la variación de la distancia grafeno-Ru controla la polarización de espín y la densidad de estados local al nivel de Fermi [44, 45]. Se aborda la influencia de la estructura electrónica local de la lámina de grafeno ondulada en átomos de Co adsorbidos en diferentes sitios y cálculos de espectros de conductancia son comparados con resultados experimentales.

En el capítulo 6, extendemos nuestro modelo derivado en el capítulo 3 para incluir el orbital 4s del Co, tratado en una aproximación de partícula independiente. Empleamos el modelo para estudiar la conductancia de átomos de Co adsorbidos en Cu(111) y Cu(100). Estudiamos la influencia de los estados superficiales en el *L-gap* de Cu(111) y analizamos efectos de interferencia entre canales de conducción en los espectros de conductancia.

En el capítulo 7 usamos un formalismo para tratar sistemas fuera del equilibrio para calcular las fracciones de iones finales en la dispersión de protones por diferentes superficies: Cu(111), una

monocapa de  $C_{60}$  en Cu(111) y una capa gruesa de  $C_{60}$  en Cu(111). Los resultados se comparan con mediciones LEIS del proceso de intercambio de carga y con resultados previamente obtenidos para una superficie de grafito pirolítico altamente orientado. Abordamos el efecto de las estructuras de bandas de las diferentes superficies y los acoplamientos átomo-banda en el proceso de transferencia de carga.

En el capítulo 8 discutimos la implementación de una herramienta de posprocesamiento para calcular la conductancia cerca del equilibrio para el código DFT SeqQuest. Presentamos cálculos *benchmarks* para validar el código implementado y lo aplicamos al cálculo de la conductancia de una superficie de Pt con un número creciente de capas de óxido.

Las conclusiones de la tesis se presentan en el capítulo 9. El apéndice A incluye acrónimos, unidades y notación utilizada en el texto, mientras que el apéndice B contiene expresiones matemáticas.

### 1.3. Publicaciones

Las siguientes publicaciones forman parte de esta tesis:

- Band Structure Effects on the Charge Exchange Processes in  $H^+$  Colliding with a Cu(111) Surface.  
V. Quintero Riascos, M. Tacca, R. Vidal, C. Gonzalez, E. C. Goldberg and F. Bonetto.  
*Journal of Physical Chemistry C*, **122** (49), 28192-28203, 2018.
- Charge Transfer in Low-Energy Collisions of Protons with a Thick  $C_{60}$  Film.  
M. Tacca, V. Quintero Riascos, R. Vidal, C. Gonzalez, F. Bonetto and E. C. Goldberg.  
*Journal of Physical Chemistry C*, **124** (6), 3632-3643, 2020.
- Multiorbital electronic correlation effects of Co adatoms on graphene: An ionic Hamiltonian approach.  
M. S. Tacca, T. Jacob and E. C. Goldberg.  
*Physical Review B*, **101** (12), 125419, 2020.

Además, la publicación:

- Electronic correlation effects on the neutralization of  $Ga^+$  scattered by a gold surface.  
M. S. Tacca, F. Bonetto and E. C. Goldberg.  
*Physical Review B*, **96** (07), 075424, 2017.

está relacionada con esta tesis pero no se incluye en la misma.



## Capítulo 2

# Aspectos teóricos

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

— Pierre-Simon Laplace, Essai philosophique sur les probabilités

En este capítulo presentamos los aspectos teóricos de este trabajo. En la sección 2.1 presentamos las características generales de los sistemas átomo-superficie a estudiar y del proceso de transferencia de carga, mientras que en la sección 2.2 presentamos una descripción general de las técnicas experimentales de interés. La descripción de los sistemas interactuantes átomo-superficie se realiza con el modelo de Anderson-Newns [15]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \hat{H}_{sol} + \hat{H}_{int}. \quad (2.1)$$

El modelo considera al átomo y la superficie descritos respectivamente por  $\hat{H}_{at}$  y  $\hat{H}_{sol}$ , y el acoplamiento entre ellos por  $\hat{H}_{int}$ . La función de onda del sistema  $\psi$  evoluciona según la ecuación de Schrödinger,

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (2.2)$$

En las secciones 2.3 a 2.5 discutimos cada término del Hamiltoniano de Anderson (2.1), mientras que en la sección 2.6 presentamos una introducción al efecto Kondo. El enfoque del Hamiltoniano iónico se presenta en sección 2.7, y los métodos de funciones de Green y de ecuaciones de movimiento utilizados para encontrar la solución se discuten en la sección 2.8. Finalmente, en la sección 2.9 introducimos los cálculos necesarios para obtener los parámetros del Hamiltoniano y discutimos la implementación requerida.

## 2.1. Generalidades: sistemas átomo-superficie

### 2.1.1. Sistemas atómicos

La distribución de electrones alrededor de un núcleo atómico es un problema bien conocido, que se analiza brevemente en la sección 2.3. Los electrones se agrupan en las capas  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ , etc.. La capa de valencia es la capa más externa ocupada y los electrones de valencia suelen participar en enlaces químicos. La energía total de un átomo con  $N$  electrones,  $E(N)$ , define diferentes parámetros que se utilizarán a lo largo del texto. Los niveles de energía de un electrón están dados por la diferencia entre la energía total de configuraciones que difieren en un electrón,

$$\epsilon_N = E(N) - E(N - 1). \quad (2.3)$$

La energía de ionización ( $E_I$ ) se define como la energía necesaria para separar el electrón menos ligado de un átomo. De manera equivalente, es la diferencia entre la energía total del catión con  $N - 1$  electrones y el correspondiente átomo neutro con  $N$  electrones,

$$E_I = E(N - 1) - E(N) = -\epsilon_N. \quad (2.4)$$

El nivel de energía de un electrón  $\epsilon_N$  es el nivel de ionización, que es negativo cuando el electrón está ligado ( $E_I > 0$ ). Por otro lado, la energía de afinidad ( $E_A$ ) es la diferencia entre la energía total del átomo neutro con  $N$  electrones y su correspondiente anión con  $N + 1$  electrones,

$$E_A = E(N) - E(N + 1) = -\epsilon_{N+1}. \quad (2.5)$$

Una  $E_A$  negativa es la energía necesaria para agregar un electrón al átomo, mientras que un valor positivo indica la energía liberada cuando se forma el ion. Luego, un valor positivo de  $E_A$  corresponde a un ion estable, con un nivel de afinidad  $\epsilon_{N+1} < 0$ . Llamaremos niveles activos a aquellos involucrados en el proceso de transferencia de carga.

### 2.1.2. Superficie

La enorme cantidad de electrones en un sistema macroscópico compuesto por muchos átomos requiere enfoques diferentes a los usados en los sistemas atómicos. Los mismos se discuten en la sección 2.4. Estos sistemas suelen describirse mediante su densidad electrónica y su matriz densidad, definidas en la sección 2.9.1. La traza de la matriz densidad es la densidad de estados (DOS), el número de estados por unidad de energía. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) corresponde a la energía del último nivel ocupado a temperatura  $T = 0$  K, mientras que la función trabajo ( $\phi$ ) es la energía necesaria para separar un electrón de la superficie y llevarlo al vacío (ver fig. 2.1). La ocupación electrónica viene dada por la distribución de Fermi,

$$f_{<}(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \mu)/k_B T}}, \quad (2.6)$$

donde  $T$  es la temperatura y  $k_B$  la constante de Boltzmann. El potencial químico  $\mu$  normalmente se toma como  $E_F$  [67], y la igualdad se cumple en el límite de  $T = 0$  K [68].

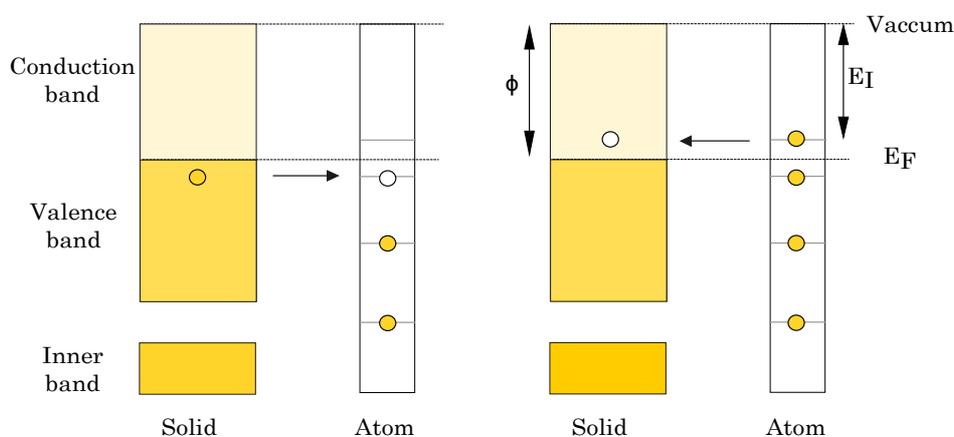
### 2.1.3. Procesos de transferencia de carga

Cuando el átomo y la superficie interactúan, los niveles de energía atómicos y, en menor medida, los estados de bandas de la superficie, se modifican. La interacción con la superficie introduce un

corrimiento en los niveles de energía atómicos y un ancho de interacción,  $\Gamma$ .

Una carga en presencia de una superficie metálica induce un reordenamiento electrónico, que produce un potencial imagen [69]. Esta interacción de largo alcance está relacionada con la respuesta dieléctrica de la superficie y describe el corrimiento del nivel de energía a grandes distancias átomo-superficie. Cuando el átomo está más cerca de la superficie, tienen lugar interacciones de corto rango relacionadas con el solapamiento de las funciones de onda.

La transferencia de carga entre átomos y superficies puede ocurrir por mecanismos que involucran uno o más electrones. Cuando un electrón está en un nivel de energía atómico resonante con la banda vacía del sólido o, en cambio, el átomo tiene niveles de energía vacíos en resonancia con la banda de valencia del sólido, puede ocurrir el mecanismo de transferencia de carga resonante. Un esquema de este mecanismo se presenta en la fig. 2.1.



**Figura 2.1:** Transferencia de carga resonante entre un sólido y un átomo. Se indican el nivel de Fermi ( $E_F$ ), la función trabajo ( $\phi$ ) y la energía de ionización ( $E_I$ ).

El mecanismo de intercambio de carga y las características del proceso, como su dependencia con la temperatura, dependen de la posición de los niveles de energía activos con respecto al nivel de Fermi y del acoplamiento átomo-banda. Cuando los niveles de energía atómicos están cerca del nivel de Fermi, la transferencia de carga resonante es dominante.

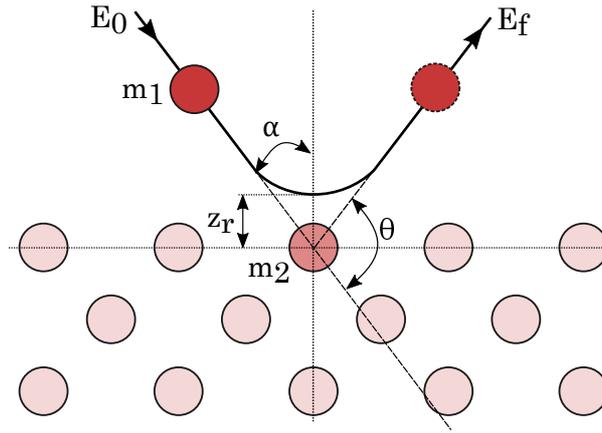
## 2.2. Técnicas experimentales

### 2.2.1. Dispersión de iones de baja energía

Cuando un haz de iones es dirigido a una superficie pueden ocurrir diversos fenómenos, como la emisión de electrones o fotones, implantación o dispersión de iones, expulsión de átomos de la superficie, transferencia de electrones desde o hacia la superficie, entre otros. La dispersión elástica de iones de baja energía (1-10 keV) por una superficie es la base de la técnica experimental de dispersión de iones de baja energía (LEIS) [10, 11, 70].

La dispersión elástica de iones de baja energía es una técnica no destructiva para analizar superficies. La misma proporciona información sobre las capas atómicas externas del material, como su composición química y estructura. La técnica consiste en dirigir un haz de iones con energía  $E_0$  y un ángulo  $\alpha$  con respecto a la normal a la superficie y realizar mediciones de las energías y ángulos de salida de los iones dispersados. Un esquema del proceso se presenta en la fig. 2.2.

Considerando que los iones con masa  $m_1$  tienen una colisión elástica con los átomos de la superficie con masa  $m_2$ , la energía de salida del ion viene dada por la conservación de energía y momento (ambos



**Figura 2.2:** Proceso LEIS. Un ion con masa  $m_1$  y energía  $E_0$  colisiona con un átomo de la superficie con masa  $m_2$  y es dispersado con una energía de salida de  $E_f$ . El punto de máximo acercamiento ocurre en el punto de retorno  $z_r$ .

átomos se consideran partículas clásicas),

$$E_f = f_c E_0, \quad (2.7)$$

donde el factor de pérdida de energía  $f_c$  viene dado por [70]:

$$f_c = \left( \frac{\cos \theta \pm \sqrt{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2 - (\sin \theta)^2}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right)^2. \quad (2.8)$$

En esta expresión,  $E_f$  es la energía final del ion, que es dispersado en un ángulo  $\theta$ . En la ec. (2.8) el signo positivo corresponde a  $\frac{m_2}{m_1} \geq 1$ , mientras que ambos signos son posibles cuando  $1 > \frac{m_2}{m_1} \geq |\sin \theta|$ .

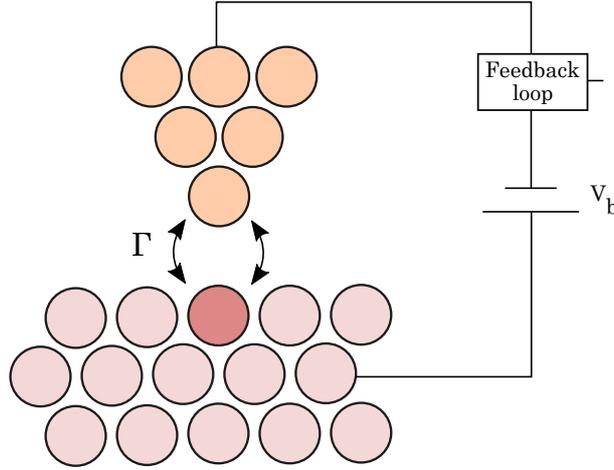
Para una energía y un ángulo de dispersión dados, la energía de salida está determinada por la relación entre las masas de ambos átomos. En un espectro LEIS típico, se identifica el pico correspondiente a los iones retrodispersados después de una única colisión elástica con un átomo de la superficie. Este pico proporciona información sobre la composición química de la superficie [10].

En la técnica LEIS, el estado de carga del proyectil es dinámico, es decir, fluctúa debido a los procesos de captura y pérdida electrónica durante la trayectoria. Los niveles de energía, corridos y ensanchados por la interacción átomo-superficie, permiten estos procesos en los que se produce la transferencia electrónica. Los procesos de transferencia de carga determinan las fracciones de iones y átomos neutros dispersados con respecto a los iones incidentes.

### 2.2.2. Microscopía de efecto túnel

La microscopía de efecto túnel (STM) es una técnica que permite obtener imágenes de superficies a escala atómica [71]. En esta técnica, una punta metálica se acerca a la superficie (típicamente unos pocos Angstroms) y se aplica un voltaje de polarización  $V_b$  entre la punta y la superficie. El solapamiento de las funciones de onda de la punta y la superficie permite la transferencia de electrones entre los contactos por efecto túnel, estableciendo una corriente eléctrica  $I$ . El valor de la corriente depende de la altura de la punta, el voltaje de polarización y la densidad de estados local de la superficie. Debido a que el decaimiento de la función de onda en el vacío entre la punta y la muestra es exponencial, la corriente es extremadamente sensible a la distancia entre la punta y la muestra. En la fig. 2.3 presentamos un esquema simplificado del sistema.

Después de acercar la punta a la superficie, la punta escanea la superficie y un circuito de realimen-



**Figura 2.3:** Esquema simplificado de la técnica STM. El voltaje de polarización  $V_b$  produce una corriente túnel entre la punta y la superficie, que presentan un acoplamiento  $\Gamma$ .

tación mantiene la corriente constante variando la altura de la punta con un sistema de posicionamiento piezoeléctrico. La variación de la altura de la punta proporciona información sobre la topografía y la estructura electrónica de la superficie que se está mapeando. Este modo de funcionamiento se denomina de corriente constante. En el modo de altura constante, la altura de la punta se mantiene fija mientras se escanea y la topografía y la estructura electrónica se infieren a partir de la variación de la corriente.

En la espectroscopia de efecto túnel (STS), la punta se mantiene fija en un punto dado y el voltaje de polarización se varía para obtener la curva  $I-V$  característica. A bajas temperaturas y bajos potenciales, la conductancia  $G(V) = dI/dV(V)$  obtenida de la curva  $I-V$  es proporcional a la densidad de estados de la muestra,  $G(V) \propto \rho(E_F + eV)$ .

## 2.3. Hamiltoniano atómico

### 2.3.1. Introducción

Un Hamiltoniano multielectrónico de un sistema atómico viene dado por:

$$\hat{H}_{at} = \sum_i \hat{h}_i + \hat{V}_{mp}, \quad (2.9)$$

donde

$$\hat{h}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + \hat{V}_C(r_i), \quad (2.10)$$

solo contiene contribuciones de una partícula, de cada partícula  $i$ , y usamos unidades atómicas (ver apéndice A.2). En la ec. (2.10),  $Z$  es el número atómico,  $r_i = |\mathbf{r}_i|$  el módulo de la posición  $\mathbf{r}_i$  del electrón  $i$ , y  $\hat{\mathbf{p}}_i = -i\nabla_i$  el operador de momento lineal. El operador de una partícula  $\hat{V}_C(r_i)$  es un potencial efectivo de fuerzas centrales obtenido por aproximaciones de campo medio. El término restante en la ec. (2.9),  $\hat{V}_{mp}$ , representa las correcciones Coulombianas y relativistas de muchas partículas,

$$\hat{V}_{mp} = \left( \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \hat{V}_C(r_i) \right) + (\text{correcciones}). \quad (2.11)$$

La solución independiente del tiempo de la ec. (2.10) se obtiene mediante el método de separación de variables en coordenadas esféricas,

$$\phi_{n,l,m_l,\sigma}(\mathbf{r}_i) = R_{n,l}(r_i)Y_{l,m_l}(\theta_i, \phi_i)\chi_\sigma. \quad (2.12)$$

La solución radial  $R_{n,l}$  está determinada por el término de atracción nuclear y el potencial de campo medio  $\hat{V}_C$ . El índice  $n$  corresponde al número cuántico principal. La función  $R_{n,l}$  se calcula mediante métodos autoconsistentes como la aproximación de Hartree-Fock y se expresa en una base de orbitales Gaussianos (Huzinaga [72, 73]) o de Slater (Clementi-Roetti [74]) adecuadamente seleccionada. De esta forma,  $R_{n,l}$  puede expresarse como [73]

$$R_{n,l}(r) = \sum_i c_{nl,i} R_{li}(r), \quad (2.13)$$

donde las funciones  $R_{li}$  se construyen a partir de funciones Gaussianas primitivas,

$$R_{li}(r) = \sum_k d_{li,k} g_l(\alpha_{li,k}, r) \quad (2.14a)$$

$$g_l(\alpha, r) = N_l(\alpha) r^l e^{-\alpha r^2}, \quad (2.14b)$$

siendo  $N_l(\alpha)$  un factor de normalización [73].

La parte angular de la solución,  $Y_{l,m_l}$ , depende de los ángulos polar ( $\theta_i$ ) y azimutal ( $\phi_i$ ) y corresponde a los armónicos esféricos, relacionados con el operador de momento angular  $\hat{\mathbf{I}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ ,

$$\hat{\mathbf{I}} = (\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z). \quad (2.15)$$

Los armónicos esféricos son autofunciones de los operadores de una partícula  $\hat{\mathbf{I}}^2$  y  $\hat{l}_z$ , con autovalores iguales a  $l(l+1)$  y  $m_l$ , respectivamente. El espín se incorpora mediante los espinores  $\chi_\sigma$ , autofunciones de  $\hat{\mathbf{S}}^2$  y  $\hat{s}_z$  con autovalores  $s(s+1)$  y  $\sigma = \pm 1/2$ , siendo  $\hat{\mathbf{s}}$  el operador de espín de una partícula, análogo a la ec. (2.15).

El momento angular total  $\hat{\mathbf{L}}$  se define a partir de la combinación de los momentos angulares de las partículas que componen el sistema,

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i. \quad (2.16)$$

Una expresión análoga corresponde al espín total  $\hat{\mathbf{S}}$ . Para átomos con bajo  $Z$ , se usa el llamado acoplamiento  $L$ - $S$  o aproximación de *Russel-Saunders*, en la que las correcciones relativistas se tratan de manera perturbativa. En esta aproximación, el sistema tiene invariancia rotacional y es independiente del espín, de manera que  $\hat{\mathbf{L}}^2$  y  $\hat{\mathbf{S}}^2$  se conservan de manera independiente [75]. Luego, la parte angular de la solución al Hamiltoniano (2.9) se escribe en términos de las autofunciones de los operadores  $\hat{\mathbf{L}}^2$  y  $\hat{\mathbf{S}}^2$ ,  $Y_{l,m_l}$  y  $\chi_\sigma$ . Luego, el Hamiltoniano se diagonaliza en una base dada por [75]:

$$|L S M_L M_S\rangle, \quad (2.17)$$

donde  $L(L+1)$ ,  $S(S+1)$ ,  $M_L$  y  $M_S$  son los autovalores de  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{S}}^2$ ,  $\hat{L}_z$  y  $\hat{S}_z$ , respectivamente. Los números cuánticos  $L$  y  $S$  se obtienen mediante combinaciones del momento angular de todas las partículas del sistema (ec. (2.16)). Los subespacios formados por todos los valores posibles de  $M_L$  y  $M_S$  para cada par  $L$  y  $S$  se denominan términos espectroscópicos.

Los estados fundamentales de átomos multielectrónicos dados por el acoplamiento  $L$ - $S$  se descri-

bieron por primera vez empíricamente usando las *reglas de Hund*:

- Maximizar el espín total  $S$ .
- Maximizar  $L$  compatible con  $S$ .
- Minimizar (maximizar)  $J$  si la capa está por debajo (encima) de semillena.

La tercera regla se deriva cuando se incorporan efectos de interacción espín-órbita. En este caso, es conveniente utilizar una base alternativa, derivada del operador de momento angular total  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ :

$$|L S J M_J\rangle, \quad (2.18)$$

donde  $J(J+1)$  y  $M_J$  son los autovalores de  $\hat{\mathbf{J}}^2$  y  $\hat{J}_z$ , respectivamente. De ahora en adelante, despreciaremos las correcciones relativistas.

Cuando el átomo está en presencia de una superficie, las interacciones electrostáticas introducen un potencial de campo cristalino [75]. El campo cristalino rompe la degeneración de las configuraciones atómicas siguiendo la simetría del entorno del átomo. En el caso de los elementos del grupo del hierro (que incluye al Co), el potencial de campo cristalino es más fuerte que la interacción espín-órbita, pero más débil que la interacción de Coulomb intra-atómica [75]. La disminución de la simetría también conduce al llamado *quenching* del momento angular orbital, de manera que el estado fundamental del átomo se convierte en un singlete orbital con  $\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle = 0$  y las configuraciones atómicas son determinadas por los números cuánticos  $S$  y  $M_S$  [75]. Estas consideraciones se tendrán en cuenta en nuestro estudio de átomos de Co adsorbidos en diferentes superficies en los capítulos 4 a 6.

### 2.3.2. Hamiltoniano atómico en segunda cuantificación

En segunda cuantificación, el Hamiltoniano (2.9) es escrito como

$$\hat{H}_{at} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l,\sigma,\sigma'} V_{ijkl} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma'}^\dagger \hat{c}_{l\sigma'} \hat{c}_{j\sigma}, \quad (2.19)$$

donde el operador  $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$  ( $\hat{c}_{i\sigma}$ ) crea (destruye) un electrón en el estado  $i$  con proyección de espín  $\sigma$ . El anticonmutador  $\{\bullet, \bullet\}$  de los operadores fermiónicos satisface

$$\{\hat{c}_{i\sigma}^\dagger, \hat{c}_{j\sigma'}\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (2.20)$$

Esta propiedad se relaciona con la antisimetría de la función de onda fermiónica. Los elementos de matriz de la ec. (2.19) son

$$t_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} - \frac{Z}{r} \right) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.21a)$$

$$V_{ijkl} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_l(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.21b)$$

Dependiendo de la base seleccionada y la simetría del sistema, algunos elementos  $V_{ijkl}$  (o  $t_{ij}$ ) pueden ser cero o estar relacionados con otros elementos con diferentes índices. El Hamiltoniano

utilizado para estudiar sistemas multiorbitales es [76]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{at} = & \sum_{i,\sigma} \epsilon_i \hat{n}_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} U_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\bar{\sigma}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma, \sigma'} J_{ij} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^x \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^x \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^y \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

donde  $\epsilon_i = t_{ii}$ ,  $U_i = V_{iii}$  y  $J_{ij} = V_{iijj}$  son las interacciones de Coulomb intraorbitales e interorbitales,  $J_{ij}^x = V_{ijji}$  es la interacción de intercambio involucrada en el proceso de *spin-flip* y  $J_{ij}^y = V_{ijij}$  tiene en cuenta el proceso de *pair-hopping*. El operador  $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$  es el operador de número, y usamos la notación  $\bar{\sigma} = -\sigma$ .

## 2.4. Hamiltoniano del sólido

### 2.4.1. Introducción

Un sistema compuesto por muchos átomos se describe mediante

$$\hat{H}_{sol} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} + \sum_I \frac{\hat{\mathbf{p}}_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|} + (\text{correcciones}), \quad (2.23)$$

donde los índices en mayúsculas indican núcleos atómicos y en minúsculas indican electrones. Dado que los núcleos son considerablemente más pesados que los electrones, normalmente se utiliza la aproximación de *Born-Oppenheimer*. La misma considera a los núcleos fijos en sus posiciones, mientras que los electrones se mueven en el campo  $\hat{V}_{ext}$  creado por los núcleos,

$$\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|}. \quad (2.24)$$

Por otro lado, se desprecia la energía cinética de los núcleos, y la contribución del campo nuclear a la energía se toma como una constante que depende de las posiciones de los núcleos,  $E_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|}$ . Despreciando correcciones relativistas, el Hamiltoniano (2.23) se reduce a:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.25)$$

La energía total del sistema está dada por la energía electrónica  $E_e$  (correspondiente a la ec. (2.25)), más la energía de interacción núcleo-núcleo  $E_{nn}$ . El Hamiltoniano (2.25) describe un sistema de  $N$  electrones en un campo externo. La función de onda  $\psi_e$  solución del sistema depende de  $3N$  variables (las posiciones de los  $N$  electrones). Este es un problema extremadamente complejo, debido al término de interacción electrón-electrón que acopla todos los electrones. Por lo tanto, se desarrollaron métodos alternativos para resolver estos sistemas, como la teoría del funcional densidad (DFT).

### 2.4.2. Teoría del funcional densidad

En la teoría del funcional densidad (DFT), el parámetro de interés es la densidad electrónica,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \psi_e^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.26)$$

que solo depende de  $\mathbf{r}$  y cuya integral es el número de electrones en el sistema,

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (2.27)$$

Hohenberg y Kohn [16] probaron que:

- El potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$  es un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental,  $\rho_0(\mathbf{r})$  (a menos de una constante aditiva). Dado que  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$  determina el Hamiltoniano, la función de onda del estado fundamental también es un funcional de  $\rho_0$ , así como cualquier observable del estado.
- En particular, la energía del sistema es un funcional de la densidad electrónica,  $E_e[\rho]$ . La energía del estado fundamental es el mínimo global de este funcional, es decir, para cualquier  $\rho'$  se satisface la siguiente relación

$$E_e[\rho_0] \leq E_e[\rho']. \quad (2.28)$$

El funcional de la energía se escribe como

$$E_e[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{en}[\rho], \quad (2.29)$$

donde la interacción electrón-núcleo  $V_{en}[\rho]$  es simplemente

$$V_{en}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.30)$$

La energía cinética del electrón  $T$  y la interacción electrón-electrón  $V_{ee}$  definen el funcional

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + \xi_{xc}[\rho], \quad (2.31)$$

que es un funcional universal de  $\rho$ , es decir, es independiente del potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ . En esta ecuación, separamos  $V_{ee}$  en la contribución clásica de Coulomb

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int V_C(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.32)$$

donde

$$V_C(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}', \quad (2.33)$$

y el funcional de *intercambio y correlación*,  $\xi_{xc}[\rho] = V_{ee}[\rho] - J[\rho]$ , que agrupa las contribuciones restantes a la energía del sistema. El funcional  $F_{HK}[\rho]$  es desconocido y de hecho su conocimiento sería equivalente a tener la solución exacta de la ecuación de Schrödinger [2]. Los métodos basados en DFT calculan la densidad electrónica del estado fundamental mediante la minimización del funcional  $E_e[\rho]$ , mediante el uso de aproximaciones adecuadas para el funcional desconocido  $F_{HK}[\rho]$ .

Kohn y Sham [17] propusieron utilizar un sistema de electrones no interactuantes con una densidad electrónica en el estado fundamental igual a la del sistema real de electrones interactuantes. De esta forma, el problema se transforma en un sistema de  $N$  partículas no interactuantes dado por

$$\hat{h}_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

donde

$$\hat{h}_{KS} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

Con ese fin, se propone el siguiente potencial efectivo [77]

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.36)$$

donde  $V_{xc}$  agrupa los funcionales desconocidos,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.37a)$$

$$E_{xc} = \xi_{xc} + (T - \tilde{T}) \quad (2.37b)$$

siendo  $\tilde{T}[\rho]$  la energía cinética de las partículas no interactuantes. Por construcción, la densidad electrónica de este sistema es la misma que la del sistema real. La misma está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.38)$$

donde la suma se restringe a los estados ocupados, correspondientes a los  $N$  estados con menores autovalores  $\epsilon_i$ . Los autovalores  $\epsilon_i$  no corresponden *a priori* a los del sistema real de electrones interactuantes. Sin embargo, suelen constituir una buena aproximación [77].

La energía total del sistema no interactuante ficticio está dada por la suma de los autovalores de los estados ocupados, mientras que la energía del sistema real está dada por

$$E_e[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (2.39)$$

Hay diferentes aproximaciones para  $E_{xc}[\rho]$ . La más simple es la aproximación de densidad local (LDA), que considera

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) E_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.40)$$

siendo  $E_{xc}^{hom}$  la energía de intercambio y correlación de un gas electrónico homogéneo con densidad  $\rho_{hom} = \rho(\mathbf{r})$ , que puede calcularse numéricamente [78]. Dado que  $E_{xc}$  es un funcional, tiene información de toda la dependencia espacial de  $\rho$ , que no se considera en la LDA. Las aproximaciones que incorporan efectos de la variación espacial de  $\rho$  se conocen como aproximaciones no locales o de gradiente generalizado (GGA) [79, 80] e incluyen derivadas de  $\rho$  en el cálculo de  $E_{xc}$ :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \nabla^2 \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.41)$$

## 2.5. Hamiltoniano de Anderson

El modelo de Anderson considera los Hamiltonianos del átomo y el sólido acoplados por un Hamiltoniano de interacción dado por

$$\hat{H}_I = \sum_{\mathbf{k}, i, \sigma} \left( V_{\mathbf{k}i} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + V_{i\mathbf{k}} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right). \quad (2.42)$$

En la ec. (2.42), el operador  $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$ ) crea (destruye) un electrón en el estado  $\mathbf{k}$ . El término  $V_{\mathbf{k}i}$  corresponde al acoplamiento entre el estado atómico  $\phi_i$  y los estados de banda  $\psi_{\mathbf{k}}$ ,

$$V_{\mathbf{k}i} = \langle \psi_{\mathbf{k}} | \hat{V} | \phi_i \rangle. \quad (2.43)$$

Este término de interacción tiene en cuenta el intercambio de carga entre los estados del sólido y del átomo solo a través de un proceso túnel. Luego, el Hamiltoniano de Anderson viene dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i,\sigma} \epsilon_i \hat{n}_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} U_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma, \sigma'} J_{ij} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^x \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij}^y \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}} \hat{c}_{j\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k}, i, \sigma} \left( V_{\mathbf{k}i} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + V_{i\mathbf{k}} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right). \end{aligned} \quad (2.44)$$

Al considerar un solo orbital y despreciar los términos explícitos de interacción electrón-electrón en el Hamiltoniano atómico, se obtiene el modelo de Anderson no interactuante [6]:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_i \hat{n}_{i\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left( V_{\mathbf{k}i} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + V_{i\mathbf{k}} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right). \quad (2.45)$$

Dado que este Hamiltoniano no tiene términos de dos electrones, se puede resolver exactamente [6, 15]. Cuando se considera la interacción de Coulomb entre electrones, se incluyen los términos restantes de la ec. (2.44). Para el caso de un solo orbital  $s$ , solo la repulsión intraorbital  $U_i = U$  contribuye y por lo tanto

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_i \hat{n}_{i\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\bar{\sigma}} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left( V_{\mathbf{k}i} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + V_{i\mathbf{k}} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right). \quad (2.46)$$

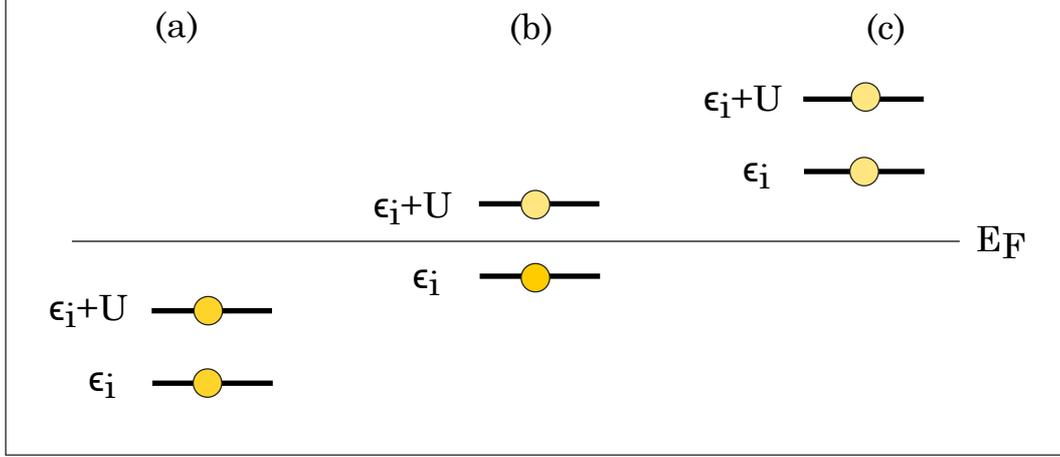
Este Hamiltoniano se conoce como el modelo de Anderson-Newns, mientras que la inclusión de varios orbitales (ec. (2.44)) se conoce como el modelo de Anderson extendido.

Vale la pena señalar que en situaciones de equilibrio el modelo de Anderson se puede resolver utilizando diferentes enfoques, como Monte Carlo cuántico (QMC) [20–23], el grupo de renormalización numérica (NRG) [18, 19] o el enfoque de diagonalización exacta (ED) [24]. En situaciones fuera del equilibrio se necesitan aproximaciones adecuadas para describir las propiedades del sistema. Las más utilizadas son probablemente las llamadas *non-crossing approximation* y *one-crossing approximation* (NCA y OCA) [25–30], aunque el método de ecuaciones de movimiento (EOM) [31–34, 36, 37], utilizado en el presente trabajo, proporciona una alternativa adecuada [48, 81–83].

## 2.6. Regímenes de correlación y efecto Kondo

Cuando los subsistemas átomo y sólido están desacoplados ( $V_{\mathbf{k}i} = 0$ ) la solución del modelo de Anderson (ec. (2.46)) es trivial. El estado de carga atómica depende de la posición de los niveles de energía con respecto al nivel de Fermi del sólido. En la fig. 2.4 mostramos las tres posibilidades para el modelo de Anderson, correspondientes a las posibles posiciones de los niveles de energía. La solución cuando  $\epsilon_i < E_F < \epsilon_i + U$  tiene el nivel de energía  $\epsilon_i$  ocupado por un único electrón con espín  $\uparrow$  o  $\downarrow$  y es por lo tanto magnética [6]. El modelo de Anderson no interactuante, ec. (2.45), es equivalente

a considerar  $U = 0$  de modo que ambos niveles colapsan en uno,  $\epsilon_i$ . Por otro lado, el modelo de Anderson extendido involucra más parámetros. Si consideramos los orbitales degenerados, el nivel de energía más cercano a  $\epsilon_i$ , dado por las reglas de Hund, corresponde a  $\epsilon_i + J - J^x$ .



**Figura 2.4:** Niveles de energía para el límite de acoplamiento cero,  $V_{\mathbf{k}i} = 0$ . Mostramos los casos con (a)  $\epsilon_i + U < E_F$ , (b)  $\epsilon_i < E_F < \epsilon_i + U$  y (c)  $E_F < \epsilon_i$ . Los niveles por debajo de  $E_F$  se encuentran ocupados.

Cuando  $V_{\mathbf{k}i} \neq 0$ , los niveles atómicos se hibridizan con los estados de banda. El parámetro que describe la hibridación átomo-banda es la autoenergía de Anderson no interactuante,

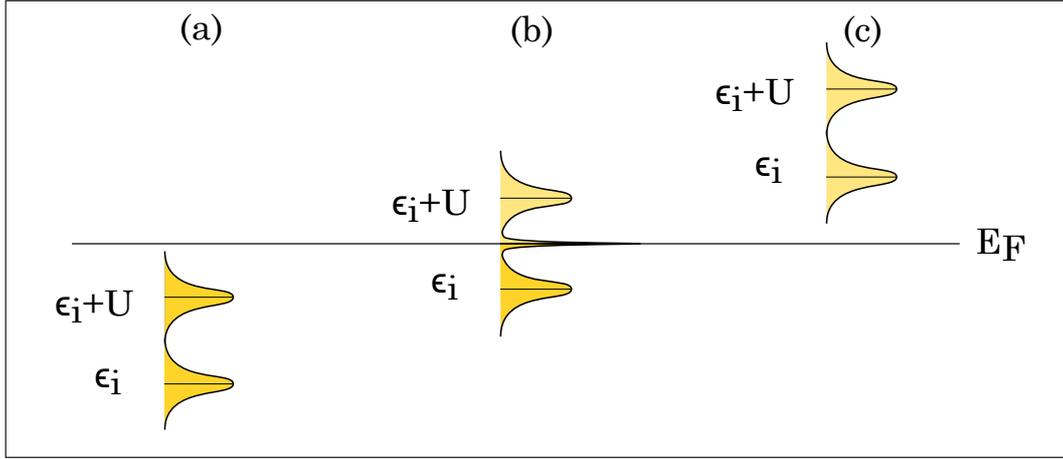
$$\Sigma_{ij}^0(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}i}^* V_{\mathbf{k}j}}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} = \Lambda_{ij}^0(\omega) + i\Gamma_{ij}^0(\omega). \quad (2.47)$$

En la ec. (2.47),  $\eta$  es un infinitesimal y definimos las partes real  $\Lambda_{ij}^0(\omega)$  e imaginaria  $\Gamma_{ij}^0(\omega)$  de la autoenergía de Anderson. Usaremos la notación  $\Sigma_i^0 \equiv \Sigma_{ii}^0$  para las autoenergías que involucran un solo orbital. El ancho de Anderson,  $\Gamma_i^0$ , representa una incerteza en el nivel de energía debida a la interacción con el sólido e introduce un ensanchamiento del nivel de energía, mientras que  $\Lambda_i^0$  representa un corrimiento del nivel de energía.

El parámetro  $\Gamma_i^0$  es útil para identificar el régimen de la solución al modelo de Anderson. Si los términos de hibridación  $V_{\mathbf{k}i}$  son pequeños, el ancho resulta  $\Gamma_i^0 \ll |\epsilon_i|, |\epsilon_i + U|$ . En este caso, si ambos niveles  $\epsilon_i$  y  $\epsilon_i + U$  están por debajo del nivel de Fermi, el sistema está en el régimen de doble ocupación, mientras que si ambos niveles están por encima de  $E_F$ , el sistema está en el régimen de orbital vacío. En el caso intermedio en el que  $\epsilon_i < E_F < \epsilon_i + U$  el régimen se denomina Kondo. En este caso, el Hamiltoniano de Anderson es equivalente al Hamiltoniano  $s$ - $d$  [6], que corresponde al acoplamiento entre un espín localizado y los electrones de conducción. En los casos en los que la impureza es magnética, es decir, cuando su espín total  $S$  es diferente de cero, los electrones de conducción de la superficie apantallan al momento magnético. En consecuencia, un pico llamado resonancia Kondo aparece cerca del nivel de Fermi en la densidad de estados del sistema [6, 14]. El efecto se explica por la formación de un estado singlete entre los electrones de la superficie cerca del nivel de Fermi y los electrones del átomo, que se desarrolla por debajo de la llamada temperatura Kondo  $T_K$ . Finalmente, en los casos en que las posiciones del nivel con respecto al nivel de Fermi son similares al ancho  $\Gamma_i^0$ , las fluctuaciones de carga en el sitio del átomo son importantes y el régimen se conoce como de valencia mixta. Los casos discutidos se presentan en la fig. 2.5.

También podemos identificar diferentes regímenes de correlación por la relación entre  $U$  y el ancho de Anderson evaluado en el nivel de energía  $\Gamma_i = \Gamma_i^0(\epsilon_i)$ :

- $U \gg \Gamma_i$ , o límite de  $U$ -infinito, donde el estado de doble ocupación se vuelve inaccesible y



**Figura 2.5:** Niveles de energía ensanchados debido a un acoplamiento  $V_{k_i}$  pequeño, de manera que  $\Gamma_i^0 \ll |\epsilon_i|, |\epsilon_i + U|$ . Los casos corresponden a (a)  $\epsilon_i + U < E_F$ , (b)  $\epsilon_i < E_F < \epsilon_i + U$  y (c)  $E_F < \epsilon_i$ .

no se considera en el espacio de configuraciones posibles. El problema se puede resolver usando funciones de Green que se calculan mediante el método de ecuaciones de movimiento, cerradas en un segundo orden en el término de acoplamiento [32, 33, 48, 53].

- $U > \Gamma_i$ , o límite de *U-grande*, donde los tres posibles estados de carga se calculan simultáneamente con el mismo método que en el límite de *U-infinito* [35, 37, 84].
- $U < \Gamma_a$ , o límite de *U-pequeño*, donde los tres estados de carga se pueden calcular utilizando teoría de perturbaciones hasta un segundo orden en el parámetro  $U$  [85–93].

En el límite de *U-infinito* los parámetros  $U$  y  $J$  son mucho más grandes que el acoplamiento átomo-banda. En esta aproximación, el nivel  $\epsilon_i + U$  (en el modelo de Anderson) o el  $\epsilon_i + J - J^x$  (en el modelo de Anderson extendido) están lo suficientemente por encima del nivel de Fermi como para ser prácticamente inaccesibles. Luego, los regímenes que pueden ocurrir son el Kondo, valencia mixta u orbital vacío, pero no el de doble ocupación.

En el modelo de Anderson extendido, los múltiples orbitales conducen a un número de canales  $n_c$ . Cuando comparamos el número de canales  $n_c$  con el espín de la impureza  $S$ , surgen tres casos diferentes [94, 95]:

- Subapantallado: cuando  $n_c < 2S$ , el espín de la impureza solo se compensa parcialmente por el número de canales.
- Completamente apantallado: cuando  $n_c = 2S$  y por lo tanto el espín de la impureza se compensa exactamente por el número de canales, dando lugar al estado singlete.
- Sobreapantallado: cuando  $n_c > 2S$  el número de canales es mayor que el requerido para compensar el espín de la impureza.

El caso completamente apantallado es descrito por la teoría del líquido de Fermi [96]. En esta teoría, los estados del Hamiltoniano no interactuante pueden transformarse adiabáticamente en los estados del Hamiltoniano interactuante. Los electrones en el nivel de Fermi son dispersados elásticamente por la impureza, en el sentido de que los estados entrantes y salientes del proceso de dispersión son estados de una partícula. Luego, los electrones pueden describirse como cuasi-partículas [97, 98]. Por otra parte, los casos subapantallado y sobreapantallado dan lugar a física Kondo no convencional [99–102]. El caso sobreapantallado conduce a un comportamiento que no corresponde al de un líquido de Fermi, en el

que los electrones en el nivel de Fermi pueden ser dispersados de forma inelástica, excitando modos de muchas partículas. Luego, no son cuasi-partículas bien definidas. El caso subapantallado corresponde a un líquido de Fermi singular [97]. En este caso, la impureza es apantallada solo parcialmente y queda un momento magnético residual a baja temperatura. El momento residual tiene un acoplamiento ferromagnético con los electrones del sólido que presenta un decaimiento lento con la temperatura, dando lugar a un comportamiento a baja temperatura diferente al de los otros dos casos [97].

### 2.6.1. Formas de línea Fano

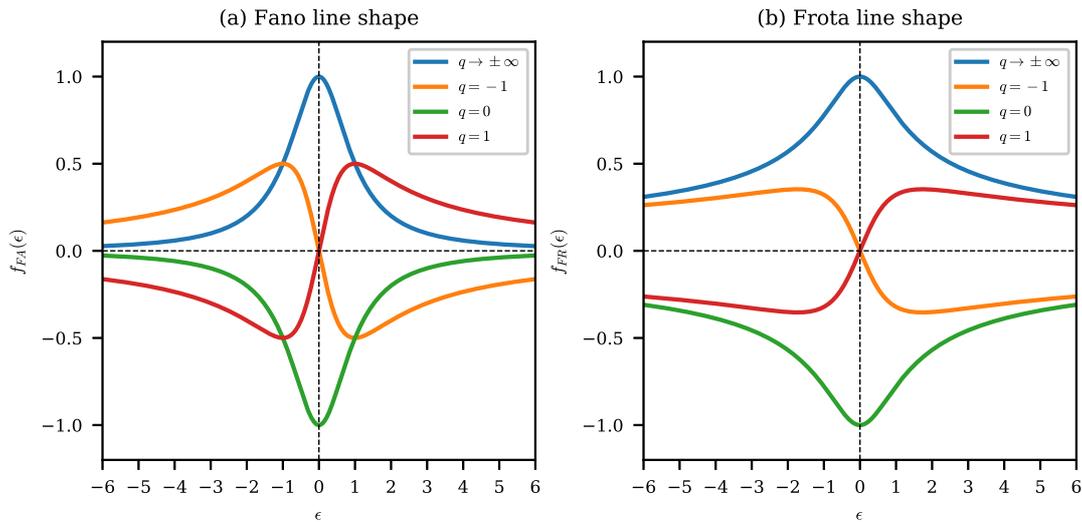
La interacción de las impurezas magnéticas con los electrones de conducción de la superficie puede conducir a la formación de una resonancia Kondo en la densidad espectral, que se ve afectada por la temperatura y los campos magnéticos [6]. En los experimentos de STM, la resonancia Kondo se detecta como una anomalía de polarización cero (ZBA) en los espectros de conductancia. La ZBA medida por STM no solo depende de la resonancia Kondo en la densidad espectral, debido a que existen mecanismos de interferencia entre los diversos canales de conducción en el sistema superficie-átomo-punta que dan lugar a diferentes formas de la ZBA, conocidas como formas de línea Fano [103]. Las formas de línea Fano están dadas por la siguiente expresión [103]

$$f_{FA}(\epsilon) = \frac{1}{1+q^2} \left( \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} - 1 \right), \quad (2.48)$$

donde  $q$  determina la forma de la línea. La ZBA en la conductancia se puede ajustar mediante

$$G_{FA}(V) = a f_{FA} \left( \frac{eV - \epsilon_0}{\Gamma_{FA}} \right) + G_{off}(V), \quad (2.49)$$

donde  $a$  es un factor de escala y la función de Fano (2.48) se evalúa usando  $\epsilon = (eV - \epsilon_0)/\Gamma_{FA}$ , siendo  $\epsilon_0$  el centro de la resonancia y  $\Gamma_{FA}$  la mitad de su ancho a la mitad de su máximo (HWHM). El término  $G_{off}$  incluye un *offset* lineal dado por la contribución del fondo. En la fig. 2.6(a) presentamos las formas de línea Fano dadas por la ec. (2.48), para diferentes valores de  $q$ .



**Figura 2.6:** (a) Formas de línea Fano dadas por la ec. (2.48). (b) Formas de línea Frota dadas por la ec. (2.51) y  $\phi = 2\arctan(q)$ .

Para  $q \rightarrow \pm\infty$ , la forma de línea corresponde a un pico Lorentziano, que ocurre cuando la transmisión directa a través de la resonancia Kondo domina la conductancia [104]. Para  $q = 0$ , la forma es

similar a una depresión, mientras que otros valores de  $q$  producen formas de línea asimétricas.

Una expresión equivalente para la forma de línea Fano de la ec. (2.48) viene dada por [105]

$$f_{FA}(\epsilon) = \text{Im} \left( e^{i\phi} \frac{1}{\epsilon + i} \right), \quad (2.50)$$

donde  $\phi$  se relaciona con el factor Fano mediante  $q = \tan(\phi/2)$ .

Debemos mencionar se encontró una mejor descripción de las estructuras correspondientes a las ZBA utilizando las formas de línea Frota [106], dadas por

$$f_{FR}(\epsilon) = \text{Im} \left( -ie^{i\phi} \sqrt{\frac{i}{\epsilon + i}} \right), \quad (2.51)$$

donde  $\phi$  define la forma de línea, al igual que en la ec. (2.50). En la fig. 2.6(b) presentamos las formas de línea Frota para los mismos valores de  $q = \tan(\phi/2)$  que en la fig. 2.6(a). La forma de línea Frota tiene un decaimiento más lento que las formas de línea Fano.

## 2.7. Hamiltoniano iónico

Al resolver el sistema atómico, obtenemos las autofunciones  $|\mathbf{x}\rangle$  y los autovalores  $E_{\mathbf{x}}$  del problema en términos de un conjunto de números cuánticos  $\mathbf{x}$ ,

$$\hat{H}_{at} |\mathbf{x}\rangle = E_{\mathbf{x}} |\mathbf{x}\rangle. \quad (2.52)$$

Los números cuánticos dependen del sistema y las aproximaciones utilizadas. Por ejemplo, en la aproximación de acoplamiento  $L$ - $S$  los mismos son  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  y  $M_S$ . Usando el espacio de configuraciones del sistema, podemos construir los operadores  $X$  de Hubbard, dados por  $|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}'|$  [107]. El operador  $|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|$  satisface

$$|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|\mathbf{x}'\rangle = \delta_{\mathbf{x},\mathbf{x}'} |\mathbf{x}\rangle, \quad (2.53)$$

por lo que también se llama operador de proyección, análogo al operador de número. El Hamiltoniano atómico se puede escribir en términos de estos operadores como [6, 108]

$$\hat{H}_{at} = \sum_{\mathbf{x}} E_{\mathbf{x}} |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|. \quad (2.54)$$

A menudo es una buena aproximación considerar solo un subespacio de las posibles configuraciones, utilizando criterios adecuados para el sistema de interés. En este caso, la sumatoria en la ec. (2.54) se restringe a las configuraciones seleccionadas. Después de elegir un espacio de configuraciones adecuado, la condición de normalización viene dada por

$$\sum_{\mathbf{x}} |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}| = \hat{1}, \quad (2.55)$$

donde se asume el mismo criterio de suma. Para completar la descripción del sistema en este formalismo, tenemos que escribir el Hamiltoniano de interacción (2.42) en términos de las configuraciones seleccionadas. Con ese fin, es conveniente introducir explícitamente el número de partículas  $N$  de cada configuración, por lo que usaremos la notación  $|N, \mathbf{x}\rangle$ . Usando la condición de normalización,

ec. (2.55), podemos escribir

$$\hat{H}_{int} = \sum_{N, \mathbf{x}} \sum_{N', \mathbf{x}'} |N, \mathbf{x}\rangle \langle N, \mathbf{x}| \hat{H}_I |N', \mathbf{x}'\rangle \langle N', \mathbf{x}'|. \quad (2.56)$$

Dado que cada término del Hamiltoniano de interacción (2.42) tiene solo un operador de creación o destrucción en los estados atómicos, solamente los elementos de matriz  $\langle N, \mathbf{x}| \hat{H}_I |N', \mathbf{x}'\rangle$  con  $N' = N \pm 1$  son diferentes de cero. Luego, el Hamiltoniano está dado por

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} = & \sum_{N, \mathbf{x}, \mathbf{x}'} |N, \mathbf{x}\rangle \langle N, \mathbf{x}| \hat{H}_I |N+1, \mathbf{x}'\rangle \langle N+1, \mathbf{x}'| \\ & + \sum_{N, \mathbf{x}, \mathbf{x}'} |N+1, \mathbf{x}'\rangle \langle N+1, \mathbf{x}'| \hat{H}_I |N, \mathbf{x}\rangle \langle N, \mathbf{x}|, \end{aligned} \quad (2.57)$$

donde la suma sobre el índice  $N$  se restringe a las configuraciones con hasta el número máximo de partículas menos uno, debido a la presencia del índice  $N+1$ . Reemplazando la ec. (2.42) en la última expresión obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} = & \sum_{N, \mathbf{x}, \mathbf{x}'} \sum_{\mathbf{k}, i, \sigma} \langle N, \mathbf{x}| \hat{c}_{i\sigma} |N+1, \mathbf{x}'\rangle V_{\mathbf{k}i} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |N, \mathbf{x}\rangle \langle N+1, \mathbf{x}'| \\ & + \sum_{N, \mathbf{x}, \mathbf{x}'} \sum_{\mathbf{k}, i, \sigma} \langle N+1, \mathbf{x}'| \hat{c}_{i\sigma}^\dagger |N, \mathbf{x}\rangle V_{i\mathbf{k}} |N+1, \mathbf{x}'\rangle \langle N, \mathbf{x}| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

El cálculo de los términos  $\langle N, \mathbf{x}| \hat{c}_{i\sigma} |N+1, \mathbf{x}'\rangle$  se realiza expresando el estado  $|N, \mathbf{x}\rangle$  en términos de las configuraciones sobre las cuales actúan los operadores fermiónicos  $\hat{c}_{i\sigma}$ . Nótese que los operadores fermiónicos pueden introducir cambios de signo al actuar sobre las configuraciones electrónicas, debido a la relación de anticonmutación (ec. (2.20)). Esta relación también implica

$$|N, \mathbf{x}\rangle \langle N', \mathbf{x}'| c_{\mathbf{k}\sigma} = (-1)^{N+N'} c_{\mathbf{k}\sigma} |N, \mathbf{x}\rangle \langle N', \mathbf{x}'|. \quad (2.59)$$

Definiendo acoplamientos átomo-banda efectivos

$$V_{\mathbf{k}i}^{N\mathbf{x}\mathbf{x}'} = V_{\mathbf{k}i} \langle N, \mathbf{x}| \hat{c}_{i\sigma} |N+1, \mathbf{x}'\rangle \quad (2.60a)$$

$$V_{i\mathbf{k}}^{N\mathbf{x}\mathbf{x}'} = \langle N+1, \mathbf{x}'| \hat{c}_{i\sigma}^\dagger |N, \mathbf{x}\rangle V_{i\mathbf{k}}, \quad (2.60b)$$

el Hamiltoniano de Anderson en su forma iónica está dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{N, \mathbf{x}} E_{N, \mathbf{x}} |N, \mathbf{x}\rangle \langle N, \mathbf{x}| \\ & + \sum_{N, \mathbf{x}, \mathbf{x}'} \sum_{\mathbf{k}, i, \sigma} V_{\mathbf{k}i}^{N\mathbf{x}\mathbf{x}'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |N, \mathbf{x}\rangle \langle N+1, \mathbf{x}'| \\ & + \sum_{N, \mathbf{x}, \mathbf{x}'} \sum_{\mathbf{k}, i, \sigma} V_{i\mathbf{k}}^{N\mathbf{x}\mathbf{x}'} |N+1, \mathbf{x}'\rangle \langle N, \mathbf{x}| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Nuestro caso de interés consiste en considerar las fluctuaciones de carga entre configuraciones con

$N$  y  $N + 1$  electrones, de manera que el Hamiltoniano (2.61) se reduce a:

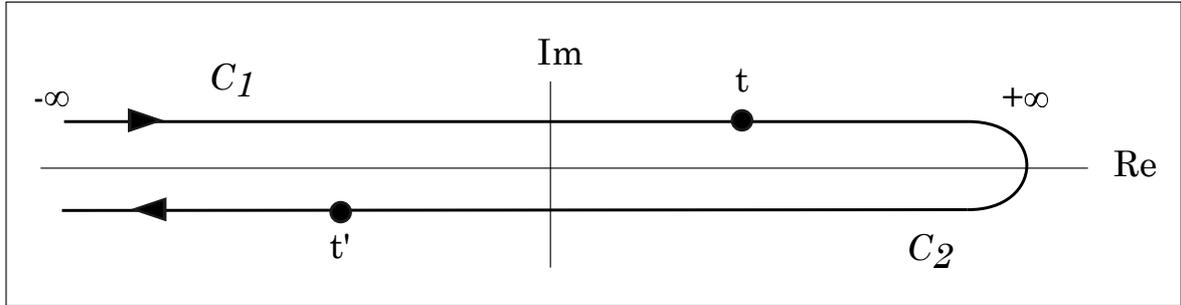
$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{x}} E_{N, \mathbf{x}} |N, \mathbf{x}\rangle \langle N, \mathbf{x}| + \sum_{\mathbf{x}} E_{N+1, \mathbf{x}} |N+1, \mathbf{x}\rangle \langle N+1, \mathbf{x}| \\ & + \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \sum_{\mathbf{k}, i, \sigma} V_{\mathbf{k}i}^{N \mathbf{x} \mathbf{x}'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |N, \mathbf{x}\rangle \langle N+1, \mathbf{x}'| + \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \sum_{\mathbf{k}, i, \sigma} V_{i\mathbf{k}}^{N \mathbf{x} \mathbf{x}'} |N+1, \mathbf{x}'\rangle \langle N, \mathbf{x}| \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Cuando  $N = 0$ , esta aproximación es equivalente a descartar las configuraciones con más de un electrón de valencia. La propuesta para resolver el Hamiltoniano de Anderson multiorbital proyectado en la aproximación de *U-infinito* (ec. (2.62)) se desarrolla en el capítulo 3.

## 2.8. Formalismo de Green-Keldysh y método de ecuaciones de movimiento

### 2.8.1. Formalismo de Green-Keldysh

Las funciones de Green de una partícula son uno de los objetos fundamentales en las teorías de muchos cuerpos [109]. Las mismas se definen sobre un contorno ordenado  $\mathcal{C}$ , como el que se muestra en la fig. 2.7, en el que se adopta una relación de orden. En la fig. 2.7, la relación de orden es  $\mathcal{C}_1 : -\infty \rightarrow \infty$  y luego  $\mathcal{C}_2 : \infty \rightarrow -\infty$ , de manera que el orden de los puntos marcados es  $t \prec t'$ .



**Figura 2.7:** Contorno de Keldysh. Cada rama se desplaza un infinitesimal  $\eta$  hacia el plano imaginario. Con la relación de orden elegida, el orden de los puntos marcados es  $t \prec t'$ .

Las funciones de Green de no equilibrio se definen como el valor esperado en el contorno ordenado  $\mathcal{C}$  [109],

$$G(t, t') = -i \langle \mathcal{T}_{\mathcal{C}} \hat{c}(t) \hat{c}^\dagger(t') \rangle. \quad (2.63)$$

El operador  $\mathcal{T}_{\mathcal{C}}$  corresponde al operador de ordenamiento temporal, que ordena los operadores de manera que uno con argumento  $t'$  actúa antes que uno con argumento  $t$ , para  $t' \prec t$ . Luego, un operador con argumento  $t$  se ubica a la izquierda de uno con argumento  $t'$ . Para el contorno  $\mathcal{C}_K = \mathcal{C}_1 \cup \mathcal{C}_2$  mostrado en la fig. 2.7, los argumentos  $t$  y  $t'$  pueden estar en cualquiera de las dos ramas,  $\mathcal{C}_1$  y  $\mathcal{C}_2$ , dando un total de cuatro posibilidades:  $G(t, t') \equiv G_{ij}(t, t')$  con  $t \in \mathcal{C}_i, t' \in \mathcal{C}_j$  y  $i, j = 1, 2$ . Sin embargo, no todos los elementos son independientes y mediante una transformación

lineal (rotación de Keldysh [110]) obtenemos tres funciones de Green,

$$G^a(t, t') = \frac{1}{2}(G_{11} + G_{12} - G_{21} - G_{22}) = i\theta(t' - t) \langle \{\hat{c}(t), \hat{c}^\dagger(t')\} \rangle \quad (2.64a)$$

$$G^r(t, t') = \frac{1}{2}(G_{11} - G_{12} + G_{21} - G_{22}) = -i\theta(t - t') \langle \{\hat{c}(t), \hat{c}^\dagger(t')\} \rangle \quad (2.64b)$$

$$F(t, t') = \frac{1}{2}(G_{11} + G_{12} + G_{21} + G_{22}) = -i \langle [\hat{c}(t), \hat{c}^\dagger(t')] \rangle. \quad (2.64c)$$

Las funciones  $G^a(t, t')$  y  $G^r(t, t')$  son las funciones de Green avanzadas y retardadas, que satisfacen la relación

$$G^a(t, t') = (G^r(t', t))^*. \quad (2.65)$$

Por otro lado,  $F(t, t')$  es la función Keldysh, que satisface

$$F(t, t') = -(F(t', t))^*. \quad (2.66)$$

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

$$G^<(t, t') = G_{12} = \frac{1}{2}(F - G^r + G^a) = i \langle \hat{c}^\dagger(t') \hat{c}(t) \rangle \quad (2.67a)$$

$$G^>(t, t') = G_{21} = \frac{1}{2}(F + G^r - G^a) = -i \langle \hat{c}(t) \hat{c}^\dagger(t') \rangle. \quad (2.67b)$$

El conjunto de funciones de las ecs. (2.64a-c) contiene toda la información de un sistema fuera del equilibrio, y por lo tanto permite calcular el valor esperado de cualquier operador [2]. Por ejemplo, el valor esperado para la ocupación se obtiene evaluando  $F$  a iguales tiempos:

$$\langle \hat{n} \rangle (t) = \frac{1}{2}(1 - iF(t, t)). \quad (2.68)$$

Para un sistema en equilibrio, las funciones de Green dependen solo de la diferencia  $t - t'$ , por lo que pueden ser representadas por su transformada de Fourier [109]. La densidad espectral se define directamente a partir de la parte imaginaria de  $G^a$  (o  $G^r$ ),

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G^a(\omega). \quad (2.69)$$

El valor esperado de la ocupación en este caso es simplemente

$$\langle \hat{n} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) f_{<}(\omega) d\omega, \quad (2.70)$$

siendo  $f_{<}$  la función de Fermi (ec. (2.6)). En equilibrio la relación de fluctuación-disipación

$$F(\omega) = (1 - 2f_{<}(\omega))(G^r(\omega) - G^a(\omega)) \quad (2.71)$$

se satisface, por lo que la función  $F$  resulta redundante [109].

## 2.8.2. Método de ecuaciones de movimiento

Usaremos el método de ecuaciones de movimiento para el cálculo de las funciones de Green [31]. El método utiliza la evolución temporal de un operador en la representación de Heisenberg (ver

apéndice B.3), dada por

$$i \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = [\hat{A}_H(t), \hat{H}] + \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_H(t). \quad (2.72)$$

Por lo tanto, en esta representación, la evolución temporal de un operador que no depende explícitamente del tiempo viene dada directamente por su conmutador con el Hamiltoniano. En el capítulo 3, usaremos la ec. (2.72) para calcular la evolución temporal de las funciones de Green. El cálculo produce funciones de Green de orden superior, que involucran un mayor número de partículas y cuya evolución temporal se calcula de la misma manera. La cadena de ecuaciones se cierra usando criterios adecuados [2], en nuestro caso usaremos un segundo orden en el término de acoplamiento átomo-banda.

## 2.9. Parámetros del Hamiltoniano

La exactitud de nuestros resultados depende de un cálculo preciso de los diferentes términos que definen el Hamiltoniano iónico (2.61). El primer término de la ec. (2.61) requiere la estructura electrónica de la superficie no perturbada, que se calcula realizando una simulación DFT de la superficie sin la impureza. A partir de este cálculo, se obtiene la matriz densidad de la superficie no perturbada. Las generalidades de la implementación del método DFT y el cálculo de la matriz densidad se presentan a continuación. Luego, detallamos el cálculo de los dos términos restantes de la ec. (2.61): el término de acoplamiento átomo-banda  $V_{n\mathbf{k}i}$  (escribimos explícitamente el índice de banda  $n$  esta sección), que determina los parámetros  $V_{\mathbf{k}i}^{N\mathbf{x}\mathbf{x}'}$  a través de la ec. (2.60), y las energías totales de las configuraciones atómicas  $E_{N,\mathbf{x}}$  que conducen a la definición de los niveles de energía de una partícula a través de las diferencias  $E_{N+1,\mathbf{x}'} - E_{N,\mathbf{x}}$  (ec. (2.3)).

### 2.9.1. Combinación lineal de orbitales atómicos

Un método para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (2.34) consiste en expandir la función de onda del sólido en una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Este es el método implementado en el código DFT utilizado, SeqQuest [46, 47]. Podemos describir las posiciones de los núcleos de un sólido cristalino mediante una red de Bravais más una base para la celda unitaria. La red de Bravais representa una repetición periódica e infinita de la celda unitaria definida. Llamaremos  $\mathbf{L}_l$  al vector de la red de Bravais que corresponde a la celda unitaria  $l$ . Dentro de la celda unitaria podemos tener uno o más átomos, que se ubican con un vector de base  $\mathbf{B}_b$  y que tienen orbitales atómicos  $\chi_\alpha$ . Después de elegir una red de Bravais y una base adecuada, cada átomo de la superficie se localiza unívocamente con un vector de red  $\mathbf{L}_l$  y un vector de base  $\mathbf{B}_b$ ,

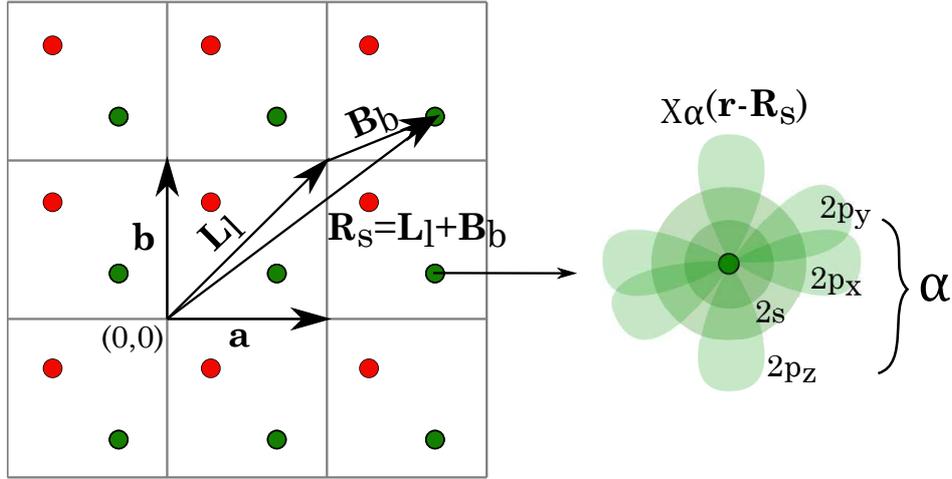
$$\mathbf{R}_s = \mathbf{L}_l + \mathbf{B}_b, \quad (2.73)$$

y por lo tanto para cada átomo  $s$  hay un índice de base  $b(s)$  y uno de red  $l(s)$ . Ver fig. 2.8.

Luego, expandimos la función de onda del sólido  $\psi_{n\mathbf{k}}$  como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha s} c_{\alpha s}^{n\mathbf{k}} \chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s), \quad (2.74)$$

donde introducimos explícitamente los números cuánticos de la solución, el índice de banda  $n$  y el vector de onda  $\mathbf{k}$  [111]. El número de índices de banda es igual al número de orbitales en la celda unitaria. En el código DFT, el cálculo se realiza para una malla de puntos  $\mathbf{k}$  con pesos  $w_{\mathbf{k}}$ , que depende del tamaño de la celda unitaria y del sistema en estudio. En esta expansión, los coeficientes



**Figura 2.8:** Expansión LCAO de un sólido cristalino. El átomo en  $\mathbf{R}_s$  se ubica con un vector de la red de Bravais  $\mathbf{L}_l$  y un vector de la base  $\mathbf{B}_b$  y tiene orbitales atómicos  $\chi_\alpha$ .

$c_{\alpha s}^{n\mathbf{k}}$  contienen toda la información que resuelve el problema, dado que escribimos las autofunciones del Hamiltoniano en términos de los orbitales atómicos conocidos.

El teorema de Bloch relaciona la función de onda en un punto dado del espacio con la función trasladada en un vector de red  $\mathbf{L}_l$  [111]:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{L}_l) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}_l} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.75)$$

Este teorema lleva a proponer las *sumas de Bloch*

$$\Phi_{\alpha b\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}_l} \chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{L}_l - \mathbf{B}_b), \quad (2.76)$$

que son las transformadas de Fourier discretas de los orbitales atómicos, donde  $N$  es el número de celdas unitarias. Por supuesto,  $N \rightarrow \infty$  y en el cálculo DFT se usa un criterio de corte. Es directo mostrar que las funciones  $\Phi_{\alpha b\mathbf{k}}$  satisfacen el teorema de Bloch. Formalmente,  $\Phi_{\alpha b\mathbf{k}}$  se define incluyendo el factor de fase  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_b}$  en la ec. (2.76), que solo introduce una transformación unitaria y puede descartarse [112]. Luego, podemos escribir la función de onda como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha b} c_{\alpha b}^{n\mathbf{k}} \Phi_{\alpha b\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.77)$$

donde los nuevos coeficientes de la ec. (2.77) se relacionan directamente con los de la ec. (2.74),  $c_{\alpha s}^{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}_{l(s)}} c_{\alpha b(s)}^{n\mathbf{k}}$ . En lo que sigue compactaremos los índices  $\alpha b \rightarrow \tilde{\alpha}$ , es decir,  $\tilde{\alpha}$  etiqueta los orbitales dentro de una celda unitaria, que pueden pertenecer a diferentes átomos. Del mismo modo, escribiremos  $\chi_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{r} - \mathbf{L}_l) \equiv \chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{L}_l - \mathbf{B}_b)$ .

Reemplazando la expresión (2.77) en las ecuaciones de Kohn-Sham (2.34) obtenemos

$$\hat{h}^{KS} \sum_{\tilde{\alpha}} c_{\tilde{\alpha}}^{n\mathbf{k}} \Phi_{\tilde{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n\mathbf{k}} \sum_{\tilde{\alpha}} c_{\tilde{\alpha}}^{n\mathbf{k}} \Phi_{\tilde{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.78)$$

Multiplicando por una función  $\Phi_{\tilde{\beta}\mathbf{k}}^*$  e integrando en el espacio obtenemos un sistema de ecuaciones que se pueden escribir en forma matricial:

$$\mathbb{H}_{\mathbf{k}} \mathbf{c}^{n\mathbf{k}} = \epsilon_{n\mathbf{k}} \mathbb{S}_{\mathbf{k}} \mathbf{c}^{n\mathbf{k}}. \quad (2.79)$$

Los elementos de la matriz Hamiltoniana de Kohn-Sham ( $\mathbb{H}_{\mathbf{k}}$ ) y de *overlap* ( $\mathbb{S}_{\mathbf{k}}$ ) están dados por

$$(\mathbb{H}_{\mathbf{k}})_{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} = \int \Phi_{\tilde{\beta}\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{h}^{KS}(\mathbf{r}) \Phi_{\tilde{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}_l} (\mathbb{H}_l)_{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} \quad (2.80a)$$

$$(\mathbb{S}_{\mathbf{k}})_{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} = \int \Phi_{\tilde{\beta}\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Phi_{\tilde{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}_l} (\mathbb{S}_l)_{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}}. \quad (2.80b)$$

La segunda igualdad se obtiene introduciendo la ec. (2.76), considerando la periodicidad de la red para cambiar los índices de suma y definiendo

$$(\mathbb{H}_l)_{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} = \int \chi_{\tilde{\beta}}^*(\mathbf{r}) \hat{h}^{KS}(\mathbf{r}) \chi_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{r} - \mathbf{L}_l) \quad (2.81a)$$

$$(\mathbb{S}_l)_{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} = \int \chi_{\tilde{\beta}}^*(\mathbf{r}) \chi_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{r} - \mathbf{L}_l). \quad (2.81b)$$

La ec. (2.79) se denomina ecuación secular y su solución son los autovectores  $\mathbf{c}^{n\mathbf{k}}$ , que contienen los coeficientes  $c_{\tilde{\alpha}}^{n\mathbf{k}}$  de la expansión (2.77). Reemplazando la expansión (2.77) en la densidad electrónica dada por la ec. (2.38) obtenemos

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n\mathbf{k}} \sum_{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}} o_{n\mathbf{k}} c_{\tilde{\alpha}}^{n\mathbf{k}} \left( c_{\tilde{\beta}}^{n\mathbf{k}} \right)^* \Phi_{\tilde{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \left( \Phi_{\tilde{\beta}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right)^*, \quad (2.82)$$

donde la condición de suma sobre los estados ocupados se introduce con la ocupación  $o_{n\mathbf{k}}$ , dada por la función de Fermi  $f_{<}(\epsilon_{n\mathbf{k}})$ . En el cálculo autoconsistente del código DFT, la matriz densidad ocupada en el espacio recíproco y en la base de las sumas de Bloch,

$$\rho_{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}}^{(o)\mathbf{k}} = \sum_n o_{n\mathbf{k}} c_{\tilde{\alpha}}^{n\mathbf{k}} \left( c_{\tilde{\beta}}^{n\mathbf{k}} \right)^*, \quad (2.83)$$

se usa directamente para recalcular  $\mathbb{H}_{\mathbf{k}}$  utilizando el funcional elegido.

Para nuestros cálculos, necesitaremos los elementos de la matriz densidad completa, incluidas las bandas vacías, en el espacio real y en la base atómica ortogonalizada. Para encontrarla, introducimos la descomposición de Löwdin de la matriz de *overlap*  $\mathbb{S} = \mathbb{S}^{\frac{1}{2}} \mathbb{L} \mathbb{S}^{\frac{1}{2}}$ . Debido a que la matriz de *overlap* es definida positiva, su raíz cuadrada existe y se puede encontrar descomponiendo  $\mathbb{S}$  en

$$\mathbb{S} = \mathbb{V} \mathbb{L} \mathbb{V}^\dagger, \quad (2.84)$$

donde  $\mathbb{L}$  es una matriz diagonal que contiene los autovalores (reales y positivos) de  $\mathbb{S}$ , y  $\mathbb{V}$  contiene los autovectores correspondientes. La raíz cuadrada de la matriz de *overlap* y su inversa se obtienen entonces con

$$\mathbb{S}^{\frac{1}{2}} = \mathbb{V} \mathbb{L}^{\frac{1}{2}} \mathbb{V}^\dagger \quad (2.85a)$$

$$\mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbb{V} \mathbb{L}^{-\frac{1}{2}} \mathbb{V}^\dagger. \quad (2.85b)$$

Introduciendo la identidad  $\mathbb{I} = \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbb{S}^{\frac{1}{2}}$  en la ec. (2.79) y multiplicando con  $\mathbb{S}^{-\frac{1}{2}}$  por izquierda, podemos escribirla como

$$\tilde{\mathbb{H}}_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{c}}^{n\mathbf{k}} = \epsilon_{n\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{c}}^{n\mathbf{k}}, \quad (2.86a)$$

donde

$$\tilde{\mathbb{H}}_{\mathbf{k}} = \mathbb{S}_{\mathbf{k}}^{-\frac{1}{2}} \mathbb{H}_{\mathbf{k}} \mathbb{S}_{\mathbf{k}}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.87a)$$

$$\tilde{\mathbf{c}}^{n\mathbf{k}} = \mathbb{S}_{\mathbf{k}}^{\frac{1}{2}} \mathbf{c}^{n\mathbf{k}}. \quad (2.87b)$$

Esta es la ortogonalización simétrica de Löwdin, que mapea el problema a un Hamiltoniano  $\tilde{\mathbb{H}}_{\mathbf{k}}$  con autovectores ortogonales  $\tilde{\mathbf{c}}^{n\mathbf{k}}$  y los mismos autovalores, y corresponde a una transformación de la base en un conjunto de orbitales mutuamente ortogonales.

Volviendo a la expresión de la densidad electrónica, ec. (2.82), la reescribimos en forma matricial,

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}} \Phi_{\tilde{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \left( \sum_n c_{\tilde{\alpha}}^{n\mathbf{k}} o_{n\mathbf{k}} \left( c_{\tilde{\beta}}^{n\mathbf{k}} \right)^* \right) \left( \Phi_{\tilde{\beta}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right)^* \\ &= \sum_{\mathbf{k}} |\tilde{\Phi}\rangle_{\mathbf{k}} \mathbb{C}^{\mathbf{k}} \mathbb{O}_{\mathbf{k}} \left( \mathbb{C}^{\mathbf{k}} \right)^\dagger \langle \tilde{\Phi} |_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (2.88)$$

donde  $\mathbb{O}_{\mathbf{k}}$  es una matriz diagonal con las ocupaciones  $o_{n\mathbf{k}}$  de cada índice de banda, los elementos de los vectores de la base  $|\tilde{\Phi}\rangle_{\mathbf{k}}$  son  $\Phi_{\tilde{\alpha}\mathbf{k}}$  y la matriz  $\left( \mathbb{C}^{\mathbf{k}} \right)_{\tilde{\alpha}n} = c_{\tilde{\alpha}}^{n\mathbf{k}}$  contiene los autovectores de la ec. (2.79). Introduciendo la identidad  $\mathbb{I} = \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbb{S}^{\frac{1}{2}}$  y considerando que  $\mathbb{S}_{\mathbf{k}}^{\pm\frac{1}{2}} = \left( \mathbb{S}_{\mathbf{k}}^{\pm\frac{1}{2}} \right)^\dagger$ , la ec. (2.88) puede escribirse en la base ortogonal,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} |\tilde{\Phi}\rangle_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbb{C}}^{\mathbf{k}} \mathbb{O}_{\mathbf{k}} \left( \tilde{\mathbb{C}}^{\mathbf{k}} \right)^\dagger \langle \tilde{\Phi} |_{\mathbf{k}}, \quad (2.89)$$

donde

$$|\tilde{\Phi}\rangle_{\mathbf{k}} = |\Phi\rangle_{\mathbf{k}} \mathbb{S}_{\mathbf{k}}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.90a)$$

$$\tilde{\mathbb{C}}^{\mathbf{k}} = \mathbb{S}_{\mathbf{k}}^{\frac{1}{2}} \mathbb{C}^{\mathbf{k}}. \quad (2.90b)$$

Considerando la expansión en el espacio real de la base ortogonalizada,

$$|\tilde{\Phi}\rangle_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}_l} |\tilde{\chi}(\mathbf{r} - \mathbf{L}_l)\rangle, \quad (2.91)$$

podemos expresar la densidad electrónica de la ec. (2.89) en la base deseada

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_l |\tilde{\chi}(\mathbf{r} - \mathbf{L}_l)\rangle \left( \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}_l} \tilde{\mathbb{C}}^{\mathbf{k}} \mathbb{O}_{\mathbf{k}} \left( \tilde{\mathbb{C}}^{\mathbf{k}} \right)^\dagger \right) \langle \tilde{\chi}(\mathbf{r})|. \quad (2.92)$$

Podemos escribir ahora la matriz densidad en la base ortogonal de Löwdin. Introducimos la identidad  $1 = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}})$  para separar la ocupación de manera que la ec. (2.92) queda

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l, \tilde{\alpha}, \tilde{\beta}} \tilde{\chi}_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{r} - \mathbf{L}_l) \tilde{\chi}_{\tilde{\beta}}^*(\mathbf{r}) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f_{<}(\epsilon) \rho_{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}ll_0}(\epsilon), \quad (2.93)$$

siendo  $l_0$  la celda unidad en  $\mathbf{L}_{l_0} = \mathbf{0}$  y quedando definida la matriz densidad como

$$\rho_{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}ll'}(\epsilon) = \sum_{n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{L}_l - \mathbf{L}_{l'})} \tilde{c}_{\tilde{\alpha}}^{n\mathbf{k}} \left( \tilde{c}_{\tilde{\beta}}^{n\mathbf{k}} \right)^* \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}). \quad (2.94)$$

Finalmente, recuperamos los índices  $s, t$  etiquetando a cada átomo del sólido, que ubican al átomo

en la celda  $l(s)$  y en la posición  $b(s)$  de la celda unitaria, y  $\alpha, \beta$  etiquetando a cada orbital del átomo:

$$\rho_{\alpha\beta st}(\epsilon) = \sum_{n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{L}_{l(s)} - \mathbf{L}_{l(t)})} \tilde{c}_{\alpha b(s)}^{n\mathbf{k}} \left( \tilde{c}_{\beta b(t)}^{n\mathbf{k}} \right)^* \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}). \quad (2.95)$$

El código DFT SeqQuest proporciona los autovalores y autovectores del sistema, así como su matriz de *overlap* en el espacio recíproco, de manera que el cálculo de la matriz densidad se realiza a partir de la salida del programa como se describe anteriormente. Vale la pena agregar algunos comentarios sobre la implementación del código de posprocesamiento, escrito en FORTRAN 77. La  $\delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}})$  se aproxima numéricamente con una Gaussiana aguda,

$$\delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \approx \frac{1}{c\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}})^2}{2c^2}} \quad (2.96)$$

que ensancha los autovalores discretos. El ancho de la Gaussiana  $c$  debe ser el doble del valor de la temperatura utilizada para calcular las ocupaciones en el cálculo DFT [113]. Como se indicó anteriormente, en el cálculo DFT el vector  $\mathbf{k}$  se discretiza en una malla de puntos  $\mathbf{k}$  con pesos  $w_{\mathbf{k}}$ , de manera que las sumas sobre  $\mathbf{k}$  implican estos pesos  $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}}$ . Además, se considera la simetría del cristal para reducir la primera zona de Brillouin a la zona irreducible, que se utiliza en el cálculo. En particular, la simetría de inversión temporal garantiza que el vector  $\mathbf{k}$  está relacionado con  $-\mathbf{k}$ . De la ec. (2.80a) podemos ver que  $\mathbb{H}_{\mathbf{k}} = (\mathbb{H}_{(-\mathbf{k})})^*$ , y la misma relación es válida para  $\mathbb{S}$ . Entonces,  $\epsilon_{n\mathbf{k}} = \epsilon_{n(-\mathbf{k})}$  y  $c_{\alpha}^{n\mathbf{k}} = (c_{\alpha}^{n(-\mathbf{k})})^*$  por lo que la matriz densidad (2.95) es real.

### 2.9.2. Términos de acoplamiento átomo-banda

Los parámetros del Hamiltoniano  $V_{n\mathbf{k}i}$  y las energías de las configuraciones se calculan utilizando el modelo de enlace de a pares [55]. El modelo básicamente describe al sistema átomo-superficie en una base mixta de orbitales atómicos localizados y estados de superficie extendidos. Después de un procedimiento de ortogonalización simétrica y una aproximación de campo medio, el Hamiltoniano de muchos cuerpos se reduce a un modelo de Anderson de una partícula.

Luego, usamos la expansión de los estados de la superficie  $\psi_{n\mathbf{k}}$  (ec. (2.74)) expresada en la base simétricamente ortogonalizada,

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha s} \tilde{c}_{\alpha s}^{n\mathbf{k}} \tilde{\chi}_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s), \quad (2.97)$$

para expresar  $V_{n\mathbf{k}i}$  (ec. (2.43)) en términos de los coeficientes de la expansión y los acoplamientos diméricos átomo-átomo [55]

$$V_{n\mathbf{k}i} = \sum_{i,s} \tilde{c}_{\alpha s}^{n\mathbf{k}*} V_{\alpha si} = \sum_{\alpha,s} \tilde{c}_{\alpha b(s)}^{n\mathbf{k}*} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}_{l(s)}} V_{\alpha si}, \quad (2.98)$$

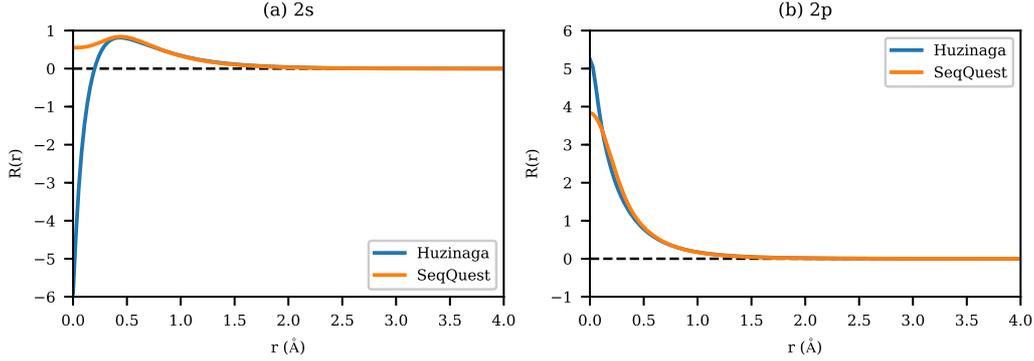
donde los coeficientes  $\tilde{c}_{\alpha b(s)}^{n\mathbf{k}}$  definen la matriz densidad de la ec. (2.95). El término  $V_{\alpha si}$  es el acoplamiento entre el orbital  $\alpha$  del átomo  $s$  de la superficie y el orbital  $\phi_i$  de la impureza ubicada en  $\mathbf{R}$ ,

$$V_{\alpha si} = \langle \tilde{\chi}_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) | \hat{V} | \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle. \quad (2.99)$$

Los acoplamientos  $V_{\alpha si}$  se calculan utilizando un código previamente desarrollado [55] e incluyen integrales de uno y dos electrones, que se calculan con el código Gaussian [114]. Los acoplamientos se ortogonalizan simétricamente primero en el subespacio dimérico y luego son referidos a los estados

atómicos de la superficie ortogonalizados simétricamente. Para el cálculo de los acoplamientos átomo-átomo utilizamos las bases atómicas proporcionadas por Huzinaga (ver sección 2.3).

Vale la pena señalar que el cálculo DFT utiliza pseudopotenciales para las capas internas y orbitales Gaussianos para los electrones de valencia. En la fig. 2.9 mostramos como ejemplo las funciones radiales para los orbitales  $2s$  y  $2p$  de C, comparando la base de Huzinaga con la base utilizada en el código DFT SeqQuest.



**Figura 2.9:** Funciones radiales para los orbitales  $2s$  y  $2p$  de C, utilizando la base *all electron* de Huzinaga y la base con pseudopotenciales de SeqQuest.

Como se pretende mediante el uso de pseudopotenciales, la función radial de DFT coincide con la de Huzinaga por encima de un radio de corte. La diferencia entre ambas bases por debajo del radio de corte no es un problema en principio, ya que en las simulaciones DFT los átomos se ubican a distancias mayores que los radios de corte. Utilizando la base de Huzinaga, el modelo de enlace de a pares [55] permite calcular los acoplamientos diméricos entre la impureza y un átomo dado de la superficie a distancias pequeñas, que pueden alcanzarse durante las colisiones en los procesos dinámicos de dispersión. Después de realizar la ortonormalización del espacio dimérico, los acoplamientos resultantes se ortogonalizan con la matriz de *overlap* de la superficie, calculada con los átomos separados por distancias mayores que los radios de corte.

Pasaremos ahora al cálculo de las magnitudes que involucran a los términos de acoplamiento átomo-banda  $V_{nk_i}$ . Recordemos que la autoenergía de Anderson (ec. (2.47)) está dada por

$$\Sigma_{ij}^0(\epsilon) = \sum_{n\mathbf{k}} \frac{V_{nk_i}^* V_{nk_j}}{\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}} - i\eta}. \quad (2.100)$$

Introduciendo la identidad

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (2.101)$$

en la ec. (2.100) y utilizando la ec. (B.6), las partes real ( $\Lambda_{ij}^0$ ) e imaginaria ( $\Gamma_{ij}^0$ ) de la autoenergía de Anderson están dadas por

$$\Gamma_{ij}^0(\epsilon) = \pi \sum_{n\mathbf{k}} V_{nk_i}^* V_{nk_j} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (2.102)$$

$$\Lambda_{ij}^0(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\Gamma_{ij}^0(\omega)}{\epsilon - \omega}. \quad (2.103)$$

De acuerdo a la ec. (2.98), tenemos:

$$V_{n\mathbf{k}i}^* V_{n\mathbf{k}j} = \sum_{\alpha\beta st} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{L}_{l(s)} - \mathbf{L}_{l(t)})} \tilde{c}_{\alpha b(s)}^{n\mathbf{k}} \left( \tilde{c}_{\beta b(t)}^{n\mathbf{k}} \right)^* V_{\alpha si}^* V_{\beta tj}. \quad (2.104)$$

Luego, introduciendo la ec. (2.104) en la ec. (2.102), podemos expresar  $\Gamma_{ij}^0$  en términos del resultado del cálculo DFT y los acoplamientos diméricos átomo-átomo

$$\Gamma_{ij}^0(\epsilon) = \pi \sum_{n\mathbf{k}} V_{n\mathbf{k}i}^* V_{n\mathbf{k}j} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (2.105a)$$

$$= \pi \sum_{n\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \sum_{\alpha\beta st} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{L}_{l(s)} - \mathbf{L}_{l(t)})} \tilde{c}_{\alpha b(s)}^{n\mathbf{k}} \left( \tilde{c}_{\beta b(t)}^{n\mathbf{k}} \right)^* V_{\alpha si}^* V_{\beta tj} \quad (2.105b)$$

$$= \pi \sum_{\alpha\beta st} \rho_{\alpha\beta st}(\epsilon) V_{\alpha si}^* V_{\beta tj}. \quad (2.105c)$$

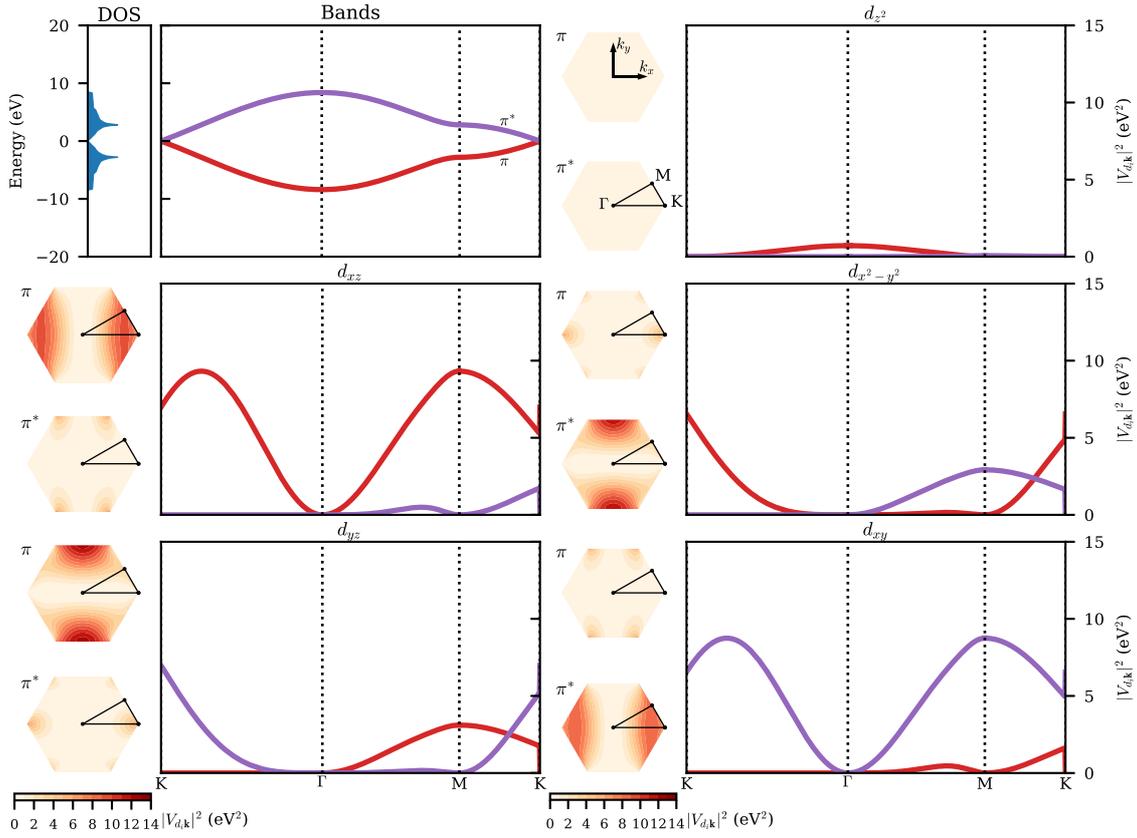
De hecho, podemos calcular cualquier suma sobre los índices  $n\mathbf{k}$  que involucren  $V_{n\mathbf{k}i}^* V_{n\mathbf{k}j}$  y una dada función  $h(\epsilon_{n\mathbf{k}}, \dots)$ , usando las ecs. (2.101), (2.102) y (2.104):

$$\sum_{n\mathbf{k}} V_{n\mathbf{k}i}^* V_{n\mathbf{k}j} h(\epsilon_{n\mathbf{k}}, \dots) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon h(\epsilon, \dots) \sum_{\alpha\beta st} \rho_{\alpha\beta st}(\epsilon) V_{\alpha si}^* V_{\beta tj} \quad (2.106a)$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon h(\epsilon, \dots) \Gamma_{ij}^0(\epsilon). \quad (2.106b)$$

Cabe destacar que al usar la ec. (2.106), construimos las autoenergías y otras magnitudes relacionadas con  $V_{n\mathbf{k}i}$  a partir de la matriz densidad de la superficie sin la impureza, evitando efectos de supercelda que están presentes en otros métodos [115, 116]. Además, podemos usar una celda primitiva para calcular los coeficientes  $c_{\alpha b}^{n\mathbf{k}}$ , lo que nos permite realizar un seguimiento del estado  $n\mathbf{k}$  al que se acopla cada orbital de la impureza. Para ilustrar este punto, consideremos el caso de un átomo de Co adsorbido sobre grafeno, que se analizará en el capítulo 4. En la fig. 2.10 presentamos la estructura de bandas  $\pi$  del grafeno calculada analíticamente en la aproximación *tight-binding* incluyendo solo primeros vecinos. Además, mostramos los acoplamientos  $|V_{n\mathbf{k}d_i}|^2$  entre la banda  $\pi$  analítica del grafeno y los orbitales  $d_i$  del átomo de Co adsorbido en posición *hollow*, a 1.52 Å (ver capítulo 4). Para el cálculo *tight-binding*, se consideró un parámetro de acoplamiento  $t = 2.8$  eV y una distancia C-C de 1.42 Å.

Con el enfoque utilizado, es directo observar el acoplamiento preferencial de cada orbital con diferentes regiones de la primera zona de Brillouin (FBZ). En los gráficos de contorno de la fig. 2.10, se observa que los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  muestran un acoplamiento significativo con la banda  $\pi$  y un acoplamiento despreciable con la banda  $\pi^*$  (excepto en algunos puntos  $K$ ). Cada orbital se acopla con diferentes regiones de la FBZ, de manera que el correspondiente  $|V_{n\mathbf{k}d_i}|^2$  a lo largo del mismo camino en  $\mathbf{k}$  ( $K\Gamma MK$ , indicado en la fig. 2.10) es diferente para cada orbital. Ambos orbitales,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , presentan un gran acoplamiento con la banda  $\pi$  de la superficie en diferentes puntos  $M$ , donde se ubican las singularidades de van Hove. Por otro lado, el acoplamiento de cada orbital con la banda  $\pi^*$  se localiza en diferentes puntos  $K$ . Se observa un comportamiento inverso para los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ . Para estos orbitales, el acoplamiento es grande con la banda  $\pi^*$  y despreciable con la banda  $\pi$ . El acoplamiento de cada orbital con la banda  $\pi^*$  es grande en diferentes regiones de la FBZ, y particularmente en diferentes puntos  $M$ . La situación inversa también se observa en los acoplamientos con la banda  $\pi$ , que se localizan en diferentes puntos  $K$ . El orbital  $d_{z^2}$  presenta un acoplamiento pequeño con ambas bandas en toda la FZB, y el acoplamiento es máximo con la banda  $\pi$  en el punto



**Figura 2.10:** DOS y estructura de bandas  $\pi$  del grafeno en la aproximación *tight-binding* (arriba a la izquierda) y módulo cuadrado de los acoplamientos átomo-banda  $|V_{n\mathbf{k}d_i}|^2$  para los cinco orbitales  $d$  del Co a 1.52 Å, en posición *hollow*. Los colores muestran la correspondencia entre las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  del grafeno y los  $|V_{n\mathbf{k}d_i}|^2$ . Los gráficos de contorno muestran los  $|V_{n\mathbf{k}d_i}|^2$  para cada orbital y para las dos bandas. El camino en  $\mathbf{k}$  seguido en las gráficas (K $\Gamma$ MK) se indica en los gráficos de contorno.

$\Gamma$ .

Vale la pena señalar los saltos en  $|V_{n\mathbf{k}d_i}|^2$  observados en el punto  $K$  para las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ , al cambiar el camino de  $MK$  a  $KT$ . Estos saltos están en correspondencia con una acumulación de curvas de nivel en los gráficos de contorno. Tomemos el caso de  $d_{yz}$ . En el gráfico de contorno correspondiente a la banda  $\pi$  para este caso, las líneas de nivel parecen converger en los puntos  $K$ . En la gráfica para el camino en  $\mathbf{k}$  seleccionado, el acoplamiento de la banda  $\pi$  es despreciable cuando vamos de  $\Gamma$  a  $K$ . En el punto  $K$ , el acoplamiento presenta un cambio abrupto, que en el gráfico de contorno corresponde a cruzar varias curvas de nivel. De  $K$  a  $M$  el comportamiento es nuevamente suave. Se puede hacer el mismo análisis para la banda  $\pi^*$ , para la cual los gráficos de contorno muestran nuevamente cómo las curvas de nivel convergen en los puntos  $K$ .

### 2.9.3. Niveles de energía

El cálculo de las energías orbitales es una tarea desafiante y generalmente implica diversas aproximaciones. Los niveles de energía generalmente se estiman a partir de cálculos DFT y requieren tener en cuenta correcciones de doble conteo de difícil determinación [39, 41, 115, 117]. Además, las ecuaciones de Kohn-Sham resueltas por el método DFT en principio no proporcionan autovalores de energía confiables para el sistema real [17].

Obtenemos los niveles de energía de un electrón para las transiciones que ocurren en presencia de la superficie como la diferencia entre las energías totales de las configuraciones atómicas involucradas.

Estas energías también se calculan utilizando el modelo de enlace de a pares. En cuanto al cálculo de los acoplamientos diméricos átomo-átomo, se utilizó el mismo código desarrollado previamente [55]. El cálculo de las energías de las configuraciones considera las contribuciones de dos electrones en una aproximación de campo medio y una expansión de segundo orden en el *overlap* atómico en la base simétricamente ortogonalizada. El cálculo se realiza a *carga congelada*, es decir, sin permitir la transferencia de carga entre la superficie y el átomo [55]. El modelo de enlace de a pares se ha utilizado ampliamente para describir diversos sistemas interactuantes átomo-superficie con resultados satisfactorios [53, 56–61].

Después de escribir el Hamiltoniano de muchos cuerpos que describe el sistema interactuante átomo-superficie como una superposición de enlaces de a pares, todos los parámetros excepto los términos de acoplamiento se expanden hasta un segundo orden en el *overlap* atómico  $S_{i\alpha s}$  (recordemos que  $\alpha$  etiqueta los orbitales del átomo  $s$  de la superficie e  $i$  los orbitales de la impureza) [55, 118]. La expansión en *overlap* se utilizó con éxito con valores de *overlap* de hasta 0.7 [55]. Las energías totales  $E_{\mathbf{x}}$  de las configuraciones etiquetadas con  $\mathbf{x}$  vienen finalmente dadas por la expresión:

$$E_{\mathbf{x}} = \sum_{i,\sigma} \langle n_{i\sigma} \rangle \epsilon_{i\sigma,\mathbf{x}}^{HFC} - \sum_s V_{Z_s i} + \sum_{\alpha,s} (J_{i\alpha s}^0 \langle n_{\alpha s \bar{\sigma}} \rangle + J'_{i\alpha s} \langle n_{\alpha s \sigma} \rangle) - \sum_{\alpha,s} S_{i\alpha s} V_{\alpha s i} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha,s} S_{i\alpha s}^2 \Delta E_{i\alpha s,\mathbf{x}}. \quad (2.107)$$

Se incluyen las interacciones electrón-núcleo de corto alcance ( $V_{Z_s i}$ ) y las interacciones electrón-electrón directa ( $J_{i\alpha s}$ ) y de intercambio ( $J_{i\alpha s}^x$ ). Definimos  $J'_{i\alpha s} = J_{i\alpha s} - J_{i\alpha s}^x$ . Tanto  $J_{i\alpha s}$  como  $J'_{i\alpha s}$  se calculan también hasta un segundo orden en  $S_{i\alpha s}$ . Los términos con superíndice 0, como  $J_{i\alpha s}^0$ , corresponden al orden cero en  $S_{i\alpha s}$ . En el último término de la ec. (2.107),  $\Delta E_{i\alpha s,\mathbf{x}}$  es la diferencia entre las energías de la impureza y los átomos de la superficie [55].

La ocupación orbital  $\langle n_{i\sigma} \rangle$  corresponde a la ocupación del orbital  $i$  del átomo. De manera similar,  $\langle n_{\alpha s \sigma} \rangle$  corresponde a la ocupación media de los orbitales atómicos de los átomos de la superficie. Además,  $\epsilon_{i\sigma,\mathbf{x}}^{HFC}$  es la energía orbital en la aproximación de Hartree-Fock  $\epsilon_{i\sigma,\mathbf{x}}^{HF}$  corregida por doble conteo:

$$\epsilon_{i\sigma,\mathbf{x}}^{HFC} = \epsilon_{i\sigma,\mathbf{x}}^{HF} - \frac{1}{2} U_i^0 \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} (J_{ij}^0 \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + J'_{ij} \langle n_{j\sigma} \rangle), \quad (2.108)$$

siendo  $U_i^0$  la interacción de Coulomb en el mismo orbital  $i$ .

Además de la contribución de la interacción de corto alcance calculada con el modelo de enlace de a pares, también consideramos una contribución de largo alcance dada por un potencial imagen con la forma [119]

$$\epsilon_{im} = \begin{cases} \zeta_{im} \frac{1}{4(z-z_{im})} & z > z_c \\ \zeta_{im} \frac{1}{4(z_c-z_{im})} & z \leq z_c \end{cases}. \quad (2.109)$$

En esta expresión,  $z$  corresponde a la distancia normal entre el átomo y la superficie,  $z_{im}$  es la posición del plano imagen y  $z_c$  es la distancia de empalme entre las contribuciones de corto y largo alcance. Las distancias y energías de la ec. (2.109) están en unidades atómicas. La contribución es positiva ( $\zeta_{im} = +1$ ) si consideramos el nivel de ionización, y es negativa ( $\zeta_{im} = -1$ ) para el nivel de afinidad (ver sección 2.1.1).



## Capítulo 3

# Modelos de Anderson multiorbitales

*“Ja, so muss man seine Zeit zwischen der Politik und unseren Gleichungen teilen. Aber unsere Gleichungen sind mir doch viel wichtiger; denn die Politik ist für die Gegenwart da, aber solch eine Gleichung ist etwas für die Ewigkeit.”*

— Albert Einstein

En este capítulo, derivamos la solución para el Hamiltoniano de Anderson multiorbital en su forma iónica y bajo la aproximación de *U-infinito* introducida en la sección 2.7, usando el método de ecuaciones de movimiento (EOM) y cerrando el sistema en un segundo orden en el término de acoplamiento átomo-banda. La solución será utilizada para describir los sistemas de interés en los capítulos 4 a 6.

En la sección 3.1 presentamos el espacio de configuraciones y el Hamiltoniano, así como los primeros pasos para encontrar la solución. La derivación de las funciones de Green requeridas en las situaciones de equilibrio y fuera del equilibrio se realiza en la sección 3.2. Las expresiones finales se resumen en el apéndice B.4. En la sección 3.3 discutimos algunas simplificaciones de los cálculos derivadas de consideraciones de simetría. En la sección 3.4 analizamos las predicciones del modelo bajo una aproximación de banda plana, lo que proporciona más información sobre el mismo.

### 3.1. Introducción

#### 3.1.1. Configuraciones

Consideramos configuraciones con  $N + 1$  y  $N$  partículas en la capa de valencia. De acuerdo con las reglas de Hund, los estados de menor energía con  $N + 1$  ( $N$ ) partículas son aquellos con máximo espín total  $S$  ( $s$ ), y sus diferentes proyecciones  $M$  ( $m$ ). Como trabajamos con electrones cuando la capa está por debajo de semillena y con huecos cuando está por encima de semillena, siempre se cumple la relación  $s = S - 1/2$ . Las configuraciones con  $N + 1$  y  $N$  partículas son  $|S, M\rangle_p$  y  $|s, m\rangle_q$ , respectivamente, donde  $p$  y  $q$  identifican los orbitales ocupados de la capa. Consideremos una capa  $p$  como ejemplo y tomemos  $N = 1$ , de modo que  $S = 1$  y  $s = 1/2$ . Los estados se pueden escribir en

términos de las configuraciones atómicas  $|p_x, p_y, p_z\rangle$  con espín  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ , por ejemplo

$$|S = 1, M = 1\rangle_{p=p_x p_y} = |\uparrow, \uparrow, 0\rangle \quad (3.1a)$$

$$|s = 1/2, m = 1/2\rangle_{q=p_x} = |\uparrow, 0, 0\rangle. \quad (3.1b)$$

Se obtienen tres configuraciones con  $S = 1$  y  $M = 1$  de las diferentes formas de ocupar los orbitales con dos partículas ( $p = p_x p_y$ ,  $p = p_y p_z$ ,  $p = p_x p_z$ ) y también hay tres con  $s = 1/2$  y  $m = 1/2$ , correspondientes a una sola partícula en la capa ( $q = p_x$ ,  $q = p_y$ ,  $q = p_z$ ). Usamos la notación  $d(p, q)$  para indicar el orbital activo en la fluctuación entre las configuraciones con orbitales ocupados  $p$  y  $q$ . En el ejemplo anterior,  $|S = 1, M = 1\rangle_{p=p_x p_y}$  fluctúa a  $|s = 1/2, m = 1/2\rangle_{q=p_x}$  mediante una transición de la partícula en el orbital  $d(p = p_x p_y, q = p_x) = p_y$ . Debemos tener en cuenta que hay pares de índices  $p, q$  que no representan una transición válida, como el caso  $p = p_x p_y$  y  $q = p_z$ , y por lo tanto  $d(p, q)$  no existe para estos casos.

Obtenemos las configuraciones restantes con valores menores de proyección de espín aplicando el operador  $\hat{S}^-$  a las configuraciones con el máximo valor de proyección. En la presente derivación despreciaremos el acoplamiento espín-órbita y asumiremos que no hay anisotropía de espín ni campos magnéticos aplicados, de manera que las configuraciones son degeneradas en la proyección de espín. Para los sistemas de interés en los capítulos 4 a 6, el espacio de configuraciones se propondrá teniendo en cuenta resultados DFT y las reglas de Hund.

### 3.1.2. Hamiltoniano

Usando los operadores de proyección, la condición de normalización (ec. (2.55)) viene dada por

$$\sum_{M,p} |S, M\rangle_p \langle S, M|_p + \sum_{m,q} |s, m\rangle_q \langle s, m|_q = \hat{1}. \quad (3.2)$$

Luego, el Hamiltoniano iónico (ec. (2.54)) es

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \sum_{m,q} E_{s,q} |s, m\rangle_q \langle s, m|_q + \sum_{M,p} E_{S,p} |S, M\rangle_p \langle S, M|_p \\ & + \left( \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_M \sum_{p,q} V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |s, M - \sigma\rangle_q \langle S, M|_p + h.c. \right), \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde  $h.c.$  es el Hermítico conjugado. Como se describió en el capítulo 2,  $\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} = \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$  es el operador de número, con  $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$ ) el operador que crea (destruye) una partícula con proyección de espín  $\sigma = \pm 1/2$  en el estado de banda  $\mathbf{k}$ . La energía del estado de banda  $\mathbf{k}$  es  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ , mientras que  $E_{S,p}$  y  $E_{s,q}$  son las energías totales de las configuraciones, que definen el nivel de energía de una partícula activo en la transición entre  $|S, M\rangle_p$  y  $|s, M - \sigma\rangle_q$ ,  $\epsilon_{d(p,q)} = E_{S,p} - E_{s,q}$ . El término de acoplamiento  $V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq}$  (ec. (2.60)) se obtiene tras proyectar el operador fermiónico  $\hat{c}_{d_i\sigma}$ , que destruye una partícula en el orbital atómico  $d_i$ , en el espacio de configuraciones seleccionado,

$$\check{c}_{d_i\sigma} = \sum_{M,p,q} \langle s, M - \sigma|_q \hat{c}_{d_i\sigma} |S, M\rangle_p |s, M - \sigma\rangle_q \langle S, M|_p. \quad (3.4)$$

Los coeficientes de Clebsch-Gordan  $\langle s, M - \sigma|_q \hat{c}_{d(p,q)\sigma} |S, M\rangle_p$  pueden calcularse expresando los estados en términos de las configuraciones atómicas. Siguiendo con el ejemplo de la capa  $p$  de la

sección 3.1.1, calculamos  $\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} |_{p_x} \hat{c}_{p_y \uparrow} |1, 1\rangle_{p_x p_y}$  usando la ec. (3.1),

$$\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} |_{p_x} \hat{c}_{p_y \uparrow} |1, 1\rangle_{p_x p_y} = \langle \uparrow, 0, 0 | \hat{c}_{p_y \uparrow} | \uparrow, \uparrow, 0 \rangle = -1. \quad (3.5)$$

De esta manera, el término de acoplamiento se puede escribir como [120]

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq} &= \langle s, M - \sigma |_q \hat{c}_{d(p,q)\sigma} |S, M\rangle_p V_{\mathbf{k}d(p,q)} \\ &= \zeta_{pq} \sqrt{\frac{S + 2\sigma M}{2S}} V_{\mathbf{k}d(p,q)}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde  $V_{\mathbf{k}d(p,q)}$  es el acoplamiento entre el estado de banda  $\mathbf{k}$  y el orbital atómico  $d(p, q)$ , mientras que  $\zeta_{pq}$  es +1 (-1) si se necesita un número par (impar) de permutaciones para destruir la partícula en el orbital  $d(p, q)$  de la configuración  $|S, M\rangle_p$ , y 0 si la transición entre  $p$  y  $q$  no es posible (de manera que  $d(p, q)$  no existe).

### 3.1.3. Probabilidades de ocupación y términos átomo-banda

La probabilidad de ocupación para cada configuración viene dada por el valor esperado de los operadores de proyección,  $\langle |S, M\rangle_p \langle S, M|_p \rangle$  y  $\langle |s, m\rangle_q \langle s, m|_q \rangle$ . De la condición de normalización, ec. (3.2), es directo que

$$\sum_{M,p} \langle |S, M\rangle_p \langle S, M|_p \rangle + \sum_{m,q} \langle |s, m\rangle_q \langle s, m|_q \rangle = 1. \quad (3.7)$$

En una situación general fuera del equilibrio, la evolución temporal de las probabilidades de ocupación se puede calcular mediante el método de EOM (sección 2.8.2). Usando la expresión para la evolución temporal de un operador, ec. (2.72), obtenemos

$$\left\langle \frac{d |S, M\rangle_p \langle S, M|_p}{dt} \right\rangle = +2 \sum_{\mathbf{k}, \sigma, q} \text{Im} \left( V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq*} \langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \right) \quad (3.8a)$$

$$\left\langle \frac{d |s, m\rangle_q \langle s, m|_q}{dt} \right\rangle = -2 \sum_{\mathbf{k}, \sigma, p} \text{Im} \left( V_{\mathbf{k}S(m+\sigma)\sigma}^{pq*} \langle |S, m + \sigma\rangle_p \langle s, m |_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \right). \quad (3.8b)$$

Para algunos casos, como para calcular la corriente en una situación estacionaria fuera del equilibrio, también es útil calcular la variación de la probabilidad de ocupación en el sólido,

$$\left\langle \frac{d \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}}{dt} \right\rangle = -2 \sum_{M,p,q} \text{Im} \left( V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq*} \langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \right). \quad (3.9)$$

Luego, necesitamos calcular los términos cruzados átomo-banda  $\langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$ . Con ese objetivo introducimos las siguientes funciones de Green-Keldysh [110] (ver sección 2.8.1)

$$G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q (t'), \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}(t) \right\} \right\rangle \quad (3.10a)$$

$$F_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') = i \left\langle \left[ |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q (t'), \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}(t) \right] \right\rangle. \quad (3.10b)$$

La función de Keldysh  $F_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}$  evaluada a  $t = t'$ , da el término buscado

$$F_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t', t') = 2i \langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle (t'). \quad (3.11)$$

Esta función está relacionada con la función de Green avanzada  $G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}$  mediante la siguiente

condición inicial [121]

$$F_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t_0, t') = (2 \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) G_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t_0, t'), \quad (3.12)$$

donde  $t_0 \rightarrow -\infty$  corresponde al tiempo inicial en que el átomo no interactúa con la superficie. El valor esperado del número de ocupación en el sólido,  $\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$ , corresponde al sistema átomo-superficie no interactuante a  $t = t_0$ . Cuando se opera con electrones, el mismo está dado por la función de Fermi (ec. (2.6)),

$$\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = f_{<}^e(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)/k_B T}}. \quad (3.13)$$

Cuando se usa el formalismo de huecos,  $\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = f_{<}^h(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 1 - f_{<}^e(\epsilon_{\mathbf{k}})$ . De ahora en más, omitiremos los superíndices  $e$  o  $h$  en  $f_{<}$ . Además, introducimos la notación  $f_{>}(\epsilon) = 1 - f_{<}(\epsilon)$ .

La condición inicial para  $G_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}$  es trivial debido a la presencia del anticonmutador,

$$G_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t', t') = 0. \quad (3.14)$$

La ecuación de movimiento de las funciones de Green-Keldysh con respecto a la primera variable se calcula utilizando la ec. (2.72), y obtenemos

$$i \frac{dF_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t')}{dt} = \epsilon_{\mathbf{k}} F_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') + \sum_{M', p', q'} V_{\mathbf{k}SM'\sigma}^{p'q'}(t) F_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{|s, M'-\sigma\rangle_{q'} \langle S, M'|_{p'}}(t, t') \quad (3.15a)$$

$$i \frac{dG_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t')}{dt} = \epsilon_{\mathbf{k}} G_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') + \sum_{M', p', q'} V_{\mathbf{k}SM'\sigma}^{p'q'}(t) G_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{|s, M'-\sigma\rangle_{q'} \langle S, M'|_{p'}}(t, t'), \quad (3.15b)$$

donde introdujimos las funciones

$$G_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{|s, M'-\sigma\rangle_{q'} \langle S, M'|_{p'}}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \left\{ |S, M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q(t'), |s, M'-\sigma\rangle_{q'} \langle S, M'|_{p'}(t) \right\} \rangle \quad (3.16a)$$

$$F_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{|s, M'-\sigma\rangle_{q'} \langle S, M'|_{p'}}(t, t') = i \langle \left[ |S, M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q(t'), |s, M'-\sigma\rangle_{q'} \langle S, M'|_{p'}(t) \right] \rangle. \quad (3.16b)$$

El esquema de cálculo es el siguiente. La ec. (3.15b) se integra desde  $(t', t')$  a  $(t_0, t')$  para obtener  $G_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t_0, t')$ , que a su vez es usada como condición inicial para integrar la ec. (3.15a) desde  $(t_0, t')$  a  $(t', t')$ , de manera de obtener  $F_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t', t')$ . El término átomo-banda se calcula directamente a partir de esta última función. Para realizar las integrales descritas anteriormente, introducimos los cambios de fase

$$F_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') = e^{-i \int_{t'}^t \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'} f_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') \quad (3.17a)$$

$$G_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t') = e^{-i \int_{t'}^t \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'} g_{|S,M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}(t, t'), \quad (3.17b)$$

que se invierten después de la integración. De este modo, la ec. (3.11) da la expresión

$$\begin{aligned} \langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle (t) &= -\frac{1}{2} \int_{t_0}^t d\tau \sum_{M', p', q'} V_{\mathbf{k}SM'\sigma}^{p'q'}(\tau) e^{i \int_t^\tau \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'} \\ &\times \left( F_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M' - \sigma\rangle_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(\tau, t) - (2 \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M' - \sigma\rangle_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(\tau, t) \right), \end{aligned} \quad (3.18)$$

a partir de la cual se calcula la evolución temporal de las probabilidades de ocupación.

En una situación estacionaria fuera del equilibrio, podemos suponer que el sistema ha alcanzado la condición de estado estacionario. En este caso, las funciones de Green se vuelven traslacionalmente invariantes en el tiempo y el problema puede resolverse mediante transformada de Fourier (FT) (ver apéndice B.1). Al introducir la FT inversa (ec. (B.2)) de las funciones  $F$  y  $G$  en las ecs. (3.16a–b), y considerando la relación (B.3), obtenemos las expresiones para las probabilidades de ocupación en una situación estacionaria fuera del equilibrio,

$$\langle |S, M\rangle_p \langle S, M |_p \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im} \left( F_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M - \sigma\rangle_q \langle S, M |_p}(\omega) + 2G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M - \sigma\rangle_q \langle S, M |_p}(\omega) \right) \quad (3.19a)$$

$$\langle |s, M - \sigma\rangle_q \langle s, M - \sigma |_q \rangle = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im} \left( F_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M - \sigma\rangle_q \langle S, M |_p}(\omega) - 2G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M - \sigma\rangle_q \langle S, M |_p}(\omega) \right). \quad (3.19b)$$

En equilibrio, se cumple la relación de fluctuación-disipación entre las funciones de Keldysh y Green (ec. (2.71)) [121]. Luego, las probabilidades de ocupación vienen dadas por las expresiones estándar en términos de la parte imaginaria de las funciones de Green,

$$\langle |S, M\rangle_p \langle S, M |_p \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{<}(\omega) \text{Im} G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M - \sigma\rangle_q \langle S, M |_p}(\omega) \quad (3.20a)$$

$$\langle |s, M - \sigma\rangle_q \langle s, M - \sigma |_q \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{>}(\omega) \text{Im} G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M - \sigma\rangle_q \langle S, M |_p}(\omega). \quad (3.20b)$$

Los términos átomo-banda en situaciones estacionarias se obtienen como sigue. La expresión para el término cruzado átomo-banda en la situación general estacionaria fuera del equilibrio se puede encontrar a partir de la ec. (3.18) usando la relación (B.4). El resultado es

$$\begin{aligned} \langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle &= -i \frac{1}{4\pi} \sum_{M', p', q'} V_{\mathbf{k}SM'\sigma}^{p'q'} \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\left( F_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M' - \sigma\rangle_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(\omega) - (2 \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M' - \sigma\rangle_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(\omega) \right)}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + i\eta}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

donde  $i\eta$  es un infinitesimal imaginario necesario para realizar la integral. En equilibrio, podemos usar la relación de fluctuación-disipación (2.71) en la ec. (3.21), para simplificar la integral del segundo renglón. Para mayor claridad, omitimos los índices de las funciones en los siguientes pasos y reemplazamos  $\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}})$ . Reemplazando la ec. (2.71) en la integral de la ec. (3.21) obtenemos

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{(F(\omega) - (2f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}) - 1)G(\omega))}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + i\eta} &= 4i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{f_{<}(\omega) \text{Im}G(\omega)}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + i\eta} \\ &- 2f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{G(\omega)}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + i\eta} + \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{G^*(\omega)}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + i\eta}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Evaluamos las integrales del segundo renglón de la ec. (3.22) usando las relaciones de Kramers-

Kronig, ecs. (B.11–12). Vale aclarar que no podemos usar las relaciones de Kramers-Kronig para la primera integral debido a la presencia de  $f_{<}(\omega)$ . De esta manera, obtenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{(F(\omega) - (2f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - 1)G(\omega))}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + i\eta} = 4i \left( \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{f_{<}(\omega) \text{Im}G(\omega)}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}} + \pi f(\epsilon_{\mathbf{k}}) \text{Re}G(\epsilon_{\mathbf{k}}) \right) \quad (3.23)$$

$$= 4i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{<}(\omega) \text{Im} \left( \frac{G(\omega)}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} \right), \quad (3.24)$$

donde usamos la relación de Sokhotski-Plemelj, ec. (B.6), en el paso final. Reemplazando la expresión final en la ec. (3.21) y recuperando los índices obtenemos el término átomo-banda en equilibrio,

$$\langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \sum_{M', p', q'} V_{\mathbf{k}SM'\sigma}^{p'q'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{<}(\omega) \text{Im} \left( \frac{G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M' - \sigma\rangle_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(\omega)}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} \right). \quad (3.25)$$

Luego, las ocupaciones y los términos átomo-banda para los casos fuera del equilibrio o en equilibrio se expresan en términos de las funciones  $F_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M' - \sigma\rangle_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(\omega)$  y  $G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M' - \sigma\rangle_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(\omega)$ .

Utilizando los operadores fermiónicos  $\check{c}_{d_i\sigma}$  proyectados en el espacio de configuraciones (ec. (3.4)) podemos construir la siguiente función de Green,

$$\begin{aligned} G_{d_i\sigma}(t, t') &= i\theta(t' - t) \langle \{ \check{c}_{d_i\sigma}^\dagger(t'), \check{c}_{d_i\sigma}(t) \} \rangle \\ &= \sum_{M, p, q} \sum_{M', p', q'} \langle S, M |_p \check{c}_{d_i\sigma}^\dagger | s, M - \sigma \rangle_q \langle s, M' - \sigma |_{q'} \hat{c}_{d_i\sigma} | S, M' \rangle_{p'} G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q}^{|s, M' - \sigma\rangle_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(t, t'). \end{aligned} \quad (3.26)$$

En equilibrio, esta función de Green define la densidad de estados local en el orbital  $d_i$  del adsorbato, en el espacio de configuraciones seleccionado,

$$\rho_{d_i\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im}G_{d_i\sigma}(\omega). \quad (3.27)$$

## 3.2. Cálculo de las funciones de Green

En la sección anterior mostramos que las magnitudes de interés se pueden calcular a partir de las siguientes funciones de Green

$$G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M |_p}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ |S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}(t'), |s, m\rangle_q \langle S, M |_p(t) \} \rangle \quad (3.28a)$$

$$F_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M |_p}(t, t') = i \langle [ |S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}(t'), |s, m\rangle_q \langle S, M |_p(t) ] \rangle, \quad (3.28b)$$

donde  $m = M - \sigma$  y  $m_0 = M_0 - \sigma_0$ , para proyecciones de espín  $\sigma, \sigma_0$  dadas. En equilibrio, solo se necesitan las funciones de Green  $G$ , mientras que en situaciones fuera del equilibrio se requieren tanto las funciones de Green  $G$  como las funciones de Keldysh  $F$ .

Utilizando el método de EOM, calculamos la ecuación de movimiento de las ecs. (3.28a–b). A continuación, nos centraremos en la derivación de las ecuaciones para  $G$  y volveremos al cálculo de  $F$

más adelante. Luego de calcular el conmutador de la ec. (3.28a) con el Hamiltoniano (3.3) obtenemos

$$\begin{aligned}
i \frac{dG_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m\rangle_q\langle S,M|_p}(t,t')}{dt} &= \delta(t'-t)\delta_{m,m_0}\delta_{q,q_0}\langle |S,M_0\rangle_{p_0}\langle S,M|_p\rangle \\
&+ \delta(t'-t)\delta_{M,M_0}\delta_{p,p_0}\langle |s,m\rangle_q\langle s,m_0|_{q_0}\rangle \\
&+ \epsilon_{d(p,q)}G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m\rangle_q\langle S,M|_p} \\
&+ \sum_{\mathbf{k},\sigma'}\sum_{q'\in p}V_{\mathbf{k}SM\sigma'}^{pq'*}G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m\rangle_q\langle S,M-\sigma'|_{q'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}} \\
&+ \sum_{\mathbf{k},\sigma'}\sum_{p'\ni q}V_{\mathbf{k}S(m+\sigma')\sigma'}^{p'q*}G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m+\sigma'\rangle_{p'}\langle S,M|_p\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}} ,
\end{aligned} \tag{3.29}$$

donde introducimos los niveles de energía de un electrón  $\epsilon_{d(p,q)} = E_{S,p} - E_{s,q}$ .

La restricción  $q' \in p$  en el cuarto renglón suma solo las configuraciones  $q'$  que tienen transiciones permitidas con  $p$ , es decir, aquellas para las que existe un orbital activo  $d(p,q)$ . Debemos tener en cuenta que esta restricción está implícita en la definición del término de acoplamiento  $V_{\mathbf{k}SM\sigma'}^{pq'*}$  (ec. (3.6)) pero la escribimos explícitamente por conveniencia. En nuestro ejemplo de la capa  $p$  introducido en la sección 3.1.1, para el caso de  $p = p_x p_y$ , los valores permitidos para  $q'$  son  $p_x$  y  $p_y$ . Una restricción similar en el último renglón,  $p' \ni q$ , contempla el caso complementario. Nótese que estas sumas incorporan las transiciones posibles de cada configuración.

Las funciones de Green de orden superior que aparecen en la ec. (3.29) son definidas como antes,

$$G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m\rangle_q\langle S,M-\sigma'|_{q'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}}(t,t') = i\theta(t'-t)\langle \{ |S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}(t'), |s,m\rangle_q\langle S,M-\sigma'|_{q'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}(t) \} \rangle \tag{3.30}$$

$$G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m+\sigma'\rangle_{p'}\langle S,M|_p\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}}(t,t') = i\theta(t'-t)\langle \{ |S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}(t'), |s,m+\sigma'\rangle_{p'}\langle S,M|_p\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}(t) \} \rangle . \tag{3.31}$$

Las ecuaciones de movimiento de las nuevas funciones de Green son

$$\begin{aligned}
i \frac{dG_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m\rangle_q\langle S,M-\sigma'|_{q'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}}(t,t')}{dt} &= + \delta(t'-t)\delta_{m,m_0}\delta_{q,q_0}\langle |S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,M-\sigma'|_{q'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}\rangle \\
&+ (\epsilon_{\mathbf{k}} + E_{s,q'} - E_{s,q})G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m\rangle_q\langle S,M-\sigma'|_{q'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}} \\
&+ \sum_{\mathbf{k}',\sigma''}\sum_{p''\ni q'}V_{\mathbf{k}'S(M-\sigma'+\sigma'')\sigma''}^{p''q'}G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma''}^\dagger|s,m\rangle_q\langle S,M-\sigma'+\sigma''|_{p''}} \\
&- \sum_{\mathbf{k}',\sigma''}\sum_{p''\ni q}V_{\mathbf{k}'S(m+\sigma'')\sigma''}^{p''q*}G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m+\sigma'\rangle_{p''}\langle s,M-\sigma'|_{q'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma''}}
\end{aligned} \tag{3.32}$$

$$\begin{aligned}
i \frac{dG_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m+\sigma'\rangle_{p'}\langle S,M|_p\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}}(t,t')}{dt} &= - \delta(t'-t)\delta_{M,M_0}\delta_{p,p_0}\langle |S,m+\sigma'\rangle_{p'}\langle s,m_0|_{q_0}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}\rangle \\
&+ (\epsilon_{\mathbf{k}} + E_{S,p} - E_{S,p'})G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m+\sigma'\rangle_{p'}\langle S,M|_p\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}} \\
&+ \sum_{\mathbf{k}',\sigma''}\sum_{q''\in p'}V_{\mathbf{k}'S(m+\sigma')\sigma''}^{p'q''}G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma''}^\dagger|s,m+\sigma'-\sigma''\rangle_{q''}\langle S,M|_p} \\
&- \sum_{\mathbf{k}',\sigma''}\sum_{q''\in p}V_{\mathbf{k}'SM\sigma''}^{ppq''*}G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m+\sigma'\rangle_{p'}\langle s,M-\sigma''|_{q''}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma''}} .
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Las nuevas funciones de Green introducidas arriba siguen la misma notación que en las ecs. (3.30–3.31). Cerramos la cadena de ecuaciones en este punto realizando una aproximación de campo medio

en las funciones de Green generadas en este nivel, de manera que

$$G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}, \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma''}^\dagger |s, m\rangle_q \langle S, M - \sigma' + \sigma'' |_{p''}} \approx \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma'\sigma''} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \rangle G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M |_{p''}} \quad (3.34a)$$

$$G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma''}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} |s, m + \sigma' - \sigma''\rangle_{q''} \langle S, M |_p} \approx \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma'\sigma''} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_{q''} \langle S, M |_p} \quad (3.34b)$$

$$G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m + \sigma''\rangle_{p''} \langle S, M - \sigma' |_{q'} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma''} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle} \approx 0, \quad (3.34c)$$

donde  $\langle \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle = \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle$ ,  $\langle \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \rangle = 1 - \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle$  y recuperamos las funciones de Green de la ec. (3.29).

La derivación es análoga para las funciones de Keldysh  $F$ , con una diferencia importante: los términos con  $\delta(t' - t)$  en las ecs. (3.29), (3.32) y (3.33) no están presentes en las ecuaciones correspondientes para  $F$ , debido a la ausencia de la función de Heaviside  $\theta(t' - t)$ . Luego, después de aplicar la aproximación de campo medio, las ecuaciones de movimiento resultan

$$i \frac{dF_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M |_p}(t, t')}{dt} = + \epsilon_{d(p, q)} F_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M |_p} \quad (3.35)$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \sum_{q' \in p} V_{\mathbf{k}S M \sigma'}^{p q' *} F_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M - \sigma' |_{q'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}}$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \sum_{p' \ni q} V_{\mathbf{k}S(m+\sigma')\sigma'}^{p' q *} F_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m + \sigma'\rangle_{p'} \langle S, M |_p \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}}$$

$$i \frac{dF_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M - \sigma' |_{q'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}(t, t')}{dt} = + (\epsilon_{\mathbf{k}} + E_{s, q'} - E_{s, q}) F_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M - \sigma' |_{q'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}}$$

$$+ \sum_{p'' \ni q'} (1 - \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle) V_{\mathbf{k}' S M \sigma'}^{p'' q'} F_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_{q'} \langle S, M |_{p''}}$$

$$i \frac{dF_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m + \sigma'\rangle_{p'} \langle S, M |_p \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}(t, t')}{dt} = + (\epsilon_{\mathbf{k}} + E_{S, p} - E_{S, p'}) F_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m + \sigma'\rangle_{p'} \langle S, M |_p \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}}$$

$$+ \sum_{q'' \in p'} \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle V_{\mathbf{k}' S(m+\sigma')\sigma'}^{p' q''} F_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_{q''} \langle S, M |_p}.$$

La resolución depende ahora de la condición: equilibrio, fuera del equilibrio en estado estacionario o fuera del equilibrio dinámico. Partimos de la situación de equilibrio, que al ser más simple nos permite mostrar algunas simplificaciones útiles.

### 3.2.1. Equilibrio

Dado que las funciones de Green se vuelven traslacionalmente invariantes en el tiempo en equilibrio, podemos obtener la solución directamente de su transformada de Fourier (FT). Realizamos las transformadas de Fourier de las ecs. (3.32–33) y, después de realizar las aproximaciones de campo medio de la ec. (3.34), las reemplazamos en la FT de la ec. (3.29). De esta forma obtenemos la siguiente

expresión

$$\begin{aligned}
(\omega - \epsilon_{d(p,q)} - i\eta) G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0|_{q_0}}^{[s, m]_q \langle S, M|_p} &= \delta_{m, m_0} \delta_{q, q_0} \langle |S, M_0\rangle_{p_0} \langle S, M|_p \rangle + \delta_{M, M_0} \delta_{p, p_0} \langle |s, m\rangle_q \langle s, m_0|_{q_0} \rangle \\
&+ \delta_{m, m_0} \delta_{q, q_0} \sum_{q' \in p} \Xi_{p_0 q' p q}^{S M_0 M} - \delta_{M, M_0} \delta_{p, p_0} \sum_{p' \ni q} \Xi_{p' q_0 p q}^{s m m_0} \\
&+ \sum_{q' \in p} \sum_{p'' \ni q'} \Sigma_{p q' p'' q' p q}^{S M} G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0|_{q_0}}^{[s, m]_q \langle S, M|_{p''}} \\
&+ \sum_{p' \ni q} \sum_{q'' \in p'} \Sigma_{p' q p' q'' p q}^{s m} G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0|_{q_0}}^{[s, m]_{q''} \langle S, M|_p}.
\end{aligned} \tag{3.38}$$

Discutiremos cada término de la ec. (3.38) y detallaremos los pasos seguidos para obtener una expresión final. Primero, debemos notar que mantuvimos diferentes proyecciones de espín total  $m_0 = M_0 - \sigma_0$  y  $m = M - \sigma$  en la ec. (3.38). Sin embargo, mostraremos a continuación que solo debemos considerar las funciones con  $M = M_0$  y  $m = m_0 = M - \sigma$ . Para ver esto, nótese que las funciones de Green de los últimos dos términos en el lado derecho (RHS) de la ec. (3.38) preserva los índices de proyección total de espín de la función Green en el lado izquierdo (LHS). Luego, las deltas de Kronecker  $\delta_{m, m_0}$  y  $\delta_{M, M_0}$  en los primeros cuatro términos del RHS requieren que al menos uno de los dos pares de índices sean iguales para tener términos no homogéneos diferentes de cero y, por lo tanto, funciones diferentes de cero. Veremos en el cálculo de los términos del segundo renglón que las funciones con  $m \neq m_0$  o  $M \neq M_0$  también son cero.

Despreciaremos el acoplamiento espín-órbita, la anisotropía de espín y asumiremos que no hay campos magnéticos externos, por lo que el sistema tiene degeneración en las proyecciones de espín total  $M$  y  $m$ . Por lo tanto, las probabilidades de ocupación y las funciones de Green deberán ser independientes de estos índices.

### Autoenergías

Comenzamos con las autoenergías de los dos últimos términos en el RHS de la ec. (3.38), dadas por

$$\Sigma_{p q' p'' q' p q}^{S M}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \frac{V_{\mathbf{k} S M \sigma'}^{p q' *} V_{\mathbf{k} S M \sigma'}^{p'' q'}}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{d(p, q')} - \epsilon_{d(p, q)} - i\eta} (1 - \langle \hat{n}_{\mathbf{k} \sigma'} \rangle) \tag{3.39a}$$

$$\Sigma_{p' q p' q'' p q}^{s m}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \frac{V_{\mathbf{k} S (m + \sigma') \sigma'}^{p' q *} V_{\mathbf{k} S (m + \sigma') \sigma'}^{p' q''}}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{d(p', q)} - \epsilon_{d(p, q)} - i\eta} \langle \hat{n}_{\mathbf{k} \sigma'} \rangle. \tag{3.39b}$$

Reemplazamos la diferencia de energía total  $E_{s, q'} - E_{s, q}$  de la ec. (3.32) por la diferencia entre niveles de energía de una partícula

$$\begin{aligned}
E_{s, q'} - E_{s, q} &= E_{s, q'} - E_{S, p} - E_{s, q} + E_{S, p} \\
&= \epsilon_{d(p, q)} - \epsilon_{d(p', q')},
\end{aligned} \tag{3.40}$$

debido a que la configuración  $p$  es una transición válida para ambas,  $q$  y  $q'$ . Lo mismo fue hecho para  $E_{S, p} - E_{S, p'} = \epsilon_{d(p, q)} - \epsilon_{d(p', q)}$ . A partir de ahora usaremos la notación

$$\Delta \epsilon_{d(p', q')}^{d(p, q)} = \epsilon_{d(p, q)} - \epsilon_{d(p', q')}. \tag{3.41}$$

Debido a que asumimos degeneración de espín, la probabilidad de ocupación  $\langle \hat{n}_{\mathbf{k} \sigma} \rangle$  es independiente

de  $\sigma$ . Luego, la suma sobre  $\sigma'$  en la ec. (3.39) solo afecta a los acoplamientos, y podemos usar la ec. (3.6) para obtener

$$\sum_{\sigma} V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq'^*} V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{p''q'} = g_1 \zeta_{pq'}^{p''q'} V_{\mathbf{k}d(p,q')}^* V_{\mathbf{k}d(p'',q')} \quad (3.42a)$$

$$\sum_{\sigma} V_{\mathbf{k}S(m+\sigma')\sigma'}^{p'q^*} V_{\mathbf{k}S(m+\sigma')\sigma'}^{p'q''} = g_S \zeta_{p'q}^{p'q''} V_{\mathbf{k}d(p',q)}^* V_{\mathbf{k}d(p',q'')}, \quad (3.42b)$$

donde los coeficientes

$$g_1 = \sum_{\sigma} \frac{S + 2\sigma M}{2S} = 1 \quad (3.43a)$$

$$g_S = \sum_{\sigma} \frac{S + 2\sigma(m + \sigma)}{2S} = 1 + \frac{1}{2S} \quad (3.43b)$$

son independientes de la proyección de espín total e introducimos la notación

$$\zeta_{pq}^{p'q'} = \zeta_{pq} \zeta_{p'q'}. \quad (3.44)$$

Notar que  $\zeta_{pq}^{pq} = (\pm 1)^2 = 1$ .

Finalmente, introducimos las autoenergías de Anderson mayor y menor,

$$\Sigma_{d_i d_j}^>(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}d_i}^* V_{\mathbf{k}d_j}}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} f_{>}(\epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (3.45a)$$

$$\Sigma_{d_i d_j}^<(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}d_i}^* V_{\mathbf{k}d_j}}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}), \quad (3.45b)$$

donde recordamos que  $\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}})$  y  $f_{>}(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 1 - f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}})$ . Luego, podemos escribir las ecs. (3.39a–b) de manera compacta como

$$\Sigma_{pq'p''q'pq}^{SM}(\omega) = g_1 \zeta_{pq'}^{p''q'} \Sigma_{d(p,q')d(p'',q')}^>(\omega - \Delta \epsilon_{d(p,q')}^{d(p,q)}) \quad (3.46a)$$

$$\Sigma_{p'qp'q''pq}^{sm}(\omega) = g_S \zeta_{p'q}^{p'q''} \Sigma_{d(p',q)d(p',q'')}^<(\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p',q)}). \quad (3.46b)$$

Notar que introducimos las diferencias de energía  $\Delta \epsilon_{d(p',q')}^{d(p,q)}$  en el argumento de las autoenergías mayor y menor.

Usando la ec. (2.106b), la autoenergía de Anderson (ec. (2.100)) y las autoenergías mayor y menor de las ecs. (3.45a–b) se pueden expresar en términos del ancho de Anderson,

$$\Sigma_{d_i d_j}^{[0/</>]}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f_{[0/</>]}(\epsilon) \frac{\Gamma_{d_i d_j}^0(\epsilon)}{\omega - \epsilon - i\eta}, \quad (3.47)$$

donde la notación  $[0/</>]$  en los índices se utiliza para indicar los tres casos,  $\Sigma^0$ ,  $\Sigma^<$  y  $\Sigma^>$ , obtenidos usando  $f_0 \equiv 1$ ,  $f_{<}$  y  $f_{>}$ , respectivamente.

### Términos átomo-banda

Continuamos ahora con los términos del segundo renglón de la ec. (3.38), dados por

$$\Xi_{p_0 q' p q}^{SM_0 M} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \frac{V_{\mathbf{k} S M \sigma'}^{p q^*} \langle |S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, M - \sigma' |_{q'} \hat{c}_{\mathbf{k} \sigma'} \rangle}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Delta \epsilon_{d(p, q)}^{d(p, q)} - i\eta} \quad (3.48a)$$

$$\Xi_{p' q_0 p q}^{s m m_0} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \frac{V_{\mathbf{k} S (m + \sigma') \sigma'}^{p' q^*} \langle |S, m + \sigma'\rangle_{p'} \langle s, m_0 |_{q_0} \hat{c}_{\mathbf{k} \sigma'} \rangle}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p', q)} - i\eta}. \quad (3.48b)$$

En equilibrio, el término cruzado átomo-banda de la ec. (3.48a) se obtiene usando la ec. (3.25):

$$\langle |S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, M - \sigma' |_{q'} \hat{c}_{\mathbf{k} \sigma'} \rangle = \frac{1}{\pi} \sum_{M', p'', q''} V_{\mathbf{k} S M' \sigma'}^{p'' q''} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f_{<}(\omega') \text{Im} \left( \frac{G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, M - \sigma' |_{q'}}^{|s, M' - \sigma'\rangle_{q''} \langle S, M' |_{p''}}(\omega')}{\omega' - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} \right). \quad (3.49)$$

Notar que si tomamos  $M_0 \neq M$ , todas las funciones de Green involucradas  $G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, M - \sigma' |_{q'}}^{|s, M' - \sigma'\rangle_{q''} \langle S, M' |_{p''}}$ , dadas por la suma sobre  $M'$ , tienen al menos un par de índices de proyección de espín total diferentes. Entonces, considerando la discusión siguiente a la ec. (3.38), sólo las funciones  $G_{|S, M_0\rangle_{p_0} \langle s, m_0 |_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M |_{p}}$  con  $M_0 = M$  son relevantes y las restantes son cero. Lo mismo sucede para la ec. (3.48b) con  $m_0 \neq m$ . En consecuencia, a partir de ahora consideramos  $M_0 = M$  y  $m_0 = m = M - \sigma$ . Además, utilizamos la degeneración de espín para reemplazar  $M' - \sigma' = M - \sigma'$  por  $m = M - \sigma$ , que es una transición equivalente bajo este supuesto.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, reemplazamos la expresión del término átomo-banda en equilibrio, ec. (3.25), en las ecs. (3.48a–b) para obtener

$$\Xi_{p_0 q' p q}^{SM_0 M} = \frac{1}{\pi} \sum_{p'', q''} \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \frac{V_{\mathbf{k} S M \sigma'}^{p q^*} V_{\mathbf{k} S M \sigma'}^{p'' q''}}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Delta \epsilon_{d(p, q)}^{d(p, q)} - i\eta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f_{<}(\omega') \text{Im} \left( \frac{G_{|S, M\rangle_{p_0} \langle s, m |_{q'}}^{|s, m\rangle_{q''} \langle S, M |_{p''}}(\omega')}{\omega' - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} \right) \quad (3.50a)$$

$$\Xi_{p' q_0 p q}^{s m m_0} = \frac{1}{\pi} \sum_{p'', q''} \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \frac{V_{\mathbf{k} S (m + \sigma') \sigma'}^{p' q^*} V_{\mathbf{k} S (m + \sigma') \sigma'}^{p'' q''}}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p', q)} - i\eta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f_{<}(\omega') \text{Im} \left( \frac{G_{|S, M\rangle_{p'} \langle s, m |_{q_0}}^{|s, m\rangle_{q''} \langle S, M |_{p''}}(\omega')}{\omega' - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} \right). \quad (3.50b)$$

Podemos usar las ecs. (3.42a–b) para sumar los acoplamientos sobre el índice de espín e introducir el ancho de Anderson usando la ec. (2.106b) para obtener

$$\Xi_{p_0 q' p q}^{SM_0 M} = \frac{1}{\pi} \sum_{p'', q''} g_1 \zeta_{p q'}^{p'' q''} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{d(p, q)}^0 d(p'', q'')(\epsilon)}{\omega - \epsilon - \Delta \epsilon_{d(p, q)}^{d(p, q)} - i\eta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f_{<}(\omega') \text{Im} \left( \frac{G_{|S, M\rangle_{p_0} \langle s, m |_{q'}}^{|s, m\rangle_{q''} \langle S, M |_{p''}}(\omega')}{\omega' - \epsilon - i\eta} \right) \quad (3.51a)$$

$$\Xi_{p' q_0 p q}^{s m m_0} = \frac{1}{\pi} \sum_{p'', q''} g_S \zeta_{p' q}^{p'' q''} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{d(p', q)}^0 d(p'', q'')(\epsilon)}{\omega - \epsilon - \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p', q)} - i\eta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f_{<}(\omega') \text{Im} \left( \frac{G_{|S, M\rangle_{p'} \langle s, m |_{q_0}}^{|s, m\rangle_{q''} \langle S, M |_{p''}}(\omega')}{\omega' - \epsilon - i\eta} \right). \quad (3.51b)$$

Ahora simplificaremos las integrales que aparecen en ambas expresiones [122]. Con ese objetivo, introducimos  $\tilde{\omega} = \omega - \Delta \epsilon$  y omitimos los índices de las funciones de Green  $G$  para mayor claridad. De

esta forma, necesitamos evaluar la siguiente expresión

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{d_i d_j}^0(\epsilon)}{\tilde{\omega} - \epsilon - i\eta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f_{<}(\omega') \text{Im} \left( \frac{G(\omega')}{\omega' - \epsilon - i\eta} \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f_{<}(\omega') \left( \text{Re} G(\omega') \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\Gamma_{d_i d_j}^0(\epsilon)}{\tilde{\omega} - \epsilon - i\eta} \delta(\omega' - \epsilon) + \text{Im} G(\omega') \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \Gamma_{d_i d_j}^0(\epsilon) \frac{1}{\tilde{\omega} - \epsilon - i\eta} \frac{1}{\omega' - \epsilon} \right), \end{aligned} \quad (3.52)$$

donde usamos la ec. (B.6) para separar los términos dentro de la parte imaginaria. La primera integral es trivial debido a la presencia de la  $\delta(\omega' - \epsilon)$ , mientras que para la segunda integral usamos la relación

$$\frac{1}{\tilde{\omega} - \epsilon} \frac{1}{\omega' - \epsilon} = \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega'} \left( \frac{1}{\omega' - \epsilon} - \frac{1}{\tilde{\omega} - \epsilon} \right) \quad (3.53)$$

y las ecs. (2.102–103) para obtener

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{1}{\pi} \Gamma_{d_i d_j}^0(\epsilon) \frac{1}{\tilde{\omega} - \epsilon - i\eta} \frac{1}{\omega' - \epsilon} &= \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} \left( \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{d_i d_j}^0(\epsilon)}{\omega' - \epsilon} - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{d_i d_j}^0(\epsilon)}{\tilde{\omega} - \epsilon - i\eta} \right) \\ &= \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} \left( \Lambda_{d_i d_j}^0(\omega') - \Sigma_{d_i d_j}^0(\tilde{\omega}) \right). \end{aligned} \quad (3.54)$$

Reemplazando esta expresión en la ec. (3.52) obtenemos

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{d_i d_j}^0(\epsilon)}{\tilde{\omega} - \epsilon - i\eta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f_{<}(\omega') \text{Im} \left( \frac{G(\omega')}{\omega' - \epsilon - i\eta} \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{f_{<}(\omega')}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} \left( \text{Re} G(\omega') \Gamma_{d_i d_j}^0(\omega') + \text{Im} G(\omega') \Lambda_{d_i d_j}^0(\omega') - \text{Im} G(\omega') \Sigma_{d_i d_j}^0(\tilde{\omega}) \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{f_{<}(\omega')}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} \left( \text{Im} \left( \Sigma_{d_i d_j}^0(\omega') G(\omega') \right) - \Sigma_{d_i d_j}^0(\tilde{\omega}) \text{Im} G(\omega') \right). \end{aligned} \quad (3.55)$$

Luego, definiendo el operador

$$\Xi[\Sigma, G](\tilde{\omega}) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{f_{<}(\omega')}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} \left( \text{Im} \left( \Sigma(\omega') G(\omega') \right) - \Sigma(\tilde{\omega}) \text{Im} G(\omega') \right) \quad (3.56)$$

podemos escribir la ec. (3.48) de manera compacta como

$$\Xi_{p_0 q' p q}^{SM_0 M} = \sum_{p'', q''} g_1 \zeta_{p q'}^{p'' q''} \Xi \left[ \Sigma_{d(p', q) d(p'', q'')}^0, G_{|S, M\rangle_{p_0} \langle s, m|_{q'}}^{[s, m]_{q''} \langle S, M|_{p''}} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p, q)}) \quad (3.57a)$$

$$\Xi_{p' q_0 p q}^{sm m_0} = \sum_{p'', q''} g_S \zeta_{p' q}^{p'' q''} \Xi \left[ \Sigma_{d(p', q) d(p'', q'')}^0, G_{|S, M\rangle_{p'} \langle s, m|_{q_0}}^{[s, m]_{q''} \langle S, M|_{p''}} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p, q)}). \quad (3.57b)$$

## Forma matricial

Las expresiones obtenidas para los términos de la ecuación de movimiento de las funciones de Green (ec. (3.38)), dadas por las ecs. (3.46a–b) y las ecs. (3.57a–b), son explícitamente independientes de la proyección de espín total, debido a que asumimos degeneración de espín. Luego, podemos eliminar los índices de proyección de espín total y simplificar la notación de las probabilidades de ocupación y las

funciones de Green:

$$\langle S \rangle_{p_0 p} \equiv \langle |S, M\rangle_{p_0} \langle S, M|_p \rangle \quad (3.58)$$

$$\langle s \rangle_{q q_0} \equiv \langle |s, m\rangle_q \langle s, m|_{q_0} \rangle \quad (3.59)$$

$$G_{p_0 q_0}^{p q} \equiv G_{|S, M\rangle_{p_0} \langle s, m|_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M|_p}. \quad (3.60)$$

Reemplazando las ecs. (3.46a–b), y las ecs. (3.57a–b) en la ec. (3.38) e introduciendo esta notación obtenemos

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_{d(p,q)} - i\eta) G_{p_0 q_0}^{p q} &= \delta_{q, q_0} \langle S \rangle_{p_0 p} + \delta_{p, p_0} \langle s \rangle_{q q_0} \\ &+ \delta_{q, q_0} g_1 \sum_{q' \in p} \sum_{p'' \in q''} \zeta_{p q' q''}^{p'' q''} \Xi \left[ \Sigma_{d(p, q') d(p'', q'')}^0, G_{p_0 q'}^{p'' q''} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p, q')}) \\ &- \delta_{p, p_0} g_S \sum_{p' \ni q} \sum_{p'' \ni q''} \zeta_{p' q}^{p'' q''} \Xi \left[ \Sigma_{d(p', q) d(p'', q'')}^0, G_{p' q_0}^{p'' q''} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p', q)}) \\ &+ g_1 \sum_{q' \in p} \sum_{p'' \ni q'} \zeta_{p q'}^{p'' q'} \Sigma_{d(p, q') d(p'', q')}^> (\omega - \Delta \epsilon_{d(p, q')}) G_{p_0 q_0}^{p'' q'} \\ &+ g_S \sum_{p' \ni q} \sum_{q'' \in p'} \zeta_{p' q}^{p' q''} \Sigma_{d(p', q) d(p', q'')}^< (\omega - \Delta \epsilon_{d(p', q)}) G_{p_0 q_0}^{p' q''}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Podemos reacomodar la ec. (3.61) en forma matricial, usando como índices cada par  $p, q$  que corresponda a una transición válida. Para hacerlo, extendemos las sumas que involucran a las autoenergías para incorporar los índices restantes, de manera que para el término con la autoenergía mayor tenemos  $\sum_{q' \in p} \sum_{p'' \ni q'} (\dots) G_{p_0 q_0}^{p'' q'}$   $\rightarrow \sum_{p'', q''} \sum_{q' \in p \wedge p''} (\dots) \delta_{q, q''} G_{p_0 q_0}^{p'' q''}$  y una extensión similar se realiza para el término con la autoenergía menor. Luego, podemos escribir

$$(\mathbb{W} - \mathbb{X}) \bullet \mathbb{G} = (\mathbb{O} + \mathbb{X}), \quad (3.62)$$

donde las expresiones para los elementos de las matrices se presentan en el apéndice B.4.3.

### Expresiones por orbital

Con la hipótesis de degeneración en espín, la función de Green orbital de la ec. (3.26) queda

$$G_{d_i \sigma} = \frac{\gamma_S}{2} \sum_{p, q} \sum_{p', q'} \zeta_{p q}^{p' q'} \delta_{d_i, d(p, q)} \delta_{d_i, d(p', q')} G_{p q}^{p' q'}, \quad (3.63)$$

donde  $\gamma_S = 2S + 1$  es la multiplicidad obtenida a partir de la expresión

$$\sum_M \frac{S + 2\sigma M}{2S} = \frac{\gamma_S}{2} \quad (3.64)$$

usando la ec. (3.6). Podemos interpretar la densidad espectral de la ec. (3.27),

$$\rho_{d_i \sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{d_i \sigma}(\omega), \quad (3.65)$$

como la distribución en energía de todas las fluctuaciones que involucran configuraciones  $p$  y  $q$  donde el orbital  $d_i$  está ocupado en la configuración  $p$  y está vacío en la configuración  $q$ . Notar que el valor

esperado de la ocupación obtenido de esta densidad espectral

$$\langle \check{c}_{d_i\sigma}^\dagger \check{c}_{d_i\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{<}(\omega) \rho_{d_i\sigma}(\omega), \quad (3.66)$$

da la contribución a la ocupación del orbital  $d_i$  proporcionada solo por los estados con  $N+1$  partículas y espín total  $S$  (ver la ec. (3.4)). Sin embargo, la ocupación total del orbital  $d_i$  también incluye la contribución de las configuraciones con  $N$  partículas y espín total  $s$ . Luego, podemos calcular la ocupación total  $o_{d_i\sigma}$  considerando ambas contribuciones,

$$o_{d_i\sigma} = \frac{\gamma_S}{2} \sum_{p \ni d_i} \langle S \rangle_p + \frac{\gamma_s}{2} \sum_{q \ni d_i} \langle s \rangle_q, \quad (3.67)$$

donde  $p \ni d_i$  ( $q \ni d_i$ ) indica la suma sobre las configuraciones  $p$  ( $q$ ) en las cuales  $d_i$  está ocupado, y  $\gamma_s = 2s + 1 = 2S$ .

### Forma diagonal

Una simplificación importante ocurre cuando las autoenergías no diagonales de la ec. (3.61) se anulan, esto es, cuando  $\Gamma_{d_i d_j}^0 = 0$  para  $d_i \neq d_j$ . En este caso, sólo las funciones de Green diagonales  $G_{pq}^{pq} \equiv G_{pq}$  son no nulas, por lo que la ec. (3.62) queda

$$(\mathbf{W} - \mathbf{\Sigma}) \cdot \mathbf{G} = (\mathbf{O} + \mathbf{X}). \quad (3.68)$$

En este caso, los términos de la ec. (3.68) se reducen a las siguientes matrices unidimensionales

$$(\mathbf{G})_{pq} = G_{pq} \quad (3.69a)$$

$$(\mathbf{W})_{pq} = (\omega - \epsilon_{d(p,q)} - i\eta) \quad (3.69b)$$

$$(\mathbf{O})_{pq} = \langle S \rangle_p + \langle s \rangle_q \quad (3.69c)$$

$$(\mathbf{\Sigma})_{pq} = g_1 \sum_{q' \in p} \Sigma_{d(p,q')}^> (\omega - \Delta \epsilon_{d(p,q')}^{d(p,q)}) + g_S \sum_{p' \ni q} \Sigma_{d(p',q)}^< (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)}) \quad (3.69d)$$

$$(\mathbf{X})_{pq} = g_1 \sum_{q' \in p} \Xi \left[ \Sigma_{d(p,q')}^0, G_{pq'} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p,q')}^{d(p,q)}) - g_S \sum_{p' \ni q} \Xi \left[ \Sigma_{d(p',q)}^0, G_{p'q} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)}), \quad (3.69e)$$

donde eliminamos los índices adicionales, definiendo  $\Sigma_{d_i d_i} = \Sigma_{d_i}$ . En estas expresiones, la simetría entre las autoenergías y los términos relacionados a los de átomo-banda es más clara. Veremos que la forma diagonal está justificada para describir los sistemas de interés en los capítulos 4 a 6. Sin embargo, mantendremos las expresiones generales para nuestras derivaciones considerando las situaciones fuera del equilibrio en las secciones 3.2.2 y 3.2.3.

### 3.2.2. Fuera del equilibrio: dinámica

Continuamos ahora con la situación dinámica fuera del equilibrio, haciendo uso de algunas de las simplificaciones discutidas en la sección anterior. Debemos recordar que bajo nuestro supuesto de degeneración de espín, las funciones de Green se vuelven independientes de la proyección de espín total. El esquema de integración de las EOM es el siguiente [123]. Las funciones de Green de orden superior dadas por las ecs. (3.32–33) se integran desde  $t'$  a  $t$ . La condición inicial para estas integrales viene dada por los términos átomo-banda, debido a la presencia de las  $\delta(t' - t)$ . Para realizar las integrales, introducimos cambios de fase como el de la ec. (3.17), que se revierten después de la integración. Las

funciones resultantes son

$$G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|S,m+\sigma'\rangle_{p'}\langle S,M|_p\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}}(t,t') = -i\theta(t'-t)\delta_{M,M_0}\delta_{p,p_0}\langle |S,m+\sigma'\rangle_{p'}\langle s,m_0|_{q_0}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}\rangle(t')e^{i\int_t^{t'}(\epsilon_{\mathbf{k}}+E_{S,p}-E_{S,p'})d\tau'} \\ + i\int_t^{t'}d\tau\sum_{q''\in p'}\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma'}\rangle V_{\mathbf{k}'S(m+\sigma')\sigma'}^{p'q''}(\tau)G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m\rangle_{q''}\langle S,M|_{p'}}(\tau,t')e^{-i\int_\tau^{t'}(\epsilon_{\mathbf{k}}+E_{S,p}-E_{S,p'})d\tau'}. \quad (3.70a)$$

$$G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m\rangle_q\langle S,M-\sigma'|_{q'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}} = +i\theta(t'-t)\delta_{m,m_0}\delta_{q,q_0}\langle |S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,M-\sigma'|_{q'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}\rangle(t')e^{i\int_t^{t'}(\epsilon_{\mathbf{k}}+E_{s,q'}-E_{s,q})d\tau'} \\ + i\int_t^{t'}d\tau\sum_{p''\ni q'}(1-\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma'}\rangle)V_{\mathbf{k}'SM\sigma'}^{p''q'}(\tau)G_{|S,M_0\rangle_{p_0}\langle s,m_0|_{q_0}}^{|s,m\rangle_q\langle S,M|_{p''}}(\tau,t')e^{-i\int_\tau^{t'}(\epsilon_{\mathbf{k}}+E_{s,q'}-E_{s,q})d\tau'}. \quad (3.70b)$$

Es conveniente extender los límites de las integrales introduciendo funciones de Heaviside adecuadas,

$$\int_t^{t'}d\tau \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty}\theta(t'-\tau)\theta(\tau-t)d\tau. \quad (3.71)$$

Notar que la  $\theta(t'-\tau)$  ya está presente en las funciones  $G(\tau,t')$ , de manera que sólo debemos considerar  $\theta(\tau-t)$ .

Reemplazando las ecs. (3.70a–b) en la EOM para la función de Green de menor orden, ec. (3.29), considerando la expresión para el término átomo-banda (ec. (3.18)) y usando la notación simplificada introducida en la sección anterior obtenemos

$$i\frac{dG_{p_0q_0}^{pq}(t,t')}{dt} = \delta(t'-t)\left(\delta_{q,q_0}\langle S\rangle_{p_0p}(t') + \delta_{p,p_0}\langle S\rangle_{q_0q}(t')\right) \\ + \epsilon_{d(p,q)}G_{p_0q_0}^{pq}(t,t') \\ + \delta_{q,q_0}g_1\sum_{q'\in p}\sum_{p'',q''} \zeta_{pq'}^{p''q''}e^{i\int_t^{t'}\Delta\epsilon_{d(p',q)}^{d(p',q)}d\tau'} \Xi \left[\Pi_{d(p,q)d(p'',q'')}^0, \Omega_{d(p,q)d(p'',q'')}^0, F_{p_0q'}^{p''q''}, G_{p_0q'}^{p''q''}\right](t,t') \\ - \delta_{p,p_0}g_S\sum_{p'\ni q}\sum_{p'',q''} \zeta_{p'q}^{p''q''}e^{i\int_t^{t'}\Delta\epsilon_{d(p',q)}^{d(p',q)}d\tau'} \Xi \left[\Pi_{d(p',q)d(p'',q'')}^0, \Omega_{d(p',q)d(p'',q'')}^0, F_{p'q_0}^{p''q''}, G_{p'q_0}^{p''q''}\right](t,t') \\ + \sum_{q'\in p}\sum_{p''\ni q'} g_1\zeta_{pq'}^{p''q''}\int_{-\infty}^{\infty}d\tau\Sigma_{d(p,q)d(p'',q')}^>(\tau,t)G_{p_0q_0}^{p''q}(\tau,t')e^{-i\int_\tau^{t'}\Delta\epsilon_{d(p,q)}^{d(p,q)}d\tau'} \\ + \sum_{p'\ni q}\sum_{q''\in p'} g_S\zeta_{p'q}^{p''q''}\int_{-\infty}^{\infty}d\tau\Sigma_{d(p',q)d(p',q'')}^<(\tau,t)G_{p_0q_0}^{p''q''}(\tau,t')e^{-i\int_\tau^{t'}\Delta\epsilon_{d(p',q)}^{d(p',q)}d\tau'}. \quad (3.72)$$

En la ec. (3.72), las autoenergías dinámicas vienen dadas por

$$\Sigma_{d_i d_j}^{[</>]}(\tau,t) = i\theta(\tau-t)\sum_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}d_i}^*(t)V_{\mathbf{k}d_j}(\tau)f_{[</>]}(\epsilon_{\mathbf{k}})e^{-i\int_\tau^t\epsilon_{\mathbf{k}}d\tau'}. \quad (3.73)$$

La contribución de los términos átomo-banda depende de

$$\Pi_{d_i d_j}^{[0/</>]}(\tau,t) = i\sum_{\mathbf{k}}f_{[0/</>]}(\epsilon_{\mathbf{k}})V_{\mathbf{k}d_i}^*(t)V_{\mathbf{k}d_j}(\tau)e^{-i\int_\tau^t\epsilon_{\mathbf{k}}d\tau'} \quad (3.74)$$

$$\Omega_{d_i d_j}^0(\tau,t) = i\sum_{\mathbf{k}}(2f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}) - 1)V_{\mathbf{k}d_i}^*(t)V_{\mathbf{k}d_j}(\tau)e^{-i\int_\tau^t\epsilon_{\mathbf{k}}d\tau'} = \Pi_{d_i d_j}^<(\tau,t) - \Pi_{d_i d_j}^>(\tau,t), \quad (3.75)$$

y está dada por

$$\Xi [\Pi, \Omega, F, G] (t, t') = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(t' - t) \theta(t' - \tau) (\Pi(\tau, t) F(\tau, t') - \Omega(\tau, t) G(\tau, t')). \quad (3.76)$$

Nótese que la expresión en equilibrio para las funciones de Green, dada por la ec. (3.38), es la FT de la ec. (3.72). Esto es inmediato de verificar para las autoenergías: la ec. (3.47) es la FT de la ec. (3.73). De la misma manera, la ec. (3.76) es la FT de la ec. (3.56), aunque en la última expresión ya consideramos la condición de equilibrio para simplificar la expresión. En la siguiente sección calcularemos estos términos en la situación estacionaria fuera del equilibrio.

La integración de las funciones  $F$  sigue un procedimiento análogo. Las funciones de orden superior, ecs. (3.36–37), se integran desde  $t_0$  a  $t'$ , introduciendo los cambios de fase. En este caso, la condición inicial viene dada por la relación de las funciones  $F$  a  $(t_0, t')$  con las funciones  $G$  correspondientes, análoga a la ec. (3.12). Luego, las soluciones se reemplazan en la EOM de la función  $F$  de menor orden, ec. (3.35), para obtener

$$\begin{aligned} i \frac{dF_{p_0q_0}^{pq}(t, t')}{dt} = & \epsilon_{d(p,q)} F_{p_0q_0}^{pq} \\ & + \delta_{q,q_0} \sum_{q' \in p} \sum_{p'' \ni q''} g_1 \zeta_{pq'}^{p''q''} e^{i \int_t^{t'} \Delta \epsilon_{d(p',q')}^{d(p,q)} d\tau'} \Upsilon \left[ \Omega_{d(p',q')d(p'',q'')}^0, Z_{d(p',q')d(p'',q'')}^0, F_{p_0q'}^{p''q''}, G_{p_0q'}^{p''q''} \right] (t, t') \\ & - \delta_{p,p_0} \sum_{p' \ni q} \sum_{p'' \ni q''} g_S \zeta_{p'q}^{p''q''} e^{i \int_t^{t'} \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)} d\tau'} \Upsilon \left[ \Omega_{d(p',q)d(p'',q'')}^0, Z_{d(p',q)d(p'',q'')}^0, F_{p_0q'}^{p''q''}, G_{p_0q'}^{p''q''} \right] (t, t') \\ & + \sum_{q' \in p} \sum_{p'' \ni q'} g_1 \zeta_{pq'}^{p''q''} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Omega_{d(p',q')d(p'',q'')}^>(\tau, t) G_{p_0q_0}^{p''q''}(\tau, t') e^{-i \int_{\tau}^t \Delta \epsilon_{d(p',q')}^{d(p,q)} d\tau'} \\ & + \sum_{p' \ni q} \sum_{q'' \in p'} g_S \zeta_{p'q}^{p''q''} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Omega_{d(p',q)d(p'',q'')}^<(\tau, t) G_{p_0q_0}^{p''q''}(\tau, t') e^{-i \int_{\tau}^t \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)} d\tau'} \\ & + \sum_{q' \in p} \sum_{p'' \ni q'} g_1 \zeta_{pq'}^{p''q''} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Sigma_{d(p',q')d(p'',q'')}^{>(r)}(\tau, t) F_{p_0q_0}^{p''q''}(\tau, t') e^{-i \int_{\tau}^t \Delta \epsilon_{d(p',q')}^{d(p,q)} d\tau'} \\ & + \sum_{p' \ni q} \sum_{q'' \in p'} g_S \zeta_{p'q}^{p''q''} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Sigma_{d(p',q)d(p'',q'')}^{<(r)}(\tau, t) F_{p_0q_0}^{p''q''}(\tau, t') e^{-i \int_{\tau}^t \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)} d\tau'}. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Las autoenergías retardadas que introdujimos están relacionadas con las avanzadas, dadas por la ec. (3.73),

$$\Sigma_{d_i d_j}^{[</>](r)}(\tau, t) = \left( \Sigma_{d_j d_i}^{[</>]}(t, \tau) \right)^*. \quad (3.78a)$$

La contribución derivada de los términos átomo-banda depende de

$$\Omega_{d_i d_j}^{[0/</>]}(\tau, t) = i \sum_{\mathbf{k}} (2f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}) - 1) f_{[0/</>]}(\epsilon_{\mathbf{k}}) V_{\mathbf{k}d_i}^*(t) V_{\mathbf{k}d_j}(\tau) e^{-i \int_{\tau}^t \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'} \quad (3.79a)$$

$$Z_{d_i d_j}^0(\tau, t) = i \sum_{\mathbf{k}} (2f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}) - 1)^2 V_{\mathbf{k}d_i}^*(t) V_{\mathbf{k}d_j}(\tau) e^{-i \int_{\tau}^t \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'} = \Omega_{d_i d_j}^{<}(\tau, t) - \Omega_{d_i d_j}^{>}(\tau, t), \quad (3.79b)$$

y está dada por

$$\Upsilon [\Omega, Z, F, G] (t, t') = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(t' - t_0) \theta(t' - \tau) (\Omega(\tau, t) F(\tau, t') - Z(\tau, t) G(\tau, t')). \quad (3.80)$$

Como en la situación de equilibrio, conviene escribir las ecuaciones finales en forma matricial

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau (\mathbb{W}(\tau, t) - \mathbb{\Sigma}(\tau, t)) \cdot \mathbb{G}(\tau, t') = (\mathbb{O}(t, t') + \mathbb{X}(t, t')) \quad (3.81a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau (\mathbb{W}(\tau, t) - \mathbb{\Sigma}^r(\tau, t)) \cdot \mathbb{F}(\tau, t') = \left( \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbb{Q}(\tau, t) \mathbb{G}(\tau, t') + \mathbb{Y}(t, t') \right). \quad (3.81b)$$

Las expresiones para cada término de la ec. (3.81) se presentan en el apéndice B.4.1.

### 3.2.3. Fuera del equilibrio: estado estacionario

Un experimento de microscopía de efecto túnel (STM) es una situación típica de un proceso estacionario fuera del equilibrio. En este caso, nos interesa el cálculo de la corriente  $I$  entre la superficie ( $s$ ) y la punta ( $t$ ) a través de la impureza. Este proceso de transporte es descrito por el Hamiltoniano (3.3) introduciendo el índice  $\nu$  para identificar los diferentes elementos correspondientes a cada contacto,  $\nu = s, t$ , como acoplamientos ( $V_{\nu \mathbf{k} d_i}$ ), operadores ( $c_{\nu \mathbf{k} \sigma}$ ) y demás. Para establecer una corriente, cada contacto debe tener un potencial químico diferente,  $\mu_\nu$ , lo que se realiza aplicando un voltaje de polarización. Luego, cada contacto tiene una función de ocupación diferente  $f_{\nu <}$ . La corriente desde el contacto  $\nu$  al otro se calcula a partir del valor medio de la derivada del número de ocupación del contacto  $\nu$  con respecto al tiempo, ec. (3.9) [124]

$$I_\nu = -\frac{2e}{\hbar} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \sigma, M \\ p, q}} \text{Im} \left( V_{\nu \mathbf{k} S M \sigma}^{p q *} \langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma |_q c_{\nu \mathbf{k} \sigma} \rangle \right). \quad (3.82)$$

#### Expresión para la corriente

Reemplazando en la ec. (3.82) con la expresión para los términos átomo-banda en la situación fuera del equilibrio, dada por la ec. (3.21), y considerando la degeneración de espín obtenemos

$$I_\nu = -\frac{2e}{\hbar} \frac{1}{4\pi} \sum_{p, q} \sum_{p', q'} \gamma_S \zeta_{p q}^{p' q'} \times \text{Im} \left( -i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left( \Sigma_{\nu d(p, q) d(p', q')}^{(r)}(\omega) F_{p q}^{p' q'}(\omega) - \left( 2 \Sigma_{\nu d(p, q) d(p', q')}^{<(r)}(\omega) - \Sigma_{\nu d(p, q) d(p', q')}^{0(r)}(\omega) \right) G_{p q}^{p' q'}(\omega) \right) \right). \quad (3.83)$$

En esta expresión, usamos la degeneración de espín para realizar la suma sobre  $M$  y  $\sigma$ , que afecta solo a los acoplamientos,

$$\sum_{M, \sigma} V_{\nu \mathbf{k} S M \sigma}^{p q *} V_{\nu \mathbf{k} S M \sigma}^{p' q'} = \gamma_S \zeta_{p q}^{p' q'} V_{\mathbf{k} d(p, q)} V_{\mathbf{k} d(p', q')}, \quad (3.84)$$

donde obtuvimos la multiplicidad usando la ec. (3.6),

$$\gamma_S = \sum_{M, \sigma} \frac{S + 2\sigma M}{2S} = 2S + 1. \quad (3.85)$$

Las autoenergías involucradas en la ec. (3.83) son las transpuestas conjugadas de las dadas por la ec. (3.47),

$$\Sigma_{\nu d_i d_j}^{[0/</>](r)}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\nu[0/</>]}(\epsilon_{\mathbf{k}}) \frac{V_{\nu \mathbf{k} d_i}^* V_{\nu \mathbf{k} d_j}}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + i\eta} = \left( \Sigma_{\nu d_j d_i}^{[0/</>]}(\omega) \right)^*. \quad (3.86)$$

Después de expandir el término imaginario en la ec. (3.83), y haciendo uso de las relaciones entre las autoenergías (ec. (3.86)) y de las relaciones de Kramers-Kronig (ecs. (B.7–8)) para hacer la siguiente transformación

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{Re} G_{pq}^{p'q'}(\omega) \Lambda_{\nu d(p',q')d(p,q)}^{[0/ < / >]}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{Re} G_{pq}^{p'q'}(\omega) \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\Gamma_{\nu d(p',q')d(p,q)}^{[0/ < / >]}(\epsilon)}{\omega - \epsilon} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \Gamma_{\nu d(p',q')d(p,q)}^{[0/ < / >]}(\epsilon) \left( -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\operatorname{Re} G_{pq}^{p'q'}(\omega)}{\epsilon - \omega} \right) \\
&= - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \Gamma_{\nu d(p',q')d(p,q)}^{[0/ < / >]}(\epsilon) \operatorname{Im} G_{pq}^{p'q'}(\epsilon),
\end{aligned} \tag{3.87}$$

podemos escribir la expresión para la corriente, ec. (3.83), de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
I_{\nu} &= \frac{2e}{\hbar} \frac{1}{4\pi} \gamma_S \sum_{p,q} \sum_{p',q'} \zeta_{pq}^{p'q'} \\
&\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left( \Lambda_{\nu d(p',q')d(p,q)}^0(\omega) \operatorname{Re} F_{pq}^{p'q'}(\omega) + \Gamma_{\nu d(p',q')d(p,q)}^0(\omega) \left( \operatorname{Im} F_{pq}^{p'q'}(\omega) - 2(f_{\nu <}(\omega) - 1) \operatorname{Im} G_{pq}^{p'q'}(\omega) \right) \right).
\end{aligned} \tag{3.88}$$

En equilibrio, ambos contactos están al mismo potencial químico, de modo que  $f_{s<} = f_{t<} = f_{<}$  y la relación de fluctuación-disipación (ec. (2.71)) se cumple. Bajo esta condición, es inmediato verificar con la ec. (3.88) que la corriente se anula.

Notando que  $I_s = -I_t$ , podemos simetrizar la ec. (3.88) para obtener la corriente desde la punta hacia la superficie como [125, 126]:

$$\begin{aligned}
I &= -\frac{2e}{\hbar} \frac{1}{4\pi} \gamma_S \sum_{p,q} \sum_{p',q'} \zeta_{pq}^{p'q'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{Re} \left( \left( \lambda_{>} \Sigma_{td(p',q')d(p,q)}^{0(r)}(\omega) - \lambda_{<} \Sigma_{sd(p',q')d(p,q)}^{0(r)}(\omega) \right) F_{pq}^{p'q'}(\omega) \right) \\
&\quad + \frac{2e}{\hbar} \frac{1}{4\pi} \gamma_S \sum_{p,q} \sum_{p',q'} \zeta_{pq}^{p'q'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega 2 \left( \lambda_{<} \Gamma_{sd(p',q')d(p,q)}^0(\omega) - \lambda_{>} \Gamma_{td(p',q')d(p,q)}^0(\omega) \right) \operatorname{Im} G_{pq}^{p'q'}(\omega) \\
&\quad + \frac{2e}{\hbar} \frac{1}{4\pi} \gamma_S \sum_{p,q} \sum_{p',q'} \zeta_{pq}^{p'q'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega 4 \left( \lambda_{>} f_{t<}(\omega) \Gamma_{rd(p',q')d(p,q)}^0(\omega) - \lambda_{<} f_{s<}(\omega) \Gamma_{sd(p',q')d(p,q)}^0(\omega) \right) \operatorname{Im} G_{pq}^{p'q'}(\omega),
\end{aligned} \tag{3.89}$$

con constantes  $\lambda_{<} + \lambda_{>} = 1$ . Cuando los acoplamientos de ambos contactos son proporcionales podemos utilizar el factor de proporcionalidad correspondiente  $\lambda$  y elegir  $\lambda_{<} = 1/(1 + \lambda)$  para obtener la expresión [125, 126]

$$I = \frac{2e}{\hbar} \gamma_S \sum_{p,q} \sum_{p',q'} \zeta_{pq}^{p'q'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \Gamma_{d(p',q')d(p,q)}^{eff}(\omega) (f_{t<}(\omega) - f_{s<}(\omega)) \operatorname{Im} G_{pq}^{p'q'}(\omega), \tag{3.90}$$

donde

$$\Gamma_{d_i d_j}^{eff}(\omega) = \frac{2\Gamma_{sd_i d_j}^0(\omega) \Gamma_{td_i d_j}^0(\omega)}{\Gamma_{sd_i d_j}^0(\omega) + \Gamma_{td_i d_j}^0(\omega)}. \tag{3.91}$$

La ec. (3.90) tiene la misma forma que la fórmula de Landauer, que fue derivada considerando partículas no interactuantes [127]. La ec. (3.90) también puede derivarse asumiendo conservación de corriente por canal [128]. Notar que reemplazamos  $\hbar = h/2\pi$ .

En el régimen de respuesta lineal, la conductancia

$$G(V) = \frac{dI}{dV} \quad (3.92)$$

puede obtenerse usando las ecs. (3.90–92) e introduciendo la derivada de la función de Fermi en equilibrio,

$$G(V \rightarrow 0) = G_0 \gamma_S \sum_{p,q} \sum_{p',q'} \zeta_{pq}^{p'q'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \Gamma_{d(p',q')d(p,q)}^{eff}(\omega) \left( -\frac{df_{\leq}}{d\omega}(\omega) \right) \text{Im} G_{pq}^{p'q'}(\omega), \quad (3.93)$$

siendo  $G_0 = 2e^2/h$  el cuanto de conductancia. En la situación cercana al equilibrio de baja temperatura y pequeño voltaje,  $G(V)$  puede aproximarse por [128]

$$G(V) = G_0 \sum_{p,q} \sum_{p',q'} T_{pq}^{p'q'}(eV), \quad (3.94)$$

con

$$T_{pq}^{p'q'}(\omega) = \gamma_S \zeta_{pq}^{p'q'} \Gamma_{d(p',q')d(p,q)}^{eff}(\omega) \text{Im} G_{pq}^{p'q'}(\omega). \quad (3.95)$$

## Funciones de Green

Ahora calcularemos las expresiones para las funciones  $G$  y  $F$  en la situación estacionaria fuera del equilibrio. Asumimos que el sistema ha alcanzado el estado estacionario, por lo que la condición inicial se vuelve irrelevante y la solución viene dada nuevamente por la FT de las EOMs dinámicas, ecs. (3.81a–b). Debido a que escribimos las ecuaciones como convolución de funciones, el cálculo de su FT es directo. La FT de la ec. (3.81a) para la función  $G$  viene dada por la ec. (3.62), teniendo en cuenta que ambos contactos  $\nu = s, t$  contribuyen con autoenergías  $\Sigma_{\nu}$  y términos derivados de los de átomo-banda  $\mathbb{X}_{\nu}$ . Sin embargo, la expresión simplificada que obtuvimos para  $\Xi$  en la ec. (3.56) es válida solo para la condición de equilibrio. Ahora derivaremos la expresión correspondiente a la condición de no equilibrio. Para hacerlo, reemplazamos la expresión fuera del equilibrio para los términos átomo-banda (ec. (3.21)) en la ec. (3.48) y sumamos sobre el espín para separar los coeficientes  $g_1$  y  $g_S$ . La expresión restante se puede escribir como en la situación de equilibrio, pero en este caso

$$\Xi [\Sigma_{\nu}^0, G, F] (\tilde{\omega}) = -i \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\pi} \int d\epsilon \frac{\Gamma_{\nu}^0(\epsilon)}{\tilde{\omega} - \epsilon - i\eta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{(F(\omega') - (2f_{\nu <}(\epsilon) - 1)G(\omega'))}{\omega' - \epsilon + i\eta}. \quad (3.96)$$

Al dividir el término de la segunda integral en sus partes real e imaginaria, podemos escribir

$$\Xi = \Xi^A + i\Xi^B \quad (3.97)$$

con

$$\Xi^A [\Sigma_{\nu}^0, G, F] (\tilde{\omega}) = -i \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\pi} \int d\epsilon \frac{\Gamma_{\nu}^0(\epsilon)}{\tilde{\omega} - i\eta - \epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \text{Im} \left( \frac{(F(\omega') - (2f_{\nu <}(\epsilon) - 1)G(\omega'))}{\omega' - \epsilon + i\eta} \right) \quad (3.98a)$$

$$\Xi^B [\Sigma_{\nu}^0, G, F] (\tilde{\omega}) = -i \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\pi} \int d\epsilon \frac{\Gamma_{\nu}^0(\epsilon)}{\tilde{\omega} - i\eta - \epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \text{Re} \left( \frac{(F(\omega') - (2f_{\nu <}(\epsilon) - 1)G(\omega'))}{\omega' - \epsilon + i\eta} \right). \quad (3.98b)$$

Luego, siguiendo un procedimiento análogo al utilizado en el caso de equilibrio y haciendo uso una

vez más de las relaciones de Kramers-Kronig, ecs. (B.7–8), podemos escribir las ecs. (3.98a–b) como

$$\Xi^A [\Sigma_\nu^0, G, F] (\tilde{\omega}) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{f_{\nu<}(\omega')}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} (\text{Im} (\Sigma_\nu^0(\omega')G(\omega')) - \Sigma_\nu^0(\tilde{\omega})\text{Im}G(\omega')) \quad (3.99a)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} \Gamma_\nu^0(\omega') \text{Re}F(\omega') \\ & - \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} (\Sigma_\nu^0(\tilde{\omega}) - \Lambda_\nu^0(\omega')) (\text{Im}F(\omega') - 2(2f_{\nu<}(\omega') - 1) \text{Im}G(\omega')) \\ \Xi^B [\Sigma_\nu^0, G, F] (\tilde{\omega}) = & - \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} (\Lambda_\nu^0(\omega') - \Sigma_\nu^0(\tilde{\omega})) \text{Re}F(\omega') \quad (3.99b) \\ & - \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} \Gamma_\nu^0(\omega') (\text{Im}F(\omega') - 2(2f_{\nu<}(\omega') - 1) \text{Im}G(\omega')). \end{aligned}$$

En equilibrio, donde se verifica la relación de fluctuación-disipación (2.71),  $\Xi^A$  se reduce solo al primer renglón y es igual a la expresión de equilibrio dada por la ec. (3.56), mientras que  $\Xi^B = 0$ .

Finalmente, calculamos la FT de las funciones  $F$  de la ec. (3.81b). La FT de las autoenergías retardadas, ec. (3.78a), vienen dadas por la ec. (3.86). La FT de las funciones  $\Omega$ , ec. (3.75) y ec. (3.79a), se encuentran en términos de las autoenergías correspondientes haciendo uso de la relación entre la FT de una función con y sin la función de Heaviside, ec. (B.3):

$$\Omega_{\nu d_i d_j}^{[0/ < / >]}(\omega) = 2i(2f_{\nu<}(\omega) - 1) \Gamma_{\nu d_i d_j}^{[0/ < / >]}(\omega). \quad (3.100)$$

La misma relación es usada para escribir  $\mathcal{Y}$  en términos de  $\Xi = \Xi^A + i\Xi^B$ ,

$$\mathcal{Y} = 2i(2f_{\nu<}(\omega) - 1) (\text{Im}\Xi^A + i\text{Im}\Xi^B) \quad (3.101)$$

Finalmente, podemos escribir la solución para el caso estacionario fuera del equilibrio en forma matricial

$$(\mathbb{W} - \Sigma) \cdot \mathbb{G} = (\mathbb{O} + \mathbb{X}) \quad (3.102a)$$

$$(\mathbb{W} - \Sigma^r) \cdot \mathbb{F} = (\mathbb{Q} \cdot \mathbb{G} + \mathbb{Y}). \quad (3.102b)$$

Las expresiones para cada término se presentan en el apéndice B.4.2.

### 3.2.4. Implementación numérica

Concluimos esta sección con algunas observaciones sobre la implementación numérica. Las diferentes situaciones se implementaron en Fortran 90, utilizando un enfoque modular. Los datos del átomo y la superficie están organizados en objetos adecuados, lo que simplifica la adición de otros elementos, como una segunda superficie para el cálculo de la corriente en una situación estacionaria fuera del equilibrio. La implementación se corresponde con las ecuaciones derivadas, de manera que, por ejemplo, el número de orbitales es un parámetro de entrada. Las diferentes situaciones están implementadas en módulos separados, lo que permite la extensión a otras aproximaciones utilizando la misma estructura general. Además, el código está paralelizado utilizando OpenMP.

## 3.3. Consideraciones de simetría

En muchos casos, los orbitales del sistema en estudio se separan en dos o más grupos. En ese caso, habrá configuraciones equivalentes en el conjunto propuesto de configuraciones etiquetadas con  $p$  y  $q$ . Para ilustrar este punto, tomemos nuestro ejemplo de un átomo con una capa de valencia  $p$  con

$S = 1$  (sección 3.1.1) y supongamos que la simetría se rompe de manera que los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  sean degenerados en el grupo  $E1$ , mientras que  $p_z$  se separa en el grupo  $A1$ . Luego, de las tres configuraciones con un solo orbital ocupado (correspondientes a  $q$  igual a  $p_x$ ,  $p_y$  o  $p_z$ ) habrá dos degeneradas, aquellas con  $q = p_x$  y  $p_y$ . Introducimos la notación  $P$  y  $Q$  para identificar las posibilidades no equivalentes, etiquetando la simetría de los orbitales ocupados. En nuestro ejemplo, las configuraciones con uno o dos orbitales ocupados pueden identificarse con las posibilidades mostradas en la tabla 3.1. Para cada conjunto  $P$  ( $Q$ ) hay un número  $w_P$  ( $w_Q$ ) de configuraciones equivalentes.

$P$	$w_P$	$Q$	$w_Q$
$E1E1$	1	$E1$	2
$E1A1$	2	$A1$	1
(a) $S = 1$		(b) $s = 1/2$	

**Tabla 3.1:** Las dos posibilidades no equivalentes de llenar los orbitales de una capa  $p$  dividida en los grupos  $E1$  y  $A1$  con (a) dos partículas (configuraciones con  $S = 1$ , etiquetadas con  $P$ ) y (b) una partícula (configuraciones con  $s = S - 1/2 = 1/2$ , etiquetadas con  $Q$ ).  $w_P$  y  $w_Q$  son el número de configuraciones equivalentes en cada conjunto.

Los conjuntos de configuraciones no equivalentes conducen a un número reducido de fluctuaciones no equivalentes (NEF) de entre todas las posibles. Mostramos las tres posibles NEF de nuestro ejemplo en la tabla 3.2. La simetría del orbital involucrado en la fluctuación,  $D(P, Q)$ , se muestra en la misma tabla.  $w_{PQ}$  indica el número de posibles transiciones equivalentes de este tipo para el orbital activo. Para ejemplificar, en la fluctuación entre  $P = E1A1$  y  $Q = E1$ , numerada con 2 en la tabla 3.2, para el orbital activo con simetría  $D = A1$  ( $p_z$ ) hay dos posibilidades para el orbital  $E1$  ocupado ( $p_x$  o  $p_y$ ). Entonces,  $w_{PQ} = 2$  en este caso.

Fluctuación	1	2	3
$P$	$E1E1$	$E1A1$	$E1A1$
$Q$	$E1$	$E1$	$A1$
$D(P, Q)$	$E1$	$A1$	$E1$
$w_{PQ}$	1	2	1

**Tabla 3.2:** Fluctuaciones no equivalentes entre los dos conjuntos de configuraciones con dos partículas ( $P$ ) y los dos con una partícula ( $Q$ ) de la capa  $p$  dividida en los dos grupos de simetría. La simetría del orbital activo involucrado en la transición está indicada por  $D(P, Q)$  y el número de transiciones equivalentes para el orbital activo por  $w_{PQ}$ .

El número de NEF conduce al mismo número de  $G_{pq}$  no equivalentes, que se identificarán con  $G_{PQ}$ . En el ejemplo, estas funciones de Green no equivalentes corresponden a las fluctuaciones de la tabla 3.2. La misma notación se usa con el resto de los términos involucrados en la solución de las funciones de Green,  $\Sigma_{PQ}$ ,  $O_{PQ}$ ,  $\Xi_{PQ}$ , y así sucesivamente. De la misma manera, los niveles de energía  $\epsilon_{d_i}$  y las autoenergías  $\Sigma_{d_i}^{[0/</>]}$  dependen únicamente del grupo de simetría al que el orbital  $d_i$  pertenece, por lo tanto indicamos las posibilidades con  $\epsilon_D$  y  $\Sigma_D^{[0/</>]}$ .

Con esta notación, las sumas sobre  $q' \in p$  pueden ser reemplazadas con  $\sum_{q' \in p} \rightarrow \sum_{Q' \in P} w_{Q'}/w_{PQ'}$ , mientras que  $\sum_{p' \ni q} \rightarrow \sum_{P' \ni Q} w_{P'}/w_{P'Q}$ . Luego, el cálculo de las autoenergías en la ec. (3.69d) resulta

$$(\Sigma)_{PQ} = g_1 \sum_{Q' \in P} \frac{w_{Q'}}{w_{PQ'}} \Sigma_{D(P, Q')}^> (\omega - \Delta \epsilon_{D(P, Q')}^{D(P, Q)}) + g_S \sum_{P' \ni Q} \frac{w_{P'}}{w_{P'Q}} \Sigma_{D(P', Q)}^< (\omega - \Delta \epsilon_{D(P', Q)}^{D(P, Q)}). \quad (3.103)$$

Se obtiene una expresión similar para  $(\mathbf{X})_{PQ}$  en la ec. (3.69e).

De manera similar, las funciones de Green orbitales definidas por la ec. (3.63) dependen solo de  $D$

y se pueden expresar en términos de las  $G_{PQ}$  no equivalentes y sus pesos  $w_{PQ}$ :

$$G_{D\sigma} = \frac{\gamma_S}{2} \sum_{P,Q} \delta_{D,D(P,Q)} w_{PQ} G_{PQ}, \quad (3.104)$$

así como las correspondientes densidades espectrales

$$\rho_D(\omega) = \sum_{\sigma} \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{D\sigma}(\omega), \quad (3.105)$$

donde sumamos sobre el índice de espín  $\sigma$  por conveniencia.

La probabilidad de ocurrencia de cada conjunto de configuraciones equivalentes  $P$  y  $Q$  se obtiene de

$$\langle S \rangle_P = \sum_{M,p \in P} \langle |S, M \rangle_p \langle S, M |_p \rangle = \gamma_S w_P \langle S \rangle_{p \in P} \quad (3.106a)$$

$$\langle s \rangle_Q = \sum_{m,q \in Q} \langle |s, m \rangle_q \langle s, m |_q \rangle = \gamma_s w_Q \langle s \rangle_{q \in Q}, \quad (3.106b)$$

donde  $\langle S \rangle_{p \in P}$  indica la ocupación  $\langle S \rangle_p$  correspondiente a cualquier configuración  $p$  perteneciente al grupo  $P$ , ya que son iguales. Se usa una notación similar con  $\langle s \rangle_{q \in Q}$ .

### 3.4. Análisis de resonancias Kondo

En esta sección proporcionamos una estimación de posibles resonancias Kondo esperadas con nuestro modelo. El efecto Kondo convencional, en el que una impureza magnética con espín  $S = 1/2$  es apantallada por un único canal de conducción, no se aplica directamente a la descripción de sistemas reales cuando la impureza tiene múltiples orbitales [5, 6, 94]. Como discutimos brevemente en la sección 2.6, los orbitales de la impureza dan lugar a  $n_c$  canales de conducción de espín 1/2, que pueden apantallar al espín total de la impureza,  $S$ . Dependiendo de la relación entre los canales de conducción y el espín total, el espín puede estar completamente apantallado ( $n_c = 2S$ ), sobreapantallado ( $n_c > 2S$ ) o subapantallado ( $n_c < 2S$ ) [94, 95].

Para simplificar el análisis, asumimos que las autoenergías no diagonales son despreciables, de manera que en equilibrio el sistema se describe mediante las ecs. (3.68) y (3.69). Las funciones de Green para cada transición posible vienen dadas entonces por

$$G_{PQ} = \frac{O_{PQ} + X_{PQ}}{\omega - \epsilon_{D(P,Q)} - \Sigma_{PQ}}. \quad (3.107)$$

La autoenergía involucrada en la fluctuación entre las configuraciones  $P$  y  $Q$  viene dada por la ec. (3.103), y puede escribirse como sigue:

$$\begin{aligned} \Sigma_{PQ} = & \sum_{Q' \in P, P' \ni Q} \left( g_1 \delta_{PP'} \frac{w_{Q'}}{w_{PQ'}} \right) \Sigma_{D(P',Q')}^0(\omega - \Delta \epsilon_{D(P',Q')}^{D(P,Q)}) \\ & + \sum_{Q' \in P, P' \ni Q} \left( g_S \delta_{QQ'} \frac{w_{P'}}{w_{P'Q}} - g_1 \delta_{PP'} \frac{w_{Q'}}{w_{PQ'}} \right) \Sigma_{D(P',Q')}^<(\omega - \Delta \epsilon_{D(P',Q')}^{D(P,Q)}). \end{aligned} \quad (3.108)$$

La ec. (3.108) nos permite separar las contribuciones que dan lugar a autoenergías de Anderson ( $\Sigma^0$ ) de las que dan lugar a autoenergías menores ( $\Sigma^<$ ), que a su vez pueden originar estructuras Kondo asociadas con las divergencias logarítmicas en  $\omega \rightarrow 0$  eV. Luego, analizamos la siguiente contribución

a  $\Sigma_{PQ}$  con  $\Delta\epsilon_{D(P',Q')}^{D(P,Q)} = \epsilon_{D(P,Q)} - \epsilon_{D(P',Q')} = 0$  en el límite de  $\omega \rightarrow 0$  eV:

$$\Sigma_{PQ}^K = \sum_{Q' \in P, P' \ni Q} \delta_{\Delta\epsilon_{D(P',Q')}^{D(P,Q)}=0} \left( g_S \delta_{QQ'} \frac{w_{P'}}{w_{P'Q}} - g_1 \delta_{PP'} \frac{w_{Q'}}{w_{PQ'}} \right) \Sigma_{D(P',Q')}^<(\omega). \quad (3.109)$$

En la ec. (3.109), introducimos la delta de Kronecker  $\delta_{\Delta\epsilon_{D(P',Q')}^{D(P,Q)}=0}$  para limitar la suma a aquellas  $\Sigma^<$  con denominador  $\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}$ . Los términos restantes, dados por las autoenergías de Anderson  $\Sigma^0$  y las autoenergías menores con  $\Delta\epsilon \neq 0$  pueden introducir corrimientos del nivel de energía  $\epsilon_D$ , pero solo nos interesa el análisis de la divergencia logarítmica. Debemos notar que al desprestigiar los términos con  $\Delta\epsilon \neq 0$  estamos asumiendo que las separaciones entre niveles son mucho mayores que la escala de energía Kondo.

Asumimos una banda plana con  $\Gamma_{D(P',Q')} = \Gamma_{D(P',Q')}^0(\omega = 0)$  y aproximamos  $\Sigma^<$  (trabajando con huecos) por

$$\Sigma_{D(P',Q')}^<(\omega) \approx \frac{\Gamma_{D(P',Q')}}{\pi} \left( \ln \left| \frac{\omega}{\omega - W} \right| + i\pi\theta(\omega) \right), \quad (3.110)$$

donde  $W$  es el ancho de banda y consideramos el límite de  $T \rightarrow 0$  K. Luego, evaluamos la parte real del polo de la ec. (3.107) bajo las aproximaciones discutidas,

$$\omega - \epsilon_{D(P,Q)} - \text{Re}\Sigma_{PQ}^K = 0, \quad (3.111)$$

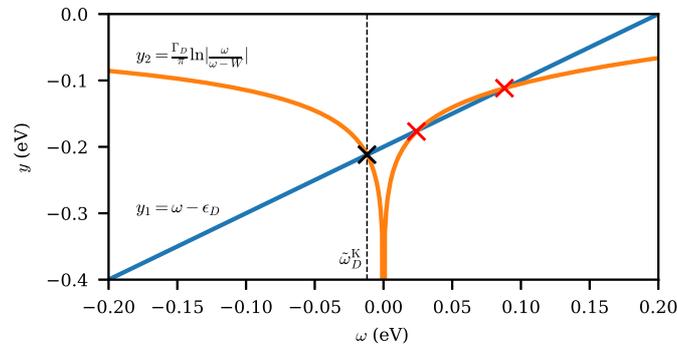
de manera que buscamos las soluciones a

$$\omega - \epsilon_{D(P,Q)} = \sum_{Q' \in P, P' \ni Q} \delta_{\Delta\epsilon_{D(P',Q')}^{D(P,Q)}=0} \left( g_S \delta_{QQ'} \frac{w_{P'}}{w_{P'Q}} - g_1 \delta_{PP'} \frac{w_{Q'}}{w_{PQ'}} \right) \frac{\Gamma_{D(P',Q')}}{\pi} \ln \left| \frac{\omega}{\omega - W} \right|. \quad (3.112)$$

Consideremos la situación típica de efecto Kondo con un espín 1/2 apantallado por un único canal [6]. En este caso, la ec. (3.112) se reduce a

$$\omega - \epsilon_D = \frac{\Gamma_D}{\pi} \ln \left| \frac{\omega}{\omega - W} \right|. \quad (3.113)$$

La solución gráfica está dada en la fig. 3.1, donde consideramos  $W = 1$  eV,  $\Gamma_D = 0.15$  eV y  $\epsilon_D = 0.2$  eV. La solución  $\tilde{\omega}_D^K$  que verifica la ec. (3.113) da la posición de la resonancia Kondo, ubicada debajo de  $E_F$ .



**Figura 3.1:** Solución gráfica para encontrar la posición de la resonancia Kondo, considerando  $W = 1$  eV,  $\Gamma_D = 0.15$  eV y  $\epsilon_D = 0.2$  eV.

Volviendo a la ec. (3.112), buscamos la solución  $\tilde{\omega}_D^K$  para  $\omega \rightarrow 0$  eV. De esta manera, luego de

reemplazar  $g_S = 1 + \frac{1}{2S}$  y  $g_1 = 1$  (ec. (3.43)), obtenemos el valor absoluto de la posición en energía de la resonancia tipo Kondo que aparece para  $|\epsilon_D/\Gamma_D| > 1$ :

$$\omega_{D(P,Q),Q}^{KS} = W \times \exp \left( - \frac{2S\pi\epsilon_{D(P,Q)}}{\sum_{Q' \in P, P' \ni Q} \delta_{\Delta\epsilon_{D(P',Q')}, 0} \left( (2S+1) \delta_{QQ'} \frac{w_{P'}}{w_{P'Q}} - 2S\delta_{PP'} \frac{w_{Q'}}{w_{P'Q'}} \right) \Gamma_{D(P',Q')}} \right). \quad (3.114)$$

La resonancia Kondo asociada a un orbital  $D$  dado depende de la transición  $PQ$ . Si trabajamos con partículas, el signo menos en el exponente está ausente.

Si todos los grupos son no degenerados,  $\Delta\epsilon_{D(P',Q')}^D = 0$  implica que  $D(P, Q) = D(P', Q')$ , de manera que la ec. (3.114) se reduce a

$$\omega_{D(P,Q),Q}^{KS} = W \times \exp \left( - \frac{2S\pi\epsilon_{D(P,Q)}}{\frac{1}{w_{PQ}} ((2S+1)w_P - 2Sw_Q) \Gamma_{D(P,Q)}} \right). \quad (3.115)$$

Luego, podemos identificar las posiciones de las resonancias Kondo  $\omega_{D(P,Q),Q}^{KS}$  para cada grupo. Las diferentes resonancias Kondo pueden llevar a un apantallamiento del espín de la impureza en varias etapas, cada una con una temperatura Kondo característica [102]. Para facilitar la comparación entre diferentes casos, identificaremos los coeficientes que multiplican a  $\pi\epsilon_D/\Gamma_D$  en el exponente de la ec. (3.115) con

$$\kappa = \frac{2S}{\frac{1}{w_{PQ}} ((2S+1)w_P - 2Sw_Q)}. \quad (3.116)$$

Para  $\kappa > 0$ , obtenemos la resonancia Kondo esperada con el nivel de energía por encima de la energía de Fermi, donde el máximo espín  $S$  define el estado fundamental del sistema [120]. Sin embargo, un  $\kappa < 0$  es posible cuando  $w_P < w_Q$ . En este caso, puede aparecer una resonancia Kondo para niveles de energía por debajo del nivel de Fermi. Es importante señalar que este resultado corresponde a la aproximación utilizada para cerrar las EOMs de las funciones de Green, y puede ser modificado si empleamos un esquema de cierre diferente para las EOMs, como aplicar la aproximación de campo medio en funciones de Green de orden superior [129].

Analicemos el efecto de la degeneración dentro de un grupo. Si el grupo consiste en un único orbital,  $w_P = w_Q = w_{PQ} = 1$  para todo  $P$  y  $Q$  por lo que la ec. (3.115) da

$$\omega_{D(P,Q)}^{KS} = W \times \exp \left( - \frac{2S\pi\epsilon_{D(P,Q)}}{\Gamma_{D(P,Q)}} \right), \quad (3.117)$$

donde omitimos el índice  $Q$ . Este caso corresponde al resultado obtenido bajo nuestra aproximación de  $U$ -infinito para el Kondo con espín  $S$  y un canal ( $n_c = 1$ ), resuelto hasta un segundo orden en el término de acoplamiento átomo-superficie [130]. En el caso de  $S = 1/2$ , la solución corresponde al Kondo completamente apantallado que ocurre para  $2S = n_c$ . Un espín  $S > 1/2$  conduce a  $2S > n_c$ , y tenemos un Kondo subapantallado. En la representación de huecos el nivel de energía  $\epsilon_D$  debe ser positivo para obtener una resonancia Kondo cerca del nivel de Fermi, y lo inverso se cumple cuando se trabaja con electrones. La disminución exponencial de  $\omega^K$  con el espín total  $S$  en la ec. (3.117) ha sido encontrada de manera teórica y experimental [131–133]. Esta reducción de la escala de energía Kondo con el espín es impulsada por el acoplamiento por regla de Hund, que determina el correspondiente espacio de configuraciones bajo nuestro enfoque del Hamiltoniano iónico. El límite de acoplamiento por regla de Hund fuerte del Hamiltoniano iónico fue utilizado en otros enfoques, conduciendo generalmente a una descripción correcta de los sistemas analizados [98, 100–102, 120, 134]. Sin embargo,

el exponente correcto encontrado es la mitad del de la ec. (3.117), es decir, la expresión exacta para  $\omega^K$  es proporcional a  $\exp\left(-\frac{S\pi\epsilon_D}{\Gamma_D}\right)$ . Claramente, el factor  $\kappa$  introducido en la ec. (3.116) corresponde a  $\kappa = 2S$  en el presente caso con  $n_c = 1$ . Luego,  $\kappa = 1$  es la condición completamente apantallada para  $S = 1/2$  y  $\kappa > 1$  corresponde a la condición subapantallada para  $S > 1/2$ .

Consideremos ahora el efecto de tener orbitales degenerados en un grupo. Con ese objetivo, tomemos nuestro ejemplo de la capa  $p$ , introducido en la sección 3.1.1, en el que los orbitales se dividen en dos grupos,  $E1$  con  $p_x$  y  $p_y$ , y  $A1$  con  $p_z$ . Luego, evaluamos la ec. (3.115) con los coeficientes de las tablas 3.1 y 3.2. Para  $A1$  la única fluctuación posible es entre  $P = E1A1$  y  $Q = E1$ , y obtenemos el mismo resultado que en la ec. (3.117),

$$\omega_{A1}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{A1}}{\Gamma_{A1}}\right). \quad (3.118)$$

En el caso con  $S = 1$  de nuestro ejemplo, la solución corresponde a un modelo Kondo subapantallado. Por otro lado, para las dos posibles fluctuaciones de los orbitales del grupo  $E1$  obtenemos

$$\omega_{E1,Q=E1}^{KS} = W \times \exp\left(+\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{(2S-1)\Gamma_{E1}}\right) \quad (3.119a)$$

para la transición entre  $E1E1$  y  $E1$ , y

$$\omega_{E1,Q=A1}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{2(S+1)\Gamma_{E1}}\right) \quad (3.119b)$$

para la transición entre  $E1A1$  y  $A1$ . Luego, una resonancia Kondo relacionada con la fluctuación entre  $E1E1$  y  $E1$  requiere que el nivel de energía esté por debajo del nivel de Fermi (ec. (3.119a)), mientras que se requiere la condición opuesta para obtener una resonancia Kondo en la fluctuación entre  $E1A1$  y  $A1$  (ec. (3.119b)). En el caso con  $S = 1$  correspondiente a nuestro ejemplo original de la capa  $p$ , la situación de la ec. (3.119a) corresponde a dos canales degenerados  $n_c = 2$  que apantallan completamente el espín de la impureza. En esta condición, la ec. (3.116) da  $|\kappa| = 2$ , de manera que la relación entre las escalas de energía Kondo de los modelos completamente apantallados con  $S = 1/2$  ( $\omega_{E1}^{KS=1/2}$ ) y con  $S = 1$  ( $\omega_{E1,Q=E1}^{KS=1}$ ) es  $\omega_{E1,Q=E1}^{KS=1} \sim \left(\omega_{E1}^{KS=1/2}\right)^2$ . Esta relación también fue encontrada en trabajos previos utilizando los métodos de NRG y NCA [98].

Aunque derivamos las ecs. (3.119a–b) considerando un espín  $S = 1$  para obtener los coeficientes  $w_P$ ,  $w_Q$  y  $w_{PQ}$ , es directo verificar que estas expresiones son válidas aún si hay orbitales ocupados en otros grupos no degenerados, de manera que  $S > 1$ . Luego, las ecs. (3.119a–b) para dos canales de conducción degenerados son válidas para  $S \geq 1$ . Cuando  $S > 1$ , la ec. (3.119a) corresponde a dos canales que subapantallan la impureza. La situación descrita por la ec. (3.119b) requiere que el nivel de energía esté por encima de  $E_F$ . Debemos notar que esta expresión sigue siendo válida si consideramos la capa  $p$  con un espín  $S = 1/2$ , en la que el orbital  $A1$  está vacío y evaluamos fluctuaciones entre cero y un huecos en los orbitales  $E1$ . Luego, la ec. (3.119b) se verifica en la situación  $S \geq 1/2$ .

Al considerar los grupos  $D$  y  $D'$  con niveles de energía originales degenerados (para los cuales  $\epsilon_{D'} = \epsilon_D$ ), debemos mantener la expresión completa de la ec. (3.114). Para este caso las expresiones son similares a las anteriores, aunque considerando los diferentes  $\Gamma_D$  involucrados. Continuando con nuestro ejemplo de una capa  $p$  con  $S = 1$ , consideremos el caso en el que el grupo  $E1$  se divide en  $E1$  y  $\tilde{E}1$ . Consideraremos que los niveles de energía originales permanecen degenerados ( $\epsilon_{E1} = \epsilon_{\tilde{E}1}$ ), pero los anchos de Anderson correspondientes,  $\Gamma_{E1}$  y  $\Gamma_{\tilde{E}1}$ , son diferentes. Luego,  $\delta_{\Delta\epsilon_{\tilde{E}1}0} = 1$  para las

transiciones que involucran  $E1$  y  $\tilde{E}1$  en la ec. (3.114), y para cada fluctuación obtenemos:

$$\omega_{E1, Q=\tilde{E}1}^{KS} = W \times \exp\left(+\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{2S\Gamma_{\tilde{E}1} - \Gamma_{E1}}\right) \quad (3.120a)$$

$$\omega_{E1, Q=A1}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{(2S+1)\Gamma_{\tilde{E}1} + \Gamma_{E1}}\right). \quad (3.120b)$$

Tomando  $\Gamma_{E1} = \Gamma_{\tilde{E}1}$  recuperamos las ecs. (3.119a–b).

Ahora, si consideramos los tres grupos degenerados pero con diferentes anchos de Anderson, la ec. (3.114) conduce a

$$\omega_{X, Q=Y}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_X}{\Gamma_X + (2S+1)\Gamma_Z - 2S\Gamma_Y}\right), \quad (3.121)$$

donde  $X$ ,  $Y$  y  $Z$  pueden reemplazarse con  $E1$ ,  $\tilde{E}1$  y  $A1$ . Para obtener las expresiones anteriores, solo necesitamos omitir los anchos de Anderson que no correspondan a una transición que involucre un orbital degenerado en el caso deseado. Finalmente, si tomamos los tres grupos degenerados y con el mismo ancho de Anderson, la ec. (3.121) da

$$\omega_D^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_D}{2\Gamma}\right). \quad (3.122)$$

Para resumir las situaciones discutidas anteriormente, en la tabla 3.3 presentamos los coeficientes  $\tilde{\kappa}$  para las posiciones de las resonancias Kondo dadas por

$$\omega_D^{KS} = W \times \exp(-\tilde{\kappa}\pi\epsilon_D). \quad (3.123)$$

Consideramos los tres orbitales  $p$  degenerados e identificamos cada uno con una letra  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Presentamos las posibles transiciones para las diferentes ocupaciones de la capa  $p$ : entre uno ( $p = x$ ) y cero ( $q = \emptyset$ ) huecos, entre dos ( $p = xy$ ) y un ( $q = y$ ) huecos, y entre tres ( $p = xyz$ ) y dos ( $q = yz$ ) huecos. Usamos la ec. (3.114) para obtener las expresiones para la posición de la resonancia Kondo en cada caso. Además, mostramos el coeficiente  $\tilde{\kappa}$  resultante cuando se consideran los tres anchos de Anderson iguales, y  $\tilde{\kappa}(S)$  evaluado con el espín total de la fila correspondiente.

$S$	$p$	$q$	$\tilde{\kappa}$	$\tilde{\kappa}$	$\tilde{\kappa}(S)$
1/2	$x$	$\emptyset$	$2S/(\Gamma_x + (2S+1)(\Gamma_y + \Gamma_z))$	$2S/((4S+3)\Gamma)$	$1/(5\Gamma)$
1	$xy$	$y$	$2S/(\Gamma_x + (2S+1)\Gamma_z - 2S\Gamma_y)$	$2S/(2\Gamma)$	$1/\Gamma$
3/2	$xyz$	$yz$	$2S/(\Gamma_x - 2S(\Gamma_y + \Gamma_z))$	$2S/((1-4S)\Gamma)$	$-3/(5\Gamma)$

**Tabla 3.3:** Coeficiente  $\tilde{\kappa}$  de la posición de la resonancia Kondo dada por la ec. (3.123) para las transiciones entre tres orbitales  $p$  degenerados ocupados por diferentes números de huecos.  $\tilde{\kappa}$  corresponde al resultado cuando los tres anchos de Anderson son iguales, mientras que  $\tilde{\kappa}(S)$  es el valor de  $\tilde{\kappa}$  para el  $S$  correspondiente de la primera columna.

Considerando conjuntos de orbitales con el mismo ancho de Anderson obtenemos las situaciones con degeneración dentro de un grupo. Además, despreciar la contribución de algunos orbitales dados en la expresión para  $\tilde{\kappa}$  en la tabla 3.3 (es decir, despreciar el  $\Gamma$  correspondiente a esos orbitales) es equivalente a imponer la condición de no degeneración de esos orbitales. Por ejemplo, al despreciar los orbitales  $y$  y  $z$  en la fila con  $S = 1$  de la tabla 3.3 recuperamos el resultado de la ec. (3.118) para el orbital único  $A1$ .

Podemos considerar que otros orbitales no degenerados dan lugar a espines totales mayores que los de la tabla 3.3, por lo que las fórmulas derivadas se pueden aplicar a situaciones con espines totales

iguales o mayores a los presentados en la tabla. Para ejemplificar, consideremos una capa de valencia  $d$ , que encontraremos en el análisis de átomos de Co en diferentes sustratos en los capítulos 4 a 6.

Como antes, consideramos los cinco orbitales  $d$  degenerados e identificamos cada uno con  $x, y, z, u$  y  $v$ . Las posibles transiciones son entre uno ( $p = x$ ) y cero ( $q = \emptyset$ ) huecos, entre dos ( $p = xy$ ) y un ( $q = y$ ) huecos, y así sucesivamente. Los coeficientes resultantes  $\tilde{\kappa}$  para la posición de la resonancia Kondo dada por la ec. (3.123) se presentan en la tabla 3.4, con el  $\tilde{\kappa}$  resultante cuando se consideran los cinco anchos de Anderson iguales, y  $\tilde{\kappa}(S)$  evaluado con el espín total de la fila correspondiente.

$S$	$p$	$q$	$\tilde{\kappa}$	$\tilde{\kappa}$	$\tilde{\kappa}(S)$
1/2	$x$	$\emptyset$	$2S/(\Gamma_x + (2S + 1)(\Gamma_y + \Gamma_z + \Gamma_u + \Gamma_v))$	$2S/((8S + 5)\Gamma)$	$1/(9\Gamma)$
1	$xy$	$y$	$2S/(\Gamma_x + (2S + 1)(\Gamma_z + \Gamma_u + \Gamma_v) - 2S\Gamma_y)$	$2S/(4(S + 1)\Gamma)$	$1/(4\Gamma)$
3/2	$xyz$	$yz$	$2S/(\Gamma_x + (2S + 1)(\Gamma_u + \Gamma_v) - 2S(\Gamma_y + \Gamma_z))$	$2S/(3\Gamma)$	$1/\Gamma$
2	$xyzu$	$yzu$	$2S/(\Gamma_x + (2S + 1)\Gamma_v - 2S(\Gamma_y + \Gamma_z + \Gamma_u))$	$2S/(2(1 - 2S)\Gamma)$	$-2/(3\Gamma)$
5/2	$xyzuv$	$yzuv$	$2S/(\Gamma_x - 2S(\Gamma_y + \Gamma_z + \Gamma_u + \Gamma_v))$	$2S/((1 - 8S)\Gamma)$	$-5/(19\Gamma)$

**Tabla 3.4:** Coeficiente  $\tilde{\kappa}$  de la posición de la resonancia Kondo dada por la ec. (3.123) para las transiciones entre cinco orbitales  $d$  degenerados ocupados por diferentes números de huecos.  $\tilde{\kappa}$  corresponde al resultado cuando los cinco anchos de Anderson son iguales, mientras que  $\tilde{\kappa}(S)$  es el valor de  $\tilde{\kappa}$  para el valor de  $S$  de la primera columna.

Como en la tabla 3.3, despreciando el  $\Gamma$  de algunos orbitales en la expresión para  $\tilde{\kappa}$  en la tabla 3.4 obtenemos el resultado correspondiente a imponer la condición de no degeneración de esos orbitales en la ec. (3.114). Por ejemplo, al despreciar los orbitales  $u$  y  $v$  en la fila con  $S = 1$  de la tabla 3.4 recuperamos el resultado de la tabla 3.3 para la capa  $p$ .

Las siguientes conclusiones surgen de tablas 3.3 y 3.4: en el caso de que todos los orbitales en una capa determinada sean degenerados, nuestro modelo predice resonancias Kondo cuando el nivel de energía está por encima del nivel de Fermi y por lo tanto el estado fundamental se define principalmente por las configuraciones de mayor espín  $S$ , para un llenado con huecos igual o inferior a  $(l + 1)$ , siendo  $l$  el número cuántico de momento angular. Para un llenado por encima de  $(l + 1)$ , la resonancia Kondo es posible cuando las configuraciones de menor espín son dominantes en el estado fundamental (nivel de energía por debajo de la energía de Fermi). Enfatizamos que estas conclusiones son inherentes al modelo de Anderson multiorbital resuelto dentro de un segundo orden estricto en el acoplamiento átomo-banda.



## Capítulo 4

# Co adsorbido sobre grafeno

*“The most merciful thing in the world, I think, is the inability of the human mind to correlate all its contents. We live on a placid island of ignorance in the midst of black seas of infinity, and it was not meant that we should voyage far.”*

— H. P. Lovecraft - The Call of Cthulhu

En este capítulo analizamos la correlación electrónica en un átomo de Co adsorbido sobre grafeno utilizando el modelo derivado en el capítulo 3. Después de una introducción al sistema en la sección 4.1, presentamos los cálculos utilizando la teoría del funcional densidad realizados para obtener las posiciones de equilibrio del adsorbato y las ocupaciones orbitales en la sección 4.2. En base a estos resultados y teniendo en cuenta las reglas de Hund, en la sección 4.3 seleccionamos un espacio de configuraciones adecuado para proyectar el Hamiltoniano de Anderson y analizamos algunas consideraciones de simetría. El cálculo de los parámetros del Hamiltoniano, los niveles de energía de un electrón implicados en el proceso de transferencia de carga y los términos de acoplamiento átomo-superficie que conducen a las funciones de hibridación, se presentan y analizan en la sección 4.4. Las ocupaciones orbitales y las densidades espectrales a varias temperaturas y posiciones de los niveles de energía y el efecto de restringir el espacio de configuraciones seleccionado se discuten en la sección 4.4. En la sección 4.6, empleamos el formalismo de Keldysh para calcular los espectros de conductancia diferencial para diferentes valores de potencial de polarización y niveles de energía. Los resultados para las situaciones de equilibrio y fuera del equilibrio se discuten en el marco de análisis teóricos anteriores y datos experimentales disponibles. Las conclusiones se presentan en la sección 4.7.

### 4.1. Introducción

Existen diversos trabajos teóricos [39, 41, 42, 115, 116, 135–137] y experimentales [38, 62] que tratan el sistema de Co en grafeno. La estructura electrónica particular del grafeno y la capa de valencia  $d$  multiorbital del Co hacen que el sistema sea interesante y desafiante de modelar. Además, experimentos de microscopía de efecto túnel (STM) [38] revelaron algunas estructuras no identificadas en los espectros de conductancia del Co sobre grafeno, que han sido objeto de diferentes interpretaciones [38, 41, 42, 116].

Con respecto a los estudios teóricos, cálculos utilizando teoría del funcional densidad (DFT) con aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) o densidad local (LDA) revelan que la posición más estable del Co en grafeno es *on hollow*, a  $\approx 1.5$  Å [39–41, 115, 116, 138–140]. Cuando se usa el método de GGA+U [141], los resultados son sensibles a variaciones del valor de  $U$ . Usando  $U = 4$  eV, la

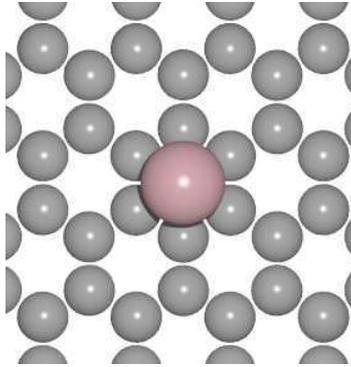
posición más estable es *on top* a  $\approx 1.8$  Å [39, 40, 115, 116]. Se encuentran más posibilidades mediante el uso de diferentes funcionales [41, 42].

La configuración electrónica calculada del Co también varía en la literatura. Se encontró una configuración  $3d^9 4s^0$  con espín total  $S = 1/2$  [40, 115],  $3d^8 4s^1$  con  $S = 3/2$  [39, 40, 115] y también se ha propuesto una hibridación dinámica del Co con el grafeno que produce una ocupación intermedia de 7.5 en la capa  $d$  [41]. Por otro lado, un cálculo de clúster basado en la función de onda [135] predice una configuración  $3d^9 4s^0$  cuando el Co está a 1.6 Å y una  $3d^7 4s^2$  a 3.1 Å. Enfoques estocásticos [136, 137] sugirieron también estas configuraciones y distancias, con el agregado de una configuración intermedia  $3d^8 4s^1$  a  $\approx 1.8$  Å.

También se estudió el sistema de Co sobre grafeno con modelos de correlación, mediante el modelo de la impureza de Anderson utilizando GGA+OCA [41], QMC y ED [39], así como con una aproximación *tight-binding* y un enfoque de renormalización [115]. En este capítulo contribuimos a estos análisis haciendo uso de la solución al Hamiltoniano iónico multiorbital presentada en el capítulo 3.

## 4.2. Cálculo DFT: geometría de equilibrio y ocupación orbital

Comenzamos nuestro estudio con cálculos DFT estándar del sistema, como es habitual en diferentes enfoques dirigidos a mejorar el tratamiento de los efectos de correlación electrónica [30, 39, 41, 115, 142, 143]. Los resultados de DFT nos permiten inferir las configuraciones electrónicas del átomo de Co adsorbido, que definirán el Hamiltoniano iónico. Como se indicó anteriormente, usamos el código SeqQuest para los cálculos DFT del sistema. Calculamos el sistema Co sobre grafeno para obtener la geometría de equilibrio, la ocupación orbital y la densidad de estados local (LDOS) del átomo de Co. Para este cálculo usamos una supercelda de grafeno de  $6 \times 6$ , con una separación de 15 Å de vacío para asegurar el desacople en la dirección normal a la superficie. Usamos el funcional PBE [144, 145], una malla de  $28 \times 28$  puntos  $\mathbf{k}$  y dejamos relajar el sistema con un criterio de convergencia para las fuerzas de 0.01 eV/Å. Realizamos cálculos con y sin polarización de espín. Encontramos que la configuración más favorable del Co es *on hollow*, con una distancia de adsorción al grafeno de 1.52 Å, en correspondencia con resultados anteriores [39–41, 115, 116, 138–140]. En la fig. 4.1 presentamos un esquema de la geometría del sistema.



**Figura 4.1:** Co adsorbido en grafeno.

La simetría  $C_6$  del sistema divide los cinco orbitales  $d$  del átomo de Co en los grupos  $E1$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ),  $E2$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) y  $A1$  ( $d_{z^2}$ ). En la tabla 4.1 presentamos las ocupaciones orbitales para cada grupo de simetría, junto con las ocupaciones de los orbitales  $s$  y  $p$ , tanto para los cálculos DFT no polarizados en espín (nsp) como polarizados en espín (sp).

Caso	$E1$	$E2$	$A1$	capa $d$	$s$	$p_{x/y}$	$p_z$	capa $s + p$
nsp	0.63	0.81	0.98	3.86	0.13	0.13	0.08	0.47
sp $\uparrow$	0.94	0.88	0.98	4.62	0.13	0.15	0.08	0.51
sp $\downarrow$	0.37	0.79	0.98	3.30	0.13	0.10	0.08	0.41

**Tabla 4.1:** Ocupaciones orbitales para los cálculos DFT no polarizados en espín (nsp) y polarizados en espín (sp) para el espín mayoritario ( $\uparrow$ ) y minoritario ( $\downarrow$ ). Se presenta la ocupación total en las capas de valencia.

Las ocupaciones  $s$  y  $p$  son bajas, de  $\approx 0.1$ . Además, estos orbitales están fuertemente hibridados con los estados del C y tienen una LDOS despreciable alrededor del nivel de Fermi. Por otro lado, estos orbitales no contribuyen al espín total del átomo de Co adsorbido debido a su carácter prácticamente no magnético. Luego, no se espera que estos orbitales participen en los procesos de fluctuación de carga o espín.

La ocupación total dada por el cálculo no polarizado en espín, 7.72, sugiere una fluctuación de carga entre 7 y 8 electrones. Cuando analizamos las ocupaciones por grupo, vemos que  $A1$  está completamente ocupado (ocupación 1.96), mientras que  $E1$  (2.52) fluctúa entre 2 y 3 electrones y  $E2$  (3.24) entre 3 y 4. Los resultados del cálculo con polarización de espín conducen formalmente a las mismas conclusiones.

## 4.3. Modelo y método de resolución

### 4.3.1. Espacio de configuraciones atómicas

Basados en los resultados de DFT presentados en la sección 4.2, proponemos una fluctuación de carga entre 7 y 8 electrones en la capa  $d$ . Dado que la capa  $d$  está por encima de semillena, trabajaremos con huecos y, por lo tanto, con fluctuaciones entre 3 y 2 huecos. De acuerdo a las reglas de Hund, los valores de espín total  $S = 3/2$  y  $S = 1$  definen las configuraciones de menor energía involucradas en esta fluctuación. Los estados  $|S, M\rangle$  ( $M$  es la proyección de espín) se escriben en términos de las configuraciones atómicas  $|d_{xz}(E1) d_{yz}(E1), d_{x^2-y^2}(E2) d_{xy}(E2), d_{z^2}(A1)\rangle$ .

Usando la notación introducida en la sección 3.1.1, los estados  $|S, M\rangle_p$  se etiquetan con índices  $p = d_a d_b d_c$ , mientras que los estados  $|s = S - 1/2, m\rangle_q$  con índices  $q = d_a d_b$ , para identificar los orbitales ocupados con huecos. Por ejemplo, el estado  $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle_{d_{xz}d_{yz}d_{z^2}} = |\uparrow\uparrow, 00, \uparrow\rangle$  fluctúa al  $|1, 1\rangle_{d_{xz}d_{yz}} = |\uparrow\uparrow, 00, 0\rangle$  cuando el hueco en el orbital  $d_{z^2}$  ( $A1$ ) es transferido al sustrato. Como se presentó anteriormente, usamos la notación  $d(p, q)$  para indicar el orbital activo en la transición entre las configuraciones etiquetadas con  $p$  y  $q$ . En el ejemplo anterior,  $d(d_{xz}d_{yz}d_{z^2}, d_{xz}d_{yz}) = d_{z^2}$ .

Diez configuraciones electrónicas resultan para  $S = 3/2$  y  $M = 3/2$  de las diferentes posibilidades de llenar los cinco orbitales  $d$  con tres huecos con espín  $\uparrow$ . De manera similar, diez configuraciones con  $s = 1$  y  $m = 1$  se construyen llenando los cinco orbitales  $d$  con dos huecos con espín  $\uparrow$ . Las otras configuraciones se obtienen aplicando el operador  $\hat{S}^-$  a aquellas con valor máximo de proyección de espín total. En ausencia de un campo magnético externo y despreciando la interacción espín-órbita, los estados  $|S, M\rangle$  son degenerados en  $M$ .

### 4.3.2. Modelo

Usamos la expresión para el Hamiltoniano de Anderson en su forma iónica (ec. (3.3)) y consideramos el espacio de configuraciones atómicas con 3 y 2 huecos introducido en la sección 4.3.1. Luego, usamos las expresiones derivadas en el capítulo 3 para las situaciones de equilibrio (sección 3.2.1) y

fuera del equilibrio en estado estacionario (sección 3.2.3). Asumimos degeneración en la proyección de espín total  $M$  en nuestros cálculos.

Verificamos que las autoenergías no diagonales son despreciables, es decir, los anchos de Anderson (ec. (2.105)) que involucran acoplamientos con dos orbitales diferentes son despreciables:  $\Gamma_{d_i d_j}^0 \approx 0$  eV para  $d_i \neq d_j$ . Luego, solo requerimos las funciones de Green diagonales  $G_{pq}$ , y usamos la expresión diagonal de la ec. (3.68) para su cálculo autoconsistente en la situación de equilibrio. Del mismo modo, una forma diagonal de la ec. (3.102) se utiliza para los cálculos fuera del equilibrio.

Las probabilidades de ocurrencia de cada configuración en la situación de equilibrio vienen dadas por la ec. (3.20),

$$\langle \frac{3}{2} \rangle_p = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{<}(\omega) \text{Im} G_{pq}(\omega) \quad (4.1a)$$

$$\langle 1 \rangle_q = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{>}(\omega) \text{Im} G_{pq}(\omega). \quad (4.1b)$$

A partir de las funciones  $G_{pq}$  construimos la función Green de la ec. (3.26),

$$G_{d_i \sigma} = 2 \sum_{p,q} \delta_{d_i, d(p,q)} G_{pq}, \quad (4.2)$$

a partir de la cual se define la densidad espectral (ec. (3.65)). La ocupación total de huecos del orbital  $d_i$ , que incluye la contribución de las configuraciones con  $S = 3/2$  y  $s = 1$  (ec. (3.67)), está dada por

$$o_{d_i} = 4 \sum_{p \ni d_i} \langle \frac{3}{2} \rangle_p + 3 \sum_{q \ni d_i} \langle 1 \rangle_q. \quad (4.3)$$

### 4.3.3. Consideraciones de simetría

Como se discutió en la sección 3.3, las configuraciones atómicas pueden clasificarse según el grupo de simetría de los orbitales ocupados ( $E1$ ,  $E2$  y  $A1$ ). Por ejemplo, las configuraciones  $p = d_{xz}d_{xy}d_{z^2}$  y  $p = d_{yz}d_{xy}d_{z^2}$  tienen orbitales ocupados con la misma simetría, a saber,  $E1$  ( $d_{xz}/d_{yz}$ ),  $E2$  ( $d_{xy}$ ) y  $A1$  ( $d_{z^2}$ ). Luego, tenemos cinco posibilidades no equivalentes para  $S = 3/2$  (etiquetadas con  $P$ ) y cinco para  $S = 1$  (etiquetadas con  $Q$ ), con  $w_P$  ( $w_Q$ ) configuraciones equivalentes. Las posibilidades se muestran en la tabla 4.2.

$P$	$w_P$	$Q$	$w_Q$
$E1E1E2$	2	$E1E1$	1
$E1E2E2$	2	$E1E2$	4
$E1E1A1$	1	$E2E2$	1
$E1E2A1$	4	$E1A1$	2
$E2E2A1$	1	$E2A1$	2
(a) $S = 3/2$		(b) $s = 1$	

**Tabla 4.2:** Las cinco posibilidades no equivalentes para (a)  $S = 3/2$  ( $P$ ) y (b)  $s = 1$  ( $Q$ ), de acomodar los huecos correspondientes en los tres grupos de simetría:  $E1$ ,  $E2$  y  $A1$ .  $w_P$  ( $w_Q$ ) es el número de configuraciones equivalentes en cada conjunto.

Los cinco tipos de configuraciones para cada valor de espín total  $S$  conducen a las 11 fluctuaciones no equivalentes (NEF) mostradas en la tabla 4.3. Como antes,  $D(P, Q)$  indica la simetría del orbital involucrado en la fluctuación y  $w_{PQ}$  el número de transiciones equivalentes para el orbital activo. Las 11 NEF conducen a 11 funciones  $G_{pq}$  no equivalentes, identificadas con  $G_{PQ}$ , que corresponden a las fluctuaciones de la tabla 4.3 (ver sección 3.3).

Fluctuación	1	2	3	4	5	6
$P$	$E1E1E2$	$E1E1E2$	$E1E2E2$	$E1E2E2$	$A1E1E1$	$A1E1E1$
$Q$	$E1E1$	$E1E2$	$E1E2$	$E2E2$	$E1E1$	$A1E1$
$D(P, Q)$	$E2$	$E1$	$E2$	$E1$	$A1$	$E1$
$w_{PQ}$	1	2	2	1	1	1
Fluctuación	7	8	9	10	11	
$P$	$A1E1E2$	$A1E1E2$	$A1E1E2$	$A1E2E2$	$A1E2E2$	
$Q$	$A1E1$	$E1E2$	$A1E2$	$A1E2$	$E2E2$	
$D(P, Q)$	$E2$	$A1$	$E1$	$E2$	$A1$	
$w_{PQ}$	2	4	2	1	1	

**Tabla 4.3:** Fluctuaciones no equivalentes entre los cinco conjuntos de configuraciones con tres huecos ( $P$ ) y los cinco con dos huecos ( $Q$ ) de los orbitales del Co divididos en los tres grupos de simetría. La simetría del orbital activo involucrado en la transición está indicada por  $D(P, Q)$  y el número de transiciones equivalentes para el orbital activo por  $w_{PQ}$ .

Como se discute en la sección 3.3, las funciones de Green de la ec. (4.2) pueden expresarse en términos de las  $G_{PQ}$  no equivalentes y sus pesos  $w_{PQ}$  (ec. (3.104)):

$$G_{D\sigma} = 2 \sum_{P,Q} \delta_{D,D(P,Q)} w_{PQ} G_{PQ}, \quad (4.4)$$

de donde obtenemos las densidades espectrales

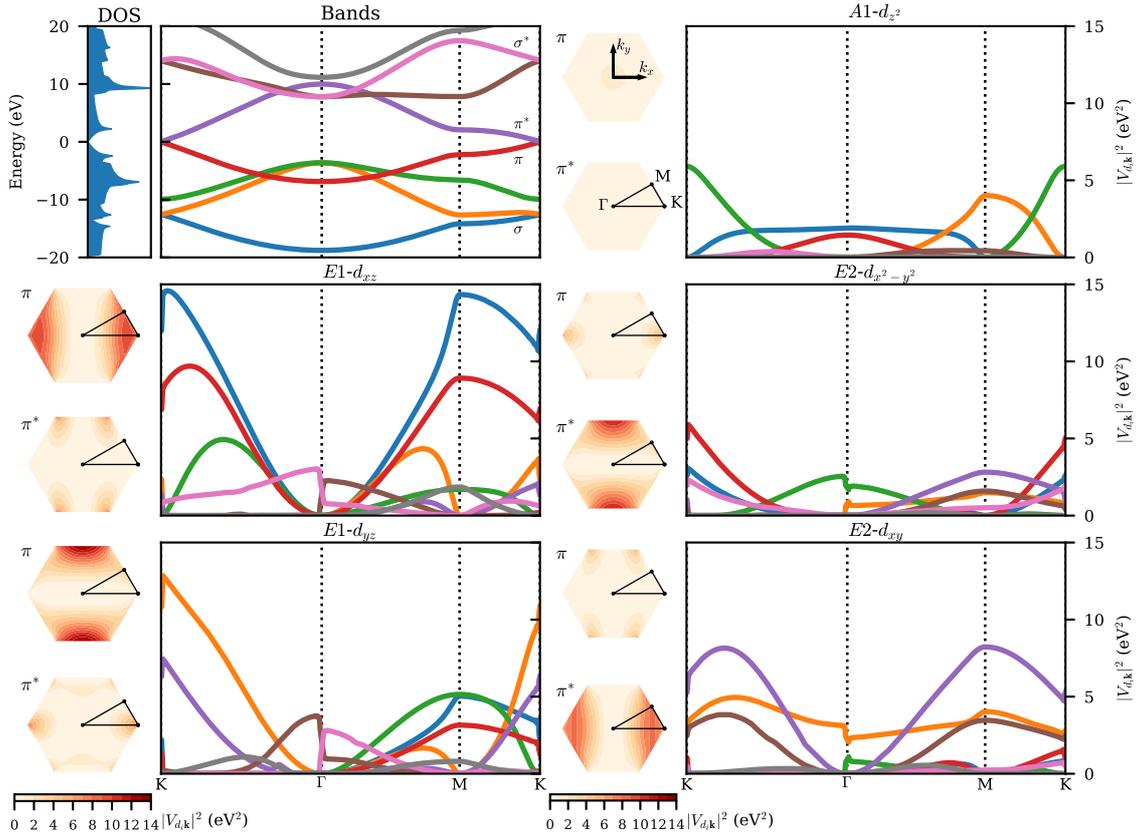
$$\rho_D(\omega) = \sum_{\sigma} \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{D\sigma}(\omega). \quad (4.5)$$

## 4.4. Parámetros del Hamiltoniano

### 4.4.1. Términos de acoplamiento átomo-banda

La descripción del cálculo de los términos de acoplamiento átomo-banda se presentó en la sección 2.9.2. Como se discutió anteriormente, usamos el modelo de enlace de a pares para escribir  $V_{\mathbf{k}d_i}$  en términos de la matriz densidad de la superficie sin la impureza y los acoplamientos diméricos entre la impureza y cada átomo de la superficie. De esta manera, utilizamos una celda primitiva de grafeno para calcular la matriz densidad, lo que nos permite realizar un seguimiento de las bandas de la superficie a las que se acopla cada orbital del Co (ver sección 2.9.2). Observamos que el acoplamiento del átomo de Co con la lámina de grafeno queda prácticamente definido por los seis átomos de C del hexágono debajo del átomo de Co.

En la fig. 4.2 mostramos los términos  $|V_{n\mathbf{k}d_i}|^2$  calculados usando la ec. (2.104) para cada orbital  $d_i$  del Co, en correspondencia con las bandas de grafeno y para la distancia de equilibrio del átomo de Co adsorbido en la posición *hollow*. Los gráficos de contorno muestran los  $|V_{n\mathbf{k}d_i}|^2$  correspondientes a las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  en la primera zona de Brillouin (FBZ). Se hace evidente el pequeño acoplamiento del grupo  $A1$  con estas bandas del grafeno, que es más grande para las bandas ubicadas a menores energías. La antisimetría entre los grupos  $E1$  y  $E2$  es notable [41, 115]: mientras que el grupo  $E1$  se acopla fuertemente con la banda  $\pi$  y casi nada con la  $\pi^*$ , el comportamiento de los orbitales del grupo  $E2$  es precisamente el inverso, con magnitudes similares. Notar que, a pesar de la simetría compartida por los orbitales en el grupo  $E1$  ( $E2$ ), cada orbital se acopla con diferentes regiones de la FBZ. En particular, cada orbital del grupo  $E1$  ( $E2$ ) presenta un fuerte acoplamiento con la banda  $\pi$  ( $\pi^*$ ) en diferentes puntos  $M$ , donde están situadas las singularidades de van Hove.



**Figura 4.2:** DOS y estructura de banda del grafeno puro (arriba a la izquierda) y módulo cuadrado de los acoplamientos átomo-banda  $|V_{nk d_i}|^2$  para los cinco orbitales  $d$  del Co a la distancia de equilibrio en la posición *hollow*. Los colores muestran la correspondencia entre las bandas  $n$  del grafeno y los  $|V_{nk d_i}|^2$ . Los gráficos de contorno muestran los  $|V_{nk d_i}|^2$  para cada orbital para las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ . El camino en  $\mathbf{k}$  seguido en las gráficas (K $\Gamma$ MK) se indica en los gráficos de contorno.

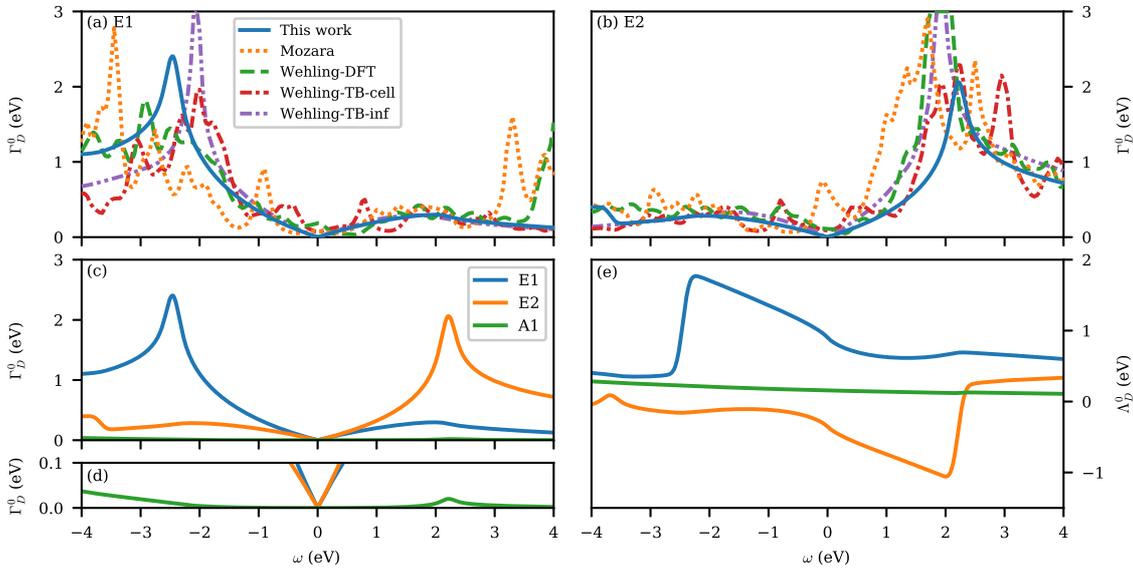
Los saltos en el punto  $K$  para las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  no son artefactos numéricos, y aparecen también en el cálculo analítico *tight-binding* del grafeno (ver fig. 2.10 en el capítulo 2). Los mismos tipos de saltos se observan en algunas bandas  $\sigma$  y también corresponden a una acumulación de curvas de nivel.

Usando la ec. (3.47) obtenemos las autoenergías no interactuantes  $\Sigma_D^0$ . Como resaltamos en la sección 4.3.2, verificamos que las autoenergías que involucran acoplamientos con diferentes orbitales (por ejemplo,  $V_{nk d_{xz}}$  y  $V_{nk d_{yz}}$ ) son despreciables ( $\lesssim 10^{-5} - 10^{-6}$  eV). La fig. 4.3 muestra las partes real ( $\Lambda_D^0$ ) e imaginaria ( $\Gamma_D^0$ ) de  $\Sigma_D^0$  para cada grupo de simetría. En los paneles (a) y (b) comparamos el ancho de Anderson  $\Gamma_D^0$  obtenido con resultados de trabajos anteriores [39, 115] para el mismo sistema. Se observa un acuerdo general. Sin embargo, notamos que nuestro cálculo conduce a un  $\Gamma_D^0$  suave, como el obtenido en la ref. [115] usando una aproximación *tight-binding*. El comportamiento más ruidoso de los otros cálculos es atribuido a efectos de supercelda [115], que están ausentes en nuestro enfoque. El acoplamiento preferencial del grupo  $E1$  ( $E2$ ) con la banda  $\pi$  ( $\pi^*$ ) se manifiesta a través de una asimetría en el  $\Gamma_D^0$  de cada grupo: el acoplamiento es más fuerte para  $\omega < 0$  eV ( $\omega > 0$  eV), con picos relacionados con las singularidades de van Hove en los puntos M de la primera zona de Brillouin [115].

Para la distancia de equilibrio calculada, tanto  $\Gamma_{E1}^0$  como  $\Gamma_{E2}^0$  tienen la misma pendiente cuando  $\omega \rightarrow 0$  eV. Además, ambos  $\Gamma_D^0$  son prácticamente imágenes especulares alrededor de  $\omega = 0$  eV, es decir  $\Gamma_{E1}^0(\omega) \approx \Gamma_{E2}^0(-\omega)$ . Esto se debe a los valores similares de los acoplamientos  $V_{\alpha s d_i}$  en la ec. (2.104) para los orbitales  $E1$  y  $E2$  a la distancia de equilibrio de 1.52 Å. Cuando se aumenta la distancia Co-

grafeno, la altura relativa del pico de  $E1$  con respecto al de  $E2$  aumenta, ya que el acoplamiento es más favorable para esta simetría (los orbitales  $E1$  están ubicados fuera del plano  $xy$ ). Lo contrario ocurre si la distancia átomo-superficie es menor que  $1.52 \text{ \AA}$ : en este caso, el acoplamiento de los orbitales  $E2$ , ubicados en el plano  $xy$ , se vuelve más favorable y el pico en  $\Gamma_{E2}^0$  crece con respecto al de  $\Gamma_{E1}^0$ . Aunque cada orbital de ambos grupos,  $E1$  y  $E2$ , se acopla de manera diferente con la banda respectiva (ver fig. 4.2), el  $\Gamma_D^0$  resultante depende solo del grupo de simetría. Sin embargo, los diferentes acoplamientos subyacentes  $V_{n\mathbf{k}d_i}$  aún podrían ser analizados en sistemas con estas peculiaridades mediante, por ejemplo, espectroscopía de dispersión de iones dependiente del ángulo azimutal [146].

La parte real de la autoenergía no interactuante  $\Lambda_D^0$  (fig. 4.3(e)) introduce un corrimiento del nivel  $\epsilon_{E1}$  hacia mayores energías, del  $\epsilon_{E2}$  hacia menores energías y prácticamente no tiene efecto en el  $\epsilon_{A1}$ . Este efecto se analiza con más detalle en la siguiente sección.



**Figura 4.3:** Nuestro  $\Gamma_D^0$  calculado comparado con los de resultados de Mozara *et al.* [39] y Wehling *et al.* [115] para los grupos (a)  $E1$  y (b)  $E2$ . (c) Presenta comparativamente nuestro  $\Gamma_D^0$  calculado para los tres grupos de simetría, (d) es un zoom alrededor de  $\omega = 0$  eV y (e) corresponde a la parte real de la autoenergía no interactuante,  $\Lambda_D^0$ .

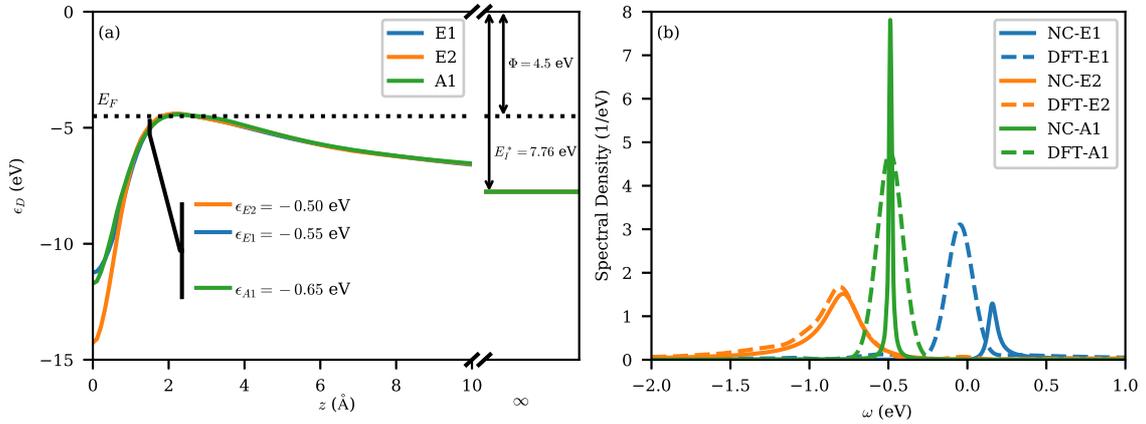
#### 4.4.2. Niveles de energía

Como se describe en la sección 2.9.3, los niveles de energía de un electrón se calculan como la diferencia entre las energías totales de las configuraciones atómicas involucradas,  $\epsilon_{d(p,q)} = E_{S,p} - E_{s,q}$ . En el cálculo de las energías totales, tenemos en cuenta el electrón que se transfiere del átomo de Co a la superficie del grafeno en la configuración de equilibrio, distribuyéndolo entre los 72 átomos de C de la supercelda ( $\approx 0.014$  electrones por átomo de C). Las interacciones de largo alcance también se incluyen mediante el potencial imagen  $1/4z$  (en u.a.), que define la dependencia de los niveles de energía con la distancia normal a la superficie  $z$ , para distancias superiores a  $z_c = 4 \text{ \AA}$  [147, 148].

Lejos de la superficie, el estado fundamental del átomo de Co corresponde a la configuración electrónica  $3d^7 4s^2$ . En la posición de equilibrio, nuestros cálculos DFT sugieren que la configuración fluctúa entre  $3d^7$  y  $3d^8$ , con solo un electrón distribuido en los orbitales  $s$  y  $p$ . Para aproximar la situación cerca de la superficie referimos los niveles de energía a un valor asintótico calculado a partir de las energías medidas de las configuraciones excitadas neutra ( $3d^8 4s^1$ ) e iónica ( $3d^7 4s^1$ ),  $E_I^* = E(3d^8 4s^1) - E(3d^7 4s^1) = 7.76 \text{ eV}$  [149] (ver fig. 4.4).

Finalmente, los niveles de energía se miden con respecto al nivel de Fermi del grafeno ( $E_F$ ), tomando una función trabajo  $\Phi = 4.5$  eV [150, 151]. Los  $\epsilon_D$  resultantes para cada grupo de simetría en función de la distancia Co-grafeno se muestran en la fig. 4.4(a).

Claramente, una variación de la distancia de empalme del potencial imagen  $z_c$  o de la función trabajo del grafeno  $\Phi$  introduce cambios en el valor absoluto de los niveles de energía, aunque estas variaciones no afectan las separaciones entre niveles obtenidas en nuestro cálculo. Para verificar la confiabilidad de los valores de energía obtenidos, calculamos la densidad espectral local en el átomo de Co utilizando un modelo simplificado (NC), que no tiene en cuenta la correlación entre las configuraciones introducidas a través de la interacción con los estados de banda. Este resultado se obtiene manteniendo solo los términos con  $q' = q$  y  $p' = p$  en las ecs. (3.69d–e). La densidad espectral calculada utilizando este modelo se compara entonces con el resultado obtenido con el cálculo DFT en la fig. 4.4(b).



**Figura 4.4:** (a) Niveles de energía en función de la distancia Co-grafeno  $z$  para cada grupo, con respecto al vacío. Se indica el valor asintótico  $E_I^*$  y la función trabajo del grafeno  $\Phi$ . El zoom en la posición de equilibrio de Co (1.52 Å) muestra las posiciones de los niveles con respecto al nivel de Fermi del grafeno ( $E_F$ ). (b) LDOS del Co obtenida con DFT comparada con los resultados del modelo simplificado sin correlación multiorbital (NC) descrito en el texto.

Las densidades espectrales de  $E2$  y  $A1$  muestran resonancias que concuerdan con los resultados de DFT. Por otro lado, la resonancia  $E1$ , ubicada en  $\omega \approx 0$  eV en la LDOS de DFT, se desplaza hacia mayores energías cuando usamos nuestro modelo NC. La posición de la resonancia  $E1$  está relacionada con el corrimiento producido por la parte real de la autoenergía  $\Lambda_{E1}^0$  (ver fig. 4.3(e)). La marcada disminución de  $\Lambda_{E1}^0(\omega)$  en el rango  $-2$  eV  $\lesssim \omega \lesssim 0$  eV conduce a una pequeña variación de la posición de la resonancia  $E1$  en este rango de valores de  $\omega$ . Luego, se obtiene una buena concordancia general entre el modelo simplificado y los resultados de DFT, lo que respalda el cálculo de los niveles de energía propuesto. Se han desarrollado diferentes propuestas en esta dirección para obtener los niveles de energía, por ejemplo, ajustando el resultado de una aproximación Hartree-Fock del Hamiltoniano de Anderson con la LDOS obtenida por DFT [117].

En resumen, tomamos como valores de referencia para los niveles de energía del Co  $\epsilon_{E1} = -0.50$  eV,  $\epsilon_{E2} = -0.55$  eV y  $\epsilon_{A1} = -0.65$  eV, medidos con respecto al nivel de Fermi del grafeno. No obstante, también analizaremos el efecto de variaciones rígidas de estos niveles de energía de referencia sobre las magnitudes físicas de interés.

## 4.5. Sistema Co-grafeno en equilibrio

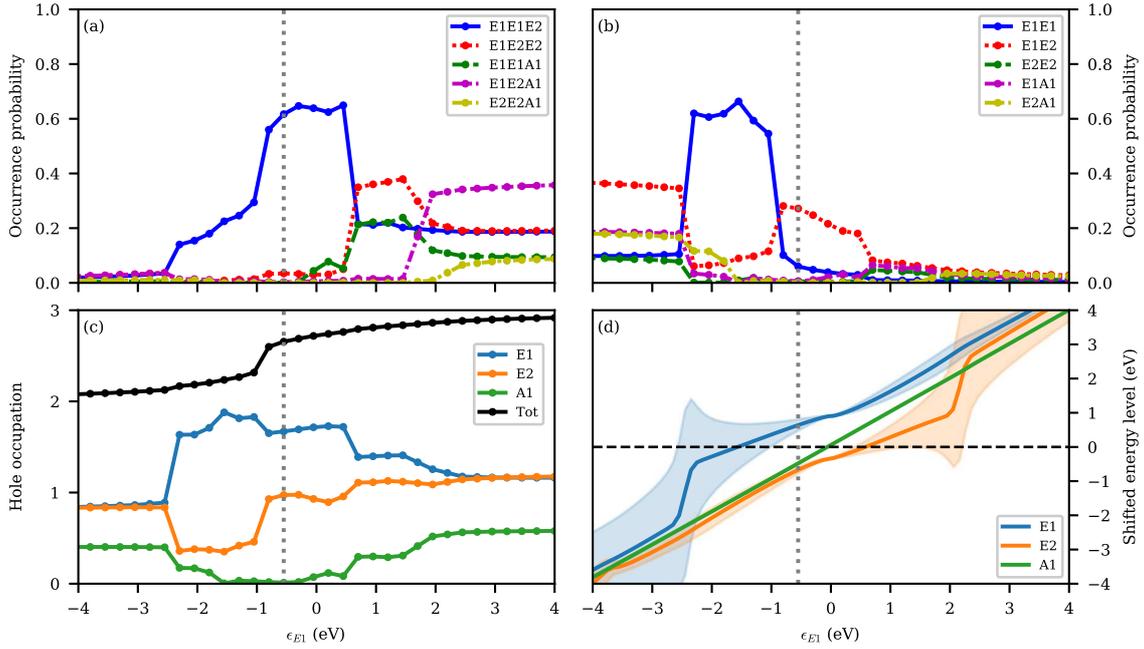
### 4.5.1. Probabilidades de ocurrencia y densidades espectrales

El enfoque propuesto permite identificar el peso de cada configuración atómica en el estado fundamental del sistema interactuante. En las figs. 4.5(a)–(b) mostramos la probabilidad de ocurrencia de cada conjunto de configuraciones equivalentes  $P$  y  $Q$  de la tabla 4.2, calculada a partir de las ecs. (3.106a–b):

$$\langle \frac{3}{2} \rangle_P = 4w_P \langle \frac{3}{2} \rangle_{P \in P} \quad (4.6a)$$

$$\langle 1 \rangle_Q = 3w_Q \langle 1 \rangle_{Q \in Q}. \quad (4.6b)$$

En la fig. 4.5(c), presentamos la ocupación total de huecos para cada grupo de simetría, calculada utilizando la ec. (3.67). Para facilitar el análisis, el panel (d) muestra los niveles de energía corridos en el caso no interactuante,  $\tilde{\epsilon}_D = \epsilon_D + \Lambda_D^0(\epsilon_D)$ , ensanchados por  $\Gamma_D^0(\epsilon_D)$ . Los resultados se presentan en función de la posición del nivel de energía  $\epsilon_{E1}$ , que es utilizado para indicar un corrimiento rígido de los niveles de energía con respecto a los valores de referencia  $\epsilon_{E1} = -0.55$  eV,  $\epsilon_{E2} = -0.50$  eV y  $\epsilon_{A1} = -0.65$  eV, calculados en la sección 4.4.2.



**Figura 4.5:** Probabilidades de ocurrencia para las configuraciones con (a) tres y (b) dos huecos. (c) Ocupación de huecos por grupo de simetría. (d) Niveles de energía corridos  $\epsilon_D + \Lambda_D^0(\epsilon_D)$  para el caso no interactuante, ensanchados por  $\Gamma_D^0(\epsilon_D)$ . Los resultados se muestran en función de la posición del nivel de energía  $\epsilon_{E1}$  después de correr rigidamente los niveles de referencia  $\epsilon_{E1} = -0.55$  eV (indicado con una línea de puntos),  $\epsilon_{E2} = -0.50$  eV y  $\epsilon_{A1} = -0.65$  eV.

Cuando los niveles de energía ensanchados están muy por debajo del nivel de Fermi, la probabilidad de ocurrencia de los estados con tres huecos es prácticamente cero (fig. 4.5(a)), y solo las configuraciones con dos huecos están ocupadas (fig. 4.5(b)). En esta situación, la separación entre los niveles de energía no es relevante y todas las configuraciones con dos huecos tienen la misma probabilidad de ocurrencia. Los diferentes valores en la fig. 4.5(b) se deben al diferente número de configuraciones equivalentes  $w_Q$  en cada conjunto  $Q$  (ec. (4.6b)).

Cuando  $\epsilon_{E1} \approx -2.5$  eV hay un aumento abrupto en la probabilidad de ocurrencia de la confi-

guración  $E1E1$  (fig. 4.5(b)). Este cambio corresponde al aumento repentino de  $\Lambda_{E1}^0$  (fig. 4.3(e)) que produce un salto en el nivel de energía corrido  $\tilde{\epsilon}_{E1}$  (fig. 4.5(d)). El nivel  $\tilde{\epsilon}_{E1}$  se separa entonces claramente de los otros dos niveles y se sitúa más cerca de  $E_F$ , aumentando así la probabilidad de ser ocupado por huecos (fig. 4.5(c)).

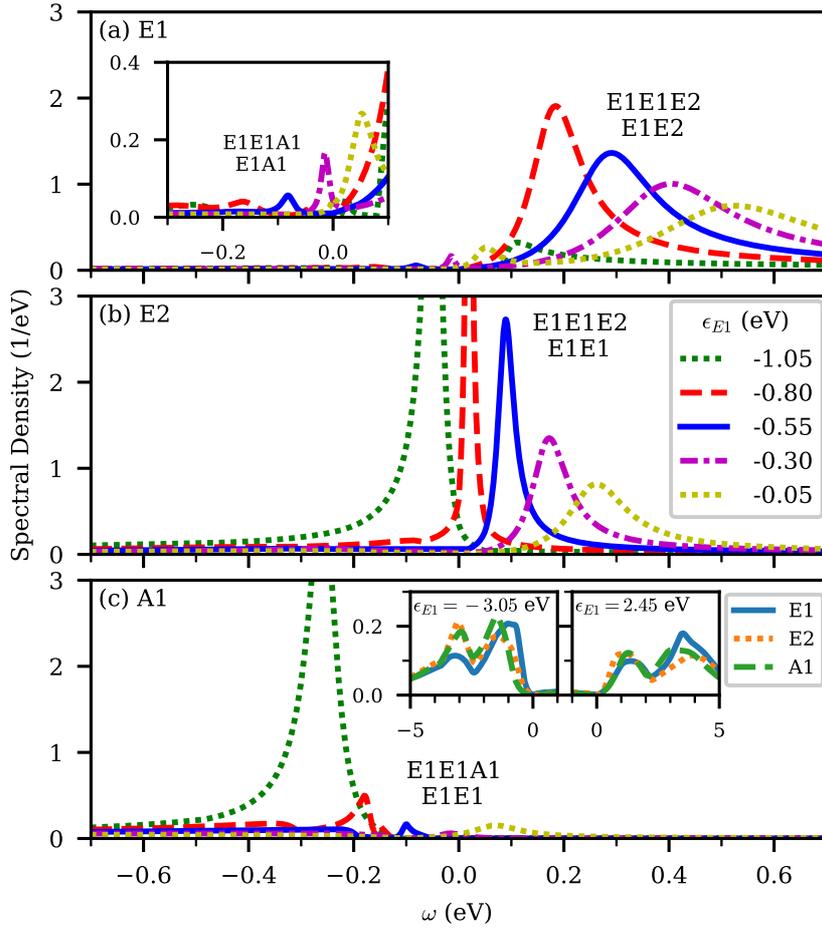
El siguiente cambio abrupto en la probabilidad de ocurrencia de  $E1E1$ , en  $\epsilon_{E1} \approx -1$  eV, corresponde al nivel de energía ensanchado  $\tilde{\epsilon}_{E1}$  cruzando el nivel de Fermi, como se ve en el panel (d). En este nivel de energía de una partícula, la configuración  $E1E1E2$  se convierte en la dominante. El ancho del nivel  $E2$  permite fluctuaciones que involucran a este orbital, mientras que los dos orbitales  $E1$  permanecen preferentemente ocupados por huecos. En consecuencia, la ocupación de huecos en  $E2$  (panel (c)) presenta un aumento brusco que es responsable del cambio observado en la ocupación total que se muestra en el mismo panel. Este comportamiento, también observado en la ref. [41], es una señal de una transición a un estado fundamental con un peso predominante de las configuraciones  $S = 3/2$ , siendo  $E1E1E2$  la más probable. El orbital activo involucrado en esta transición pertenece al grupo de simetría  $E2$ .

En  $\epsilon_{E1} \gtrsim 1$  eV todos los niveles de energía están bien definidos por encima del nivel de Fermi y las probabilidades de ocurrencia tienden a un mismo valor para todas las configuraciones con tres huecos. Como antes, los diferentes valores se deben solo al número diferente de configuraciones equivalentes  $w_P$  en cada conjunto  $P$  (ec. (4.6a)).

El valor  $\epsilon_{E1} = -0.55$  eV, indicado con una línea de puntos en la fig. 4.5, corresponde a los niveles de energía de referencia. Para estos niveles, los valores corridos correspondientes son  $\tilde{\epsilon}_{E1} = 0.64$  eV,  $\tilde{\epsilon}_{E2} = -0.67$  eV y  $\tilde{\epsilon}_{A1} = -0.48$  eV. Los corrimientos causados por  $\Lambda_D^0$  cambian el orden de los niveles a  $\tilde{\epsilon}_{E2} < \tilde{\epsilon}_{A1} < \tilde{\epsilon}_{E1}$ , que es consistente con resultados previos [41, 115]. En la fig. 4.5(a) observamos que la configuración con tres huecos  $E1E1E2$  es la más probable en los niveles de energía de referencia, con una probabilidad de ocurrencia de 0.62. Sin embargo, también hay una contribución importante (0.35) del estado de dos huecos  $E1E2$  (panel (b)). Esta mezcla de configuraciones con  $S = 3/2$  y  $S = 1$  corresponde claramente a un régimen de valencia mixta. La ocupación de electrones en los niveles de energía de referencia para los grupos  $E1$ ,  $E2$  y  $A1$ , derivada de la fig. 4.5(c), corresponde a 2.32, 3.04 y 1.98, respectivamente. Estos valores son consistentes con nuestras ocupaciones DFT presentadas en la sección 4.2 y también con resultados previos [39, 41].

En la fig. 4.6 presentamos las densidades espectrales  $\rho_D$  calculadas a partir de la ec. (4.5), para cada grupo de simetría y en diferentes posiciones de los niveles de energía. Las posibles fluctuaciones que involucran al orbital activo  $D$  están contenidas en las funciones de Green  $G_{PQ}$  con  $D(P, Q) = D$  (tabla 4.3). Las posiciones y anchos de los picos correspondientes a cada  $G_{PQ}$  están determinados por las autoenergías  $\Sigma_{PQ}$  definidas mediante la ec. (3.103). Cada  $\Sigma_{PQ}$  contiene contribuciones de los diferentes orbitales, con pesos que dependen de las configuraciones involucradas  $P$  y  $Q$ . Las transiciones virtuales involucradas generan estructuras en las densidades espectrales, relacionadas con la presencia de correlación electrónica en un sistema multiorbital [143, 152]. Las fluctuaciones dominantes que contribuyen a las densidades espectrales  $\rho_D$  se indican con etiquetas en la fig. 4.6, mostrando las configuraciones con tres y dos huecos,  $P$  y  $Q$ , que fluctúan. La presencia de peso espectral en  $\omega > 0$  eV indica la probabilidad de ocurrencia de las configuraciones con tres huecos  $P$  con el orbital activo ocupado, mientras que en  $\omega < 0$  eV da la probabilidad de las configuraciones con dos huecos  $Q$  con el orbital activo vacío.

Comenzamos nuestro análisis en la posición de referencia de los niveles de energía, correspondiente a  $\epsilon_{E1} = -0.55$  eV. La principal contribución a  $\rho_{E1}$  en la fig. 4.6(a) viene dada por la fluctuación entre las configuraciones con las mayores probabilidades de ocurrencia, que son  $E1E1E2$  y  $E1E2$  (figs. 4.6(a)–(b)), siendo  $E1$  el orbital activo. De manera similar, la fluctuación entre  $E1E1E2$  y  $E1E1$  da la principal contribución a  $\rho_{E2}$  (panel (b)). Estas tres configuraciones ( $E1E1E2$ ,  $E1E2$  y  $E1E1$ )



**Figura 4.6:** Densidades espectrales  $\rho_D$  calculadas para diferentes valores de los niveles de energía, manteniendo constante su separación e indicando sus posiciones con el valor de  $\epsilon_{E1}$ . Cada panel corresponde a cada grupo de simetría activo involucrado en la transición. La resonancia principal en cada caso está asociada a la fluctuación entre las configuraciones con tres y dos huecos, etiquetadas con  $P$  (renglón superior) y  $Q$  (renglón inferior). El recuadro en (a) muestra un zoom cerca de cero, donde se pueden observar otras fluctuaciones de menor probabilidad. Los recuadros en (c) muestran las densidades espectrales para los niveles muy por debajo y muy por encima del nivel de Fermi.

representan alrededor del 95% de la probabilidad de ocurrencia total y, por lo tanto, las fluctuaciones correspondientes a las transiciones entre estos estados dominan las densidades espectrales. Ambos picos resonantes ocurren a  $\omega > 0$  eV, lo que indica que la configuración con tres huecos  $E1E1E2$  es la más probable.

En el caso de  $\rho_{A1}$  (fig. 4.6(c)), hay una pequeña contribución a la densidad espectral que surge de la fluctuación entre las configuraciones  $E1E1$  y  $E1E1A1$ . Dado que  $\Gamma_{A1}^0 \approx 0$  eV cerca del nivel de Fermi, esta transición de baja probabilidad solo es posible debido a la interacción entre los orbitales  $d$  mediada por las bandas del grafeno. La configuración  $E1E1A1$  también introduce una pequeña contribución en  $\rho_{E1}$ , relacionada con la fluctuación del estado  $E1A1$  (recuadro de la fig. 4.6(a)). Estas pequeñas contribuciones aumentan a medida que se incrementa la probabilidad de ocurrencia de la configuración  $E1E1A1$ , lo que ocurre cuando los niveles de energía se desplazan hacia niveles de energía más altos (fig. 4.6(a)), o cuando la temperatura aumenta (ver sección 4.5.3).

Cuando los niveles se desplazan hacia menores energías ( $\epsilon_{E1} = -1.05$  eV), el pico principal observado en  $\rho_{E1}$  tiende a desaparecer, mientras que el de  $\rho_{A1}$  aumenta (figs. 4.6(a) y 4.6(c)). Esto ocurre en coincidencia con el cambio de la configuración preferencial, de  $E1E1E2$  a  $E1E1$  (fig. 4.5). La desaparición del pico de  $E1$  ha sido relacionada con una disminución del ancho de interacción

$\Gamma_{E1}^0(\omega)$  cuando  $\omega < 0$  eV [41], pero en realidad  $\Gamma_{E1}^0$  aumenta en esta región (fig. 4.3(c)). Nuestros cálculos sugieren en cambio la siguiente interpretación. Cuando  $-2.5$  eV  $\lesssim \epsilon_{E1} \lesssim -1.0$  eV, un estado con  $S = 1$  domina, siendo la configuración con dos huecos  $E1E1$  la más estable (fig. 4.5(b)). Luego, las fluctuaciones más importantes involucran la captura de un hueco en la configuración  $E1E1$ , siendo  $A1$  o  $E2$  los orbitales activos, pero no  $E1$ , que ya está completamente ocupado. Los picos en  $\rho_{E2}$  y  $\rho_{A1}$  en  $\omega < 0$  eV indican precisamente estas transiciones, entre  $E1E1$  y  $E1E1E2$  o  $E1E1A1$ . El hecho de que el pico en  $\rho_{E1}$  no cruce  $\omega = 0$  eV al disminuir los niveles de energía indica que la configuración con tres huecos  $E1E1E2$  es más favorable que la  $E1E2$ , ya que el peso de la primera se ve reforzado por las fluctuaciones virtuales de la configuración más probable  $E1E1$ . En resumen, en  $\epsilon_{E1} = -1.05$  eV, solo los orbitales distintos de  $E1$  dan lugar a picos apreciables en la densidad espectral en  $\omega < 0$  eV, ya que la captura de un hueco es solo posible en esos orbitales ( $E1$  está completamente ocupado).

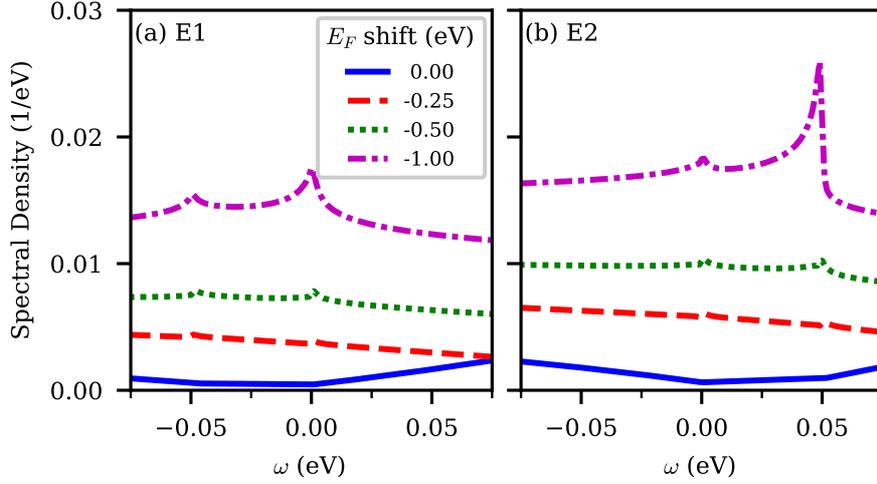
Si los niveles de energía se colocan muy por debajo o muy por encima del nivel de Fermi, los orbitales se vuelven prácticamente degenerados y sus anchos de energía se vuelven comparables. Luego, las densidades espectrales para los tres grupos son similares y el peso espectral solo es significativo por debajo o por encima del nivel de Fermi, lo que indica un estado fundamental con un espín total bien definido para el átomo de Co,  $S = 1$  o  $S = 3/2$ , respectivamente (recuadros de la fig. 4.6(c)).

La fluctuación de espín de  $S$  a  $S - 1/2$  en el átomo adsorbido está relacionada con una interacción antiferromagnética con la superficie cuando el espín  $S$  corresponde al estado fundamental, y en este caso se espera una resonancia Kondo [120]. En la sección 3.4 mostramos que cuando los niveles de energía están por encima de  $E_F$ , la posición de la resonancia Kondo para el orbital  $A1$  es aproximada por la ec. (3.118), mientras que la ec. (3.119b) corresponde a los orbitales  $E1$  y  $E2$ . La ausencia de una estructura Kondo en las densidades espectrales para las posiciones de los niveles de energía correspondientes a  $\epsilon_{E1} = 2.45$  eV (recuadro de la fig. 4.6(c)) se debe a la densidad de estados nula del grafeno al nivel de Fermi. Esta situación se modifica en grafeno dopado, donde  $E_F$  se desplaza con respecto al punto de Dirac. En la fig. 4.7 presentamos las densidades espectrales  $\rho_{E1}$  y  $\rho_{E2}$  para diversos corrimientos de  $E_F$  y manteniendo los niveles de energía de una partícula en la posición correspondiente a  $\epsilon_{E1} = 2.45$  eV con respecto a  $E_F$ . Observamos que un pico Kondo comienza a emerger tanto en  $\rho_{E1}$  como en  $\rho_{E2}$  cuando el nivel de Fermi está a 0.5 eV por debajo del punto de Dirac, que corresponde al caso de la ec. (3.119b). Notar que  $\rho_{E1}$  ( $\rho_{E2}$ ) presenta un segundo pico a  $-0.05$  eV (0.05 eV), introducido por las autoenergías (ec. (3.103)) en la diferencia entre los niveles de energía  $\epsilon_{E1} = 2.45$  eV y  $\epsilon_{E2} = 2.50$  eV. Incluso en esta condición, no se espera un pico Kondo en  $\rho_{A1}$ , debido al acoplamiento despreciable del orbital  $A1$  con el grafeno.

#### 4.5.2. Aproximaciones reduciendo el espacio de configuraciones

Analizaremos dos aproximaciones adicionales, obtenidas al restringir el espacio de configuraciones y, en consecuencia, las fluctuaciones involucradas. Dado que los cálculos DFT muestran que el orbital  $A1$  está casi completamente vacío de huecos, debería ser una aproximación razonable restringir el espacio a las configuraciones en las que este orbital está vacío. En este caso, el espacio viene dado por 4 NEF (1-4 en la tabla 4.3). Como segunda aproximación, y considerando que los cálculos DFT sugieren una ocupación de huecos en los orbitales  $E2$  de entre 0 y 1, mantenemos las configuraciones con hasta un hueco en estos orbitales, lo que da 2 NEF posibles (1-2 en la tabla 4.3). Por lo tanto, tenemos tres niveles de aproximación: el cálculo completo con 11 NEF, el cálculo incluyendo solo las configuraciones sin huecos en  $A1$  (4 NEF) y finalmente el restringido a las configuraciones sin huecos en  $A1$  y hasta un hueco en  $E2$  (2 NEF).

Dado que las aproximaciones de 2 y 4 NEF suponen que  $A1$  está vacío de huecos, se espera que reproduzcan los resultados del espacio total (11 NEF) en la región donde  $A1$  tiene una ocupación muy



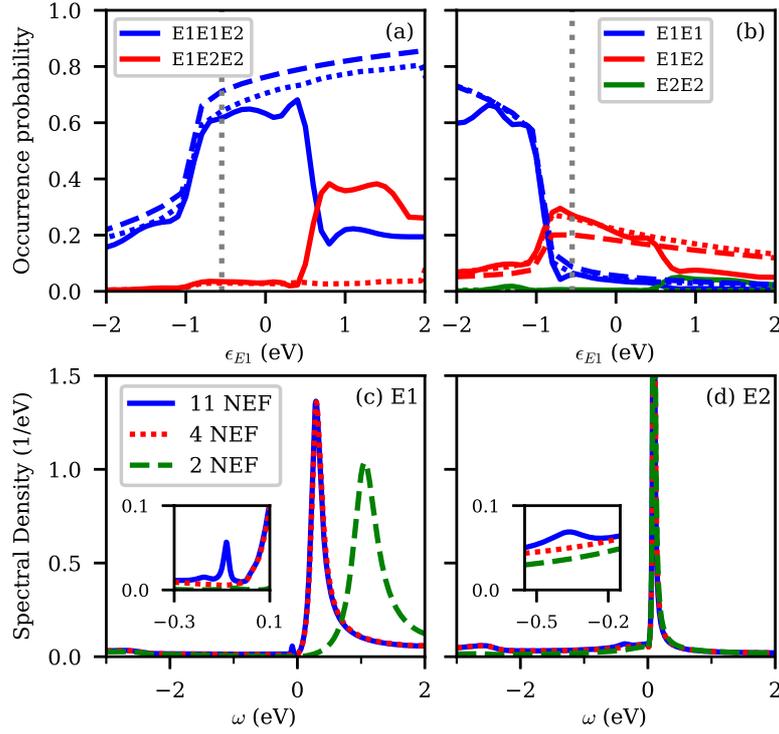
**Figura 4.7:** Densidades espectrales  $\rho_D$  calculadas para varios corrimientos del nivel de Fermi. Los niveles de energía se mantienen en la posición correspondiente a  $\epsilon_{E1} = 2.45$  eV del nivel de Fermi en todos los casos.

baja, que es el rango con  $-2.0 \text{ eV} \lesssim \epsilon_{E1} \lesssim 0.5 \text{ eV}$  (ver fig. 4.5(c)). En la fig. 4.8 comparamos las probabilidades de ocurrencia calculadas usando las tres aproximaciones en función de las posiciones de los niveles de energía, y también las densidades espectrales en los niveles de energía de referencia.

Como anticipamos, observamos una buena concordancia entre las tres aproximaciones en el rango donde  $A1$  está completamente vacío de huecos. Por encima de  $\epsilon_{E1} \approx 0.5 \text{ eV}$ , las aproximaciones de 2 y 4 NEF predicen una probabilidad de ocurrencia de la configuración  $E1E1E2$  similar, que es mayor que la probabilidad obtenida con 11 NEF. Alrededor de los niveles de energía de referencia ( $\epsilon_{E1} = -0.55 \text{ eV}$ ), el cálculo de 4 NEF proporciona una buena descripción de las ocupaciones orbitales, en comparación con los resultados de 11 NEF.

En las figs. 4.8(c)–(d) podemos ver que, aunque las probabilidades de ocurrencia son similares para las tres aproximaciones en los niveles de energía de referencia, las densidades espectrales muestran diferencias bastante importantes. Primero, el cálculo con el subespacio completo (11 NEF) tiene en cuenta al orbital  $A1$  y por tanto permite calcular la densidad espectral asociada  $\rho_{A1}$ . Además, el pico en  $\rho_{E1}$ , relacionado con la fluctuación entre las configuraciones  $E1E1A1$  y  $E1A1$  para el cálculo de 11 NEF (recuadro de la fig. 4.8(c)), está ausente en las otras aproximaciones donde se ignora  $A1$ . Entonces, una característica importante de la densidad espectral  $\rho_{E1}$  alrededor del nivel de Fermi se pierde cuando el orbital  $A1$  se elimina del cálculo. Incluso cuando la ocupación de  $A1$  es despreciable, incluir la posibilidad de ocupación de este orbital en el espacio de configuraciones aumenta el número de transiciones virtuales que quedan disponibles para los otros orbitales. Un efecto similar ocurre en el caso de  $\rho_{E2}$ , como se ve en el recuadro de la fig. 4.8(d). En este caso, el pico corresponde a la fluctuación entre las configuraciones  $E1E2A1$  y  $E1A1$ .

El cambio en la forma de  $\rho_{E1}$  en la aproximación de 2 NEF (fig. 4.8(c)) se debe a la eliminación de las configuraciones con dos huecos en los orbitales  $E2$ . El pico principal de la densidad espectral está relacionado con la fluctuación entre las configuraciones  $E1E1E2$  y  $E1E2$ . En el caso de 4 NEF, las contribuciones de las fluctuaciones virtuales de  $Q = E1E2$  están dadas por  $P' = E1E1E2$  y  $P' = E1E2E2$ , mientras que en el caso de 2 NEF, la contribución solo está dada por  $P' = E1E1E2$ . Esta diferencia introducida en la autoenergía (ec. (3.103)) es responsable del cambio en la densidad espectral  $\rho_{E1}$  al pasar de la aproximación 4 NEF a la 2 NEF. Para  $\rho_{E2}$  en la fig. 4.8(d), el pico principal de la densidad espectral está relacionado con la fluctuación entre las configuraciones  $E1E1E2$  y  $E1E1$ . Estas configuraciones no presentan fluctuaciones virtuales a estados con dos huecos en  $E2$ , por lo que



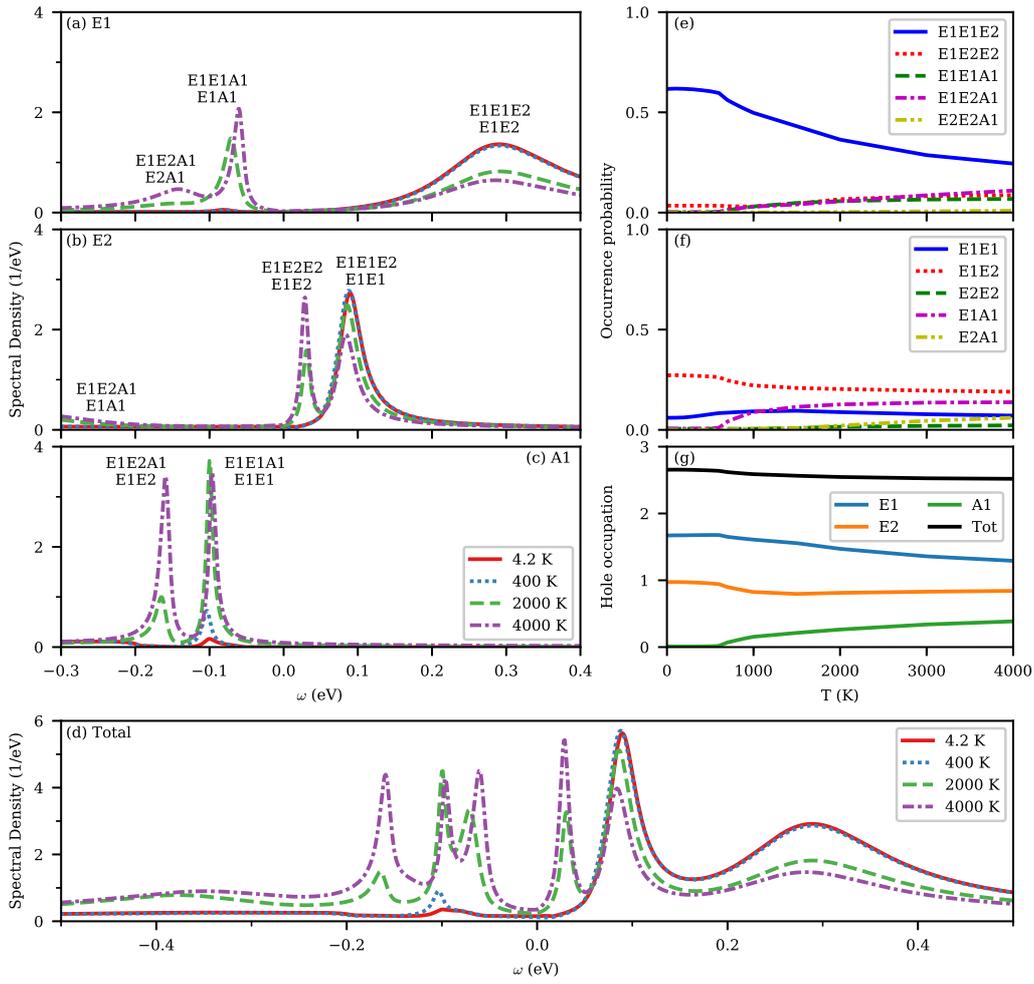
**Figura 4.8:** Probabilidades de ocurrencia para las configuraciones con (a)  $S = 3/2$  y (b)  $S = 1$ , calculadas incluyendo 11 NEF (línea completa), 4 NEF (línea punteada) y 2 NEF (línea discontinua) en función de las posiciones de los niveles de energía. Densidades espectrales obtenidas para cada aproximación para los orbitales (c)  $E1$  y (d)  $E2$ , en los niveles de energía de referencia (mostrados con una línea punteada en los paneles superiores). Los recuadros muestran un zoom cerca de cero, donde se pueden apreciar las estructuras que aparecen en el caso de 11 NEF.

la autoenergía correspondiente a esta transición es la misma en ambos cálculos, 4 NEF y 2 NEF. Notar que no se observa cambio alguno en los picos principales cuando el espacio se reduce de 11 a 4 NEF. En este caso, las fluctuaciones virtuales que se desprecian son las que tienen a  $A1$  como orbital activo, que involucran a  $\Gamma_{A1} \approx 0$  eV. Dado que  $\Gamma_{A1}$  es despreciable en comparación con  $\Gamma_{E1}$  y  $\Gamma_{E2}$ , la eliminación de estas transiciones no afecta los picos principales similares a resonancias.

### 4.5.3. Comportamiento con la temperatura

Las densidades espectrales por grupo de simetría  $\rho_D$ , calculadas a partir de la ec. (4.5) con los valores de referencia de los niveles de energía, se presentan en la fig. 4.9 para diferentes temperaturas. Nótese que a las temperaturas extremadamente altas incluidas en los cálculos, se espera la desorción del átomo, la formación de defectos y la descomposición del grafeno [153, 154]. Sin embargo, estas condiciones teóricas son útiles para evaluar el comportamiento del modelo. Los picos resonantes que aparecen en las densidades espectrales se identifican con las fluctuaciones de la tabla 4.3. La densidad espectral total, obtenida como la suma de las cinco densidades espectrales orbitales, se presenta en la misma figura. Las probabilidades de ocurrencia y las ocupaciones en huecos también se muestran en función de la temperatura.

En las figs. 4.9(a)–(c), aparecen nuevos picos en las densidades espectrales a medida que aumenta la temperatura y la ocupación de las configuraciones de menor probabilidad se vuelve significativa. En el caso de  $\rho_{E1}$  (panel (a)), se observa un aumento del pequeño pico correspondiente a la fluctuación entre  $E1E1A1$  y  $E1A1$ , discutido en la sección 4.5.1. Además, una fluctuación que involucra las configuraciones  $E1E2A1$  y  $E2A1$  se vuelve posible a altas temperaturas. Se observa un comportamiento



**Figura 4.9:** (a)-(c) Densidades espectrales a varias temperaturas, para los tres grupos de simetría y (d) densidad espectral total. (e)-(f) Probabilidades de ocurrencia para las configuraciones con tres y dos huecos en función de la temperatura. (g) Variación de la ocupación de huecos en función de la temperatura.

análogo para  $\rho_{E2}$  y  $\rho_{A1}$  en los paneles (b) y (c). En la fig. 4.9(e) observamos que la probabilidad de ocurrencia de la configuración con tres huecos  $E1E2A1$  aumenta de un valor despreciable a 4.2 K ( $\approx 10^{-3}$ ) a 0.11 a 4000 K. Dado que esta configuración incluye los tres grupos de simetría, su contribución se puede observar en las tres densidades espectrales (picos etiquetados con  $E1E2A1$  en los paneles (a) a (c)). La probabilidad de ocurrencia de  $E1E1A1$  también aumenta en una magnitud similar, y se observa un aumento de los picos correspondientes en  $\rho_{E1}$  y  $\rho_{A1}$ . De manera similar, el aumento de la probabilidad de ocurrencia de las configuraciones con dos huecos (fig. 4.9(f)) está relacionado con el aumento de los picos correspondientes. Este es el caso de la configuración  $E1A1$ , que contribuye en  $\rho_{E1}$  y  $\rho_{E2}$ . Las fluctuaciones restantes, como por ejemplo entre  $E2E2A1$  y  $E2E2$ , están relacionadas con configuraciones con una probabilidad de ocurrencia muy baja incluso a alta temperatura, y no se observan en las densidades espectrales.

De las figs. 4.9(e)-(f) es claro que el aumento de temperatura produce una redistribución de las probabilidades de las diferentes configuraciones. La ocupación de  $E1E1E2$ , que a 4.2 K es 0.61, disminuye hasta 0.24 a 4000 K y se vuelve comparable a la ocupación de prácticamente todas las configuraciones con tres huecos restantes ( $\approx 0.1$ ). La única excepción es  $E2E2A1$ , la configuración sin huecos en  $E1$ , que es la menos favorable con una ocupación de  $\approx 0.01$ . De manera similar, a alta temperatura las probabilidades de las configuraciones con dos huecos en la fig. 4.9(f) se vuelven comparables.

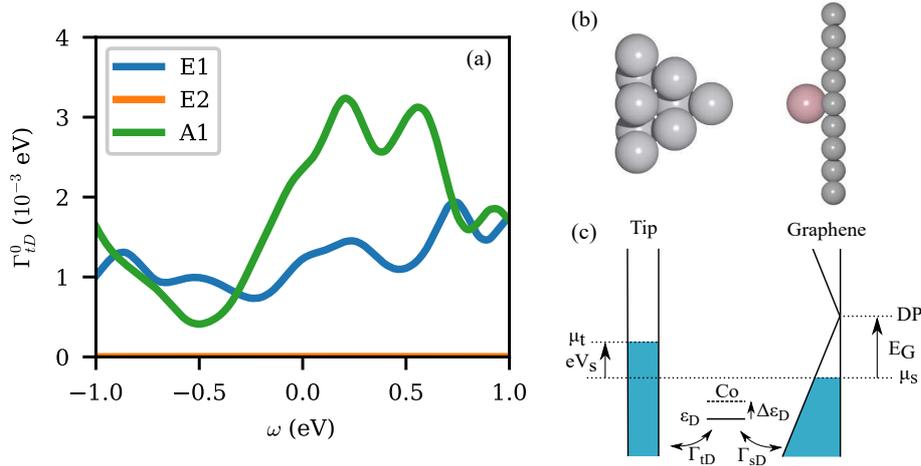
Como resultado de la redistribución de probabilidades, el aumento de temperatura produce una leve disminución de la ocupación total de huecos, de 2.65 a 2.52 (panel (g)).

Los resultados presentados en la fig. 4.9 muestran una buena concordancia cualitativa con los de la ref. [41] (fig. 4 de esta referencia), obtenidos mediante el método GGA+OCA. Nuestro enfoque nos permite identificar la presencia de estructuras de muchas partículas en la densidad espectral con fluctuaciones entre configuraciones que se vuelven accesibles a medida que aumenta la temperatura.

## 4.6. Sistema Co-grafeno fuera del equilibrio

### 4.6.1. Consideraciones teóricas y cálculo de parámetros

La corriente  $I$  entre la superficie de grafeno ( $s$ ) y una punta ( $t$ ) a través del átomo de Co se calcula a partir de la derivada en el tiempo del valor esperado del número de ocupación  $\langle n_{\nu\mathbf{k}\sigma} \rangle$ , ec. (3.82). Modelamos el sistema punta-átomo-superficie considerando las interacciones átomo-superficie y átomo-punta de manera independiente, que es una aproximación adecuada para el transporte electrónico en el régimen túnel [155]. Para el cálculo del sistema átomo-punta se siguió un procedimiento similar al descrito en la sección 4.3 para el cálculo de los parámetros del Hamiltoniano de Co-grafeno. Primero, realizamos un cálculo DFT de una punta de Pt aislada. Modelamos seis capas de una supercelda de Pt(111) de  $4 \times 4$ , con tres capas adicionales formando una pirámide, que se muestra en la fig. 4.10(b). Las tres capas superiores se mantuvieron fijas en sus posiciones de equilibrio y se permitió que el resto de los átomos relajaran. Una vez calculada la matriz densidad de la punta de Pt aislada, se calculó el acoplamiento dimérico entre los átomos de Co y Pt utilizando el modelo de enlace de pares descrito en la sección 2.9.2. Finalmente, calculamos la autoenergía no interactuante (ec. (2.100)) correspondiente a la punta ubicada encima del átomo de Co. Los anchos  $\Gamma_{tD}^0$  debidos a la interacción entre el Co y la punta se muestran para cada grupo de simetría en la fig. 4.10(a), considerando una distancia Co-punta de 5 Å.



**Figura 4.10:** (a) Ancho no interactuante  $\Gamma_{tD}^0$  entre el Co y la punta, por grupo de simetría. (b) Geometría del sistema. (c) Esquema indicando la posición del punto de Dirac del grafeno (DP) en relación al potencial químico de la superficie  $\mu_s$ , los niveles de energía del Co  $\epsilon_D$  y su corrimiento  $\Delta\epsilon_D$ , la posición del potencial químico de la punta  $\mu_t$  cuando se aplica un voltaje de polarización  $V_s$  y la interacción entre el átomo de Co y cada contacto representada por  $\Gamma_{sD}^0$  y  $\Gamma_{tD}^0$ .

Debido a su simetría, cada orbital del Co se acopla de manera diferente con la punta encima del átomo, siendo el orbital A1 el más favorable. Los orbitales E1,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , están espacialmente ubicados fuera del plano de la superficie y también se acoplan con la punta. Por el contrario, los orbitales E2

están ubicados en el plano de la superficie y sus acoplamientos son despreciables. Por otro lado, el acoplamiento del orbital  $A1$  con el grafeno es despreciable cerca del nivel de Fermi ( $\Gamma_{sA1}^0(0) \approx 0$  eV), por lo que este orbital no proporciona un canal de conducción directa [41]. Por lo tanto, solo los orbitales  $E1$  se acoplan con ambos, el grafeno y la punta, y se espera que proporcionen los canales de conducción registrados por STM. Esto se puede entender mejor utilizando la expresión para la corriente cerca del equilibrio (ec. (3.90)), que reproducimos abajo

$$I = \frac{8e}{h} \sum_{p,q \in p} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \Gamma_{d(p,q)}^{eff}(\epsilon) (f_{t<}(\epsilon) - f_{s<}(\epsilon)) \text{Im}G_{pq}(\epsilon). \quad (4.7)$$

El ancho efectivo introducido en la ec. (4.7) está dado por  $\Gamma_{d_i}^{eff} = 2\Gamma_{td_i}^0 \Gamma_{sd_i}^0 / (\Gamma_{td_i}^0 + \Gamma_{sd_i}^0)$  [128]. Para los orbitales  $E1$  y  $E2$ ,  $\Gamma_{td_i}^0 \ll \Gamma_{sd_i}^0$  y por lo tanto  $\Gamma_{d_i}^{eff} \approx \Gamma_{td_i}^0$ . Luego, los orbitales  $E2$  no proporcionan un canal de conducción efectivo debido a la interacción despreciable de estos orbitales con la punta. La misma conclusión se aplica al orbital  $A1$ , en este caso debido a la interacción despreciable con la superficie,  $\Gamma_{A1}^{eff} \approx \Gamma_{sd_i}^0$ . En resumen, solo los canales  $E1$  contribuyen significativamente al transporte electrónico a través del átomo de Co.

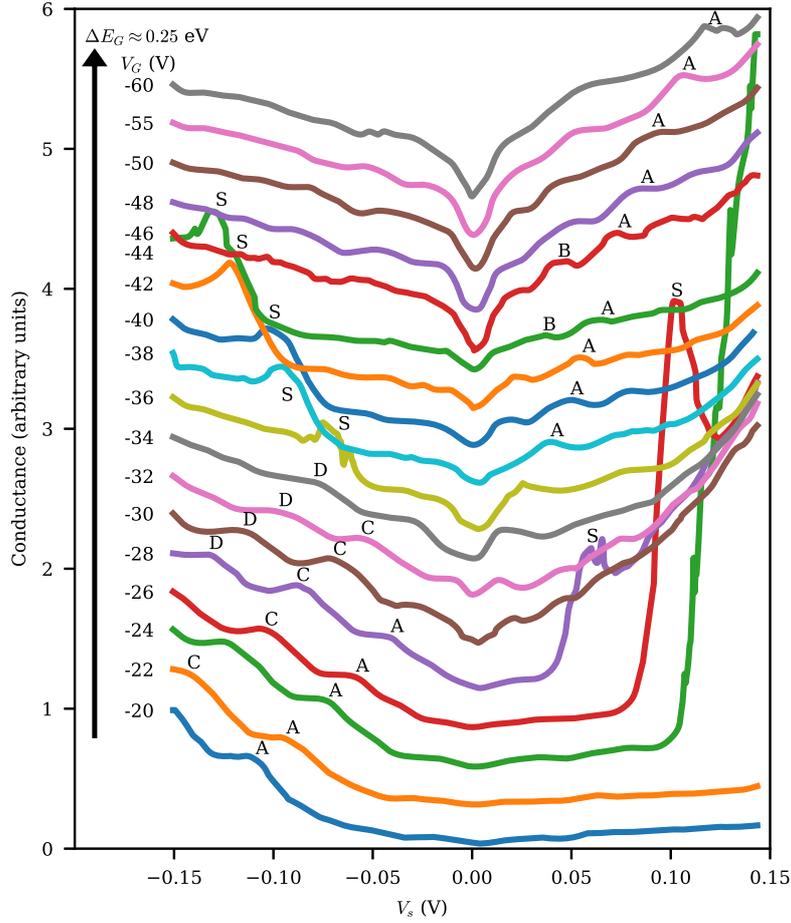
#### 4.6.2. Análisis de la conductancia diferencial

Los espectros STM de átomos de Co adsorbidos en grafeno crecido en  $\text{SiO}_2$  han sido medidos para diferentes potenciales de *back-gate*  $V_G$  [38]. Entre las diversas características encontradas en los espectros de conductancia diferencial mostrados en la ref. [38], nos centraremos en los picos resonantes (etiquetados con A, B, C y D) y el pico S relacionado con estos últimos, identificados en la fig. 2 del trabajo citado y asociados a la estructura electrónica de la impureza de Co. En la fig. 4.11 presentamos una adaptación de la fig. 2 de la ref. [38].

El potencial de *gate*  $V_G$  aplicado en el experimento cambia el potencial químico  $\mu_s$  del grafeno [38]. Los enfoques utilizados para modelar el cambio en  $\mu$  incluyen el cálculo del sistema para diferentes valores de dopaje electrónico [42, 116] y la variación directa de  $\mu_s$  [41], que se utiliza en este trabajo. Vale la pena señalar que el corrimiento de  $\mu_s$  inducido por  $V_G$  no es el único efecto a tener en cuenta. Como se menciona en la ref. [38], la diferencia de funciones trabajo entre la superficie y la punta y la aplicación del voltaje de polarización  $V_s$  también induce un corrimiento en  $\mu$ , que varía con el valor de  $V_s$ . Consistentemente con la ref. [38], definimos el potencial de polarización  $V_s$  como el voltaje de la superficie con respecto a la punta, de manera que el potencial químico de la punta corresponde a  $\mu_t = eV_s$ . Por otro lado, cuando la punta está justo encima del Co, los estados del átomo se desplazan en energía [38]. Además, cuando  $V_G$  varía, el cambio en el dopaje induce un corrimiento adicional en los niveles del Co.

Consideramos variaciones independientes de  $\mu_s$  y  $\epsilon_D$ , de manera de facilitar el análisis e identificar la influencia de cada parámetro en los espectros calculados. Definimos  $E_G$  como el desplazamiento del punto de Dirac con respecto al nivel de Fermi del grafeno debido al potencial de *gate*. Para un potencial de *gate* negativo ( $V_G < 0$ ), el desplazamiento correspondiente es hacia valores positivos ( $E_G > 0$ ) y el punto de Dirac queda a energías más altas con respecto a  $\mu_s$ , que es la referencia para todos los cálculos (ver fig. 4.10(c)). La magnitud de  $E_G$  puede estimarse a partir del desplazamiento del punto de Dirac informado en la ref. [38], donde el desplazamiento máximo medido fue  $\approx 0.25$  eV.

Además, tenemos que considerar el corrimiento de los niveles de energía del Co  $\Delta\epsilon_D$ . El desplazamiento debido a la presencia de la punta de Pt puede estimarse utilizando el modelo de enlace de a pares, como se hizo en la sección 4.4.2 para obtener los niveles de energía. Para la punta a 5 Å del átomo de Co el valor resultante es  $\Delta\epsilon_D = 0.03$  eV. El cambio en el dopaje del grafeno por el  $V_G$  aplicado y la variación de  $V_s$  también afectan los niveles del átomo [38]. Para analizar estos efectos

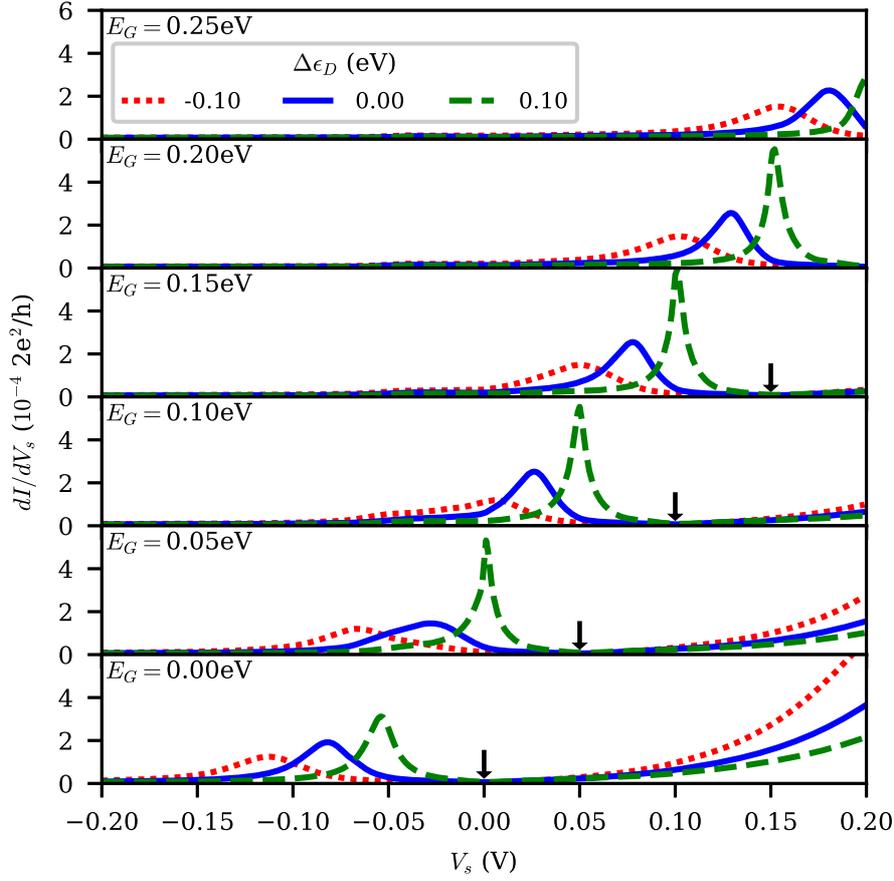


**Figura 4.11:** Datos tomados de la fig. 2 de la ref. [38]. Espectros de conductancia medidos con STM con la punta encima de un átomo de Co en grafeno, para varios voltajes de *back-gate*  $V_G$ . El cambio en  $V_G$  induce una variación de la posición del punto de Dirac  $E_G$  de  $\approx 0.25$  eV (ver fig. 4.10(c)). Diferentes estructuras de los espectros están etiquetadas con A, B, C, D y S [38].

propusimos una variación de  $\Delta\epsilon_D$  entre  $-0.1$  eV y  $0.1$  eV. En este rango de valores analizados de  $E_G$  y  $\Delta\epsilon_D$ , no se esperan estructuras Kondo (ver sección 4.5.1).

En la fig. 4.12 presentamos la conductancia diferencial  $dI/dV_s$  en función de  $V_s$ , calculada a partir de la ec. (4.7) para varios valores de  $E_G$  y  $\Delta\epsilon_D$ . Las condiciones  $E_G = 0$  eV y  $\Delta\epsilon_D = 0$  eV (panel inferior de la fig. 4.12, línea llena) son las mismas que en los cálculos en equilibrio con los niveles de energía de referencia, realizados en la sección 4.5. Identificamos el pico que aparece en el espectro en  $V_s = -0.08$  eV con la fluctuación entre las configuraciones  $E1E1A1$  y  $E1A1$  (ver recuadro de la fig. 4.6(a)). Las bajas probabilidades de ocurrencia de estas configuraciones conducen a la pequeña intensidad de la resonancia. Notar que el ancho del pico ( $0.03$  V a la mitad del máximo) es similar al ancho de las resonancias observadas en la ref. [38] (picos etiquetados con A, B, C, D en la fig. 4.11). El aumento en la conductancia a valores altos de  $V_s$  se debe al pico asociado con la fluctuación entre las configuraciones  $E1E1E2$  y  $E1E2$  (ver fig. 4.6(a)).

Vemos que el pico relacionado con la transición entre  $E1E1A1$  y  $E1A1$ , ubicado en  $V_s = -0.08$  V para  $E_G = 0$  eV, se desplaza hacia valores más altos de  $V_s$  cuando  $E_G$  se incrementa. Su desplazamiento sigue al del punto de Dirac, que se encuentra en  $E_G$  por definición. Al considerar la variación de  $E_G$  de  $0.00$  eV a  $0.25$  eV, la posición del pico observado en nuestro cálculo concuerda con el pico etiquetado con A en la ref. [38] (ver fig. 4.11). Sin embargo, debemos señalar que la variación de  $V_G$  en el experimento no está directamente relacionada con esta variación de  $E_G$ . En cambio, la medición



**Figura 4.12:** Conductancia diferencial para varios corrimientos  $E_G$ . La posición del punto de Dirac con respecto a  $\mu_s$  corresponde a  $E_G$  y se indica con una flecha. Los cálculos se realizan para diferentes corrimientos rígidos de los niveles de energía del Co  $\Delta\epsilon_D$ .

comienza en un valor de  $E_G > 0$  eV, debido al dopaje del grafeno crecido en el sustrato  $\text{SiO}_2$  y la presencia de la punta de Pt. Por otro lado, y como se dijo anteriormente, existe una contribución adicional al corrimiento en energía  $E_G$  que depende del voltaje de polarización  $V_s$  [38]. Para  $V_s < 0$  V, el corrimiento adicional de la banda debido a  $V_s$  deja el punto de Dirac más cerca de  $\mu_s$ , como si  $E_G$  fuera menor. El corrimiento es en la dirección opuesta cuando  $V_s > 0$  V: el punto de Dirac queda más lejos de  $\mu_s$ , como si  $E_G$  fuera mayor. Como resultado, las estructuras observadas en un dado  $E_G$  corresponderán a los espectros calculados a un  $E_G$  menor para  $V_s < 0$  V y a un  $E_G$  mayor para  $V_s > 0$  V. La magnitud de este cambio es  $\approx 0.05$  eV para el rango de  $V_s$  explorado en el experimento [38]. Entonces, una medida en, por ejemplo,  $E_G = 0.05$  eV será más similar a nuestro resultado con  $E_G = 0.10$  eV para  $V_s > 0$  V y con  $E_G = 0.00$  eV para  $V_s < 0$  V. Teniendo en cuenta este efecto, el pico observado en nuestro cálculo está en concordancia cualitativa con el observado en la medición. Sin embargo, debemos señalar que la incerteza en las posiciones experimentales de los picos junto con la determinación aproximada del potencial químico y los cambios de nivel en el modelo teórico dificultan una comparación directa.

La resonancia observada en nuestro cálculo se produce por las fluctuaciones que involucran las configuraciones de baja probabilidad  $E1E1A1$  y  $E1A1$ , lo que sugiere que podrían aparecer más estructuras si se consideraran más configuraciones. Esta afirmación puede comprobarse ampliando el espacio de configuraciones utilizado en este trabajo, que se restringió a los estados con dos y tres huecos. Sería de especial interés incluir en el espacio seleccionado las configuraciones con un solo hueco,

permitiendo transiciones a estados con  $S = 1/2$ , que son sugeridas para este sistema en otros cálculos teóricos [40, 115, 135–137].

Discutimos ahora el efecto del corrimiento en energía  $\Delta\epsilon_D$  en la fig. 4.12, en relación con el pico S observado en el experimento [38]. El pico S está relacionado con la ionización del átomo de Co cuando  $V_s$  es lo suficientemente grande como para hacer que la estructura resonante cruce el nivel de Fermi [38]. El pico S se observa en  $V_s > 0$  V cuando la resonancia está por debajo de 0 eV y viceversa (ver fig. 4.11). Tomemos como ejemplo el espectro para  $E_G = 0.05$  eV en la fig. 4.12, que es el esperado para un  $E_G = 0.00$  eV en la medición realizada para  $V_s > 0$  V. A  $V_s$  suficientemente altos, los niveles de energía del Co se desplazan más cerca del punto de Dirac (curva correspondiente a  $\Delta\epsilon_D = 0.10$  eV), donde el ancho de interacción es menor y, en consecuencia, la resonancia es más aguda. Luego, el potencial de polarización aplicado,  $V_s > 0$  V, desplaza y estrecha la resonancia, que cuando cruza el nivel de Fermi es vista como el pico S agudo en el espectro. Por otro lado, cuando la medición se realiza a un  $E_G$  mayor y para  $V_s < 0$  V, la resonancia ubicada ahora por encima de 0 eV se desplazará hacia menores energías hasta cruzar el nivel de Fermi. Considerando el valor  $E_G = 0.15$  eV en la fig. 4.12, el pico ubicado en  $V_s = 0.08$  V cuando  $\Delta\epsilon_D = 0$  eV se desplazará hacia valores más bajos y se ensanchará cuando la medida se realice a  $V_s < 0$  V. Por lo tanto, el pico S relacionado, medido a  $V_s < 0$  V cuando la resonancia cruza el nivel de Fermi, será más ancho que el pico original, como el espectro para  $\Delta\epsilon_D = -0.10$  eV en nuestro cálculo.

## 4.7. Conclusiones del capítulo

Analizamos la correlación electrónica multiorbital en un átomo de Co adsorbido en grafeno. A partir de cálculos DFT, obtuvimos la posición de equilibrio del átomo de Co y las ocupaciones orbitales, lo que sugirió que las configuraciones electrónicas más probables del Co son aquellas con espín total  $S = 3/2$  y  $S = 1$ . Luego, describimos el sistema interactuante utilizando el Hamiltoniano de Anderson en su forma iónica, obtenido al proyectarlo en el espacio de configuraciones atómicas seleccionadas. Las funciones de Green-Keldysh utilizadas para obtener las magnitudes físicas se resolvieron mediante el método de ecuaciones de movimiento. Este enfoque permitió una identificación precisa de las configuraciones y las fluctuaciones entre ellas, que determinan la estructura electrónica del sistema.

Los parámetros del Hamiltoniano se calcularon utilizando el modelo de enlace de a pares, que nos permitió analizar el acoplamiento de los orbitales del Co con las diferentes bandas del grafeno sin efectos de supercelda y determinar los niveles de energía de una partícula involucrados en las fluctuaciones de carga y espín del adsorbato. Se observó el acoplamiento preferencial de los orbitales  $E1$  con la banda  $\pi$  del grafeno y de los orbitales  $E2$  con la banda  $\pi^*$ . A pesar de tener la misma simetría, los orbitales de cada grupo de simetría se acoplan con diferentes regiones de la primera zona de Brillouin, en correspondencia con la geometría de los orbitales. Naturalmente, los diferentes acoplamientos conducen a una función de hibridación no interactuante que solo depende de la simetría orbital.

Los resultados obtenidos en la situación de equilibrio mostraron una concordancia general con estudios previos y permitieron dilucidar algunos aspectos del sistema de Co sobre grafeno. En las posiciones de referencia de los niveles de energía, el sistema se encuentra en un régimen de valencia mixta, con una ocupación preferencial de la configuración  $E1E1E2$  con  $S = 3/2$ . Al disminuir los niveles de energía, hay una transición a un estado fundamental con un mayor peso de las configuraciones con  $S = 1$ , en el que los dos huecos se ubican preferentemente en los orbitales  $E1$ . En el caso contrario, cuando el estado fundamental se define principalmente por las configuraciones con  $S = 3/2$ , la resonancia Kondo predicha solo aparece en el caso de grafeno dopado, con una DOS apreciable al nivel de Fermi.

Las densidades espectrales calculadas mostraron diversas resonancias, relacionadas con las fluctuaciones entre las diferentes configuraciones. Esta impronta de efectos de muchos cuerpos en el sistema es una expresión directa de las configuraciones con mayor probabilidad. Se observó un pequeño pico en la densidad espectral de los orbitales  $E1$ , relacionado con fluctuaciones virtuales entre las configuraciones  $E1E1A1$  y  $E1A1$ , ambas con baja probabilidad de ocurrencia. Este pico está ausente cuando no se consideran las configuraciones con huecos en el orbital  $A1$ , lo que demuestra la importancia de seleccionar un espacio adecuado para proyectar el Hamiltoniano de Anderson.

Se encontró que la supresión del pico principal en la densidad espectral  $E1$  al disminuir los niveles de energía, previamente atribuida a una variación en el ancho de interacción, es un fenómeno inherente a la característica multiorbital del sistema: los orbitales  $E1$  están completamente ocupados y las fluctuaciones solo pueden ocurrir en los otros orbitales. La marcada dependencia con la temperatura de las densidades espectrales es otro indicador de la presencia de efectos de correlación electrónica. Se identificó una relación directa entre el aumento con la temperatura de los diferentes picos en las densidades espectrales y el incremento en la probabilidad de las configuraciones involucradas en las fluctuaciones.

Los espectros de conductancia diferencial dados por un potencial de polarización aplicado a una punta de Pt ubicada encima del átomo de Co se calcularon utilizando el formalismo de Keldysh. Solo los orbitales  $E1$  se acoplan a ambas, la superficie y la punta, y por lo tanto pueden contribuir a la corriente medida en un experimento de STM. El pico relacionado con las fluctuaciones que involucran las configuraciones con baja probabilidad  $E1E1A1$  y  $E1A1$  fue relacionado con estructuras resonantes observadas en los espectros de conductancia medidos.



## Capítulo 5

# Co adsorbido sobre grafeno crecido en Ru(0001)

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

— Julio Cortázar - Instrucciones para subir una escalera

El grafeno se puede crecer epitaxialmente en diferentes superficies metálicas mediante la descomposición de hidrocarburos [156]. La presencia del sustrato suele influir en la estructura del grafeno crecido en la superficie del metal, modificando su morfología o dopando la lámina de grafeno. Un ejemplo es el grafeno crecido sobre Ru(0001), que desarrolla una estructura ondulada periódica que ha sido estudiado tanto experimentalmente [63, 64] como teóricamente [65, 66, 157–159]. La estructura ondulada varía la distancia de los átomos de C a la superficie de Ru a lo largo de la lámina de grafeno, en la que se pueden identificar regiones altas y bajas. A su vez, la estructura geométrica ondulada se traslada a la estructura electrónica, que varía con la misma periodicidad.

Las mediciones de los espectros de conductancia por STM de átomos de Co adsorbidos en diferentes sitios de grafeno crecido en Ru(0001) han mostrado la presencia de resonancias Kondo solo en sitios ubicados en los bordes entre las regiones altas y bajas [44, 45]. Motivados por estos resultados, en este capítulo analizamos átomos de Co adsorbidos en grafeno sobre Ru(0001). Después de una introducción para presentar la geometría del sistema, en la sección 5.1 discutimos cálculos DFT del átomo de Co adsorbido en diferentes sitios de la lámina de grafeno ondulada. En la sección 5.2 presentamos el cálculo de los parámetros que definen el Hamiltoniano de Anderson, los niveles de energía y las autoenergías. Nos centramos en las diferencias entre las autoenergías correspondientes a los sitios de adsorción considerados. Teniendo en cuenta las ocupaciones de la capa  $d$  del Co sugeridas por cálculos

DFT, analizamos dos posibles fluctuaciones de carga: entre 7 y 8 electrones en la sección 5.3 y entre 8 y 9 electrones en la sección 5.4. Según las reglas de Hund, esto significa una fluctuación de espín entre  $S = 3/2$  y  $s = 1$  en el primer caso, y entre  $S = 1$  y  $s = 1/2$  en el segundo. Finalmente, en la sección 5.5 presentamos cálculos de conductancia del sistema considerando las fluctuaciones de las secciones 5.3 y 5.4. Analizamos los resultados para diferentes temperaturas y los comparamos con datos experimentales. Además, presentamos una aproximación que tiene en cuenta la anisotropía de espín al reducir el espacio de configuraciones y discutimos los correspondientes espectros de conductancia. Las conclusiones del capítulo se presentan en la sección 5.6.

## 5.1. Introducción

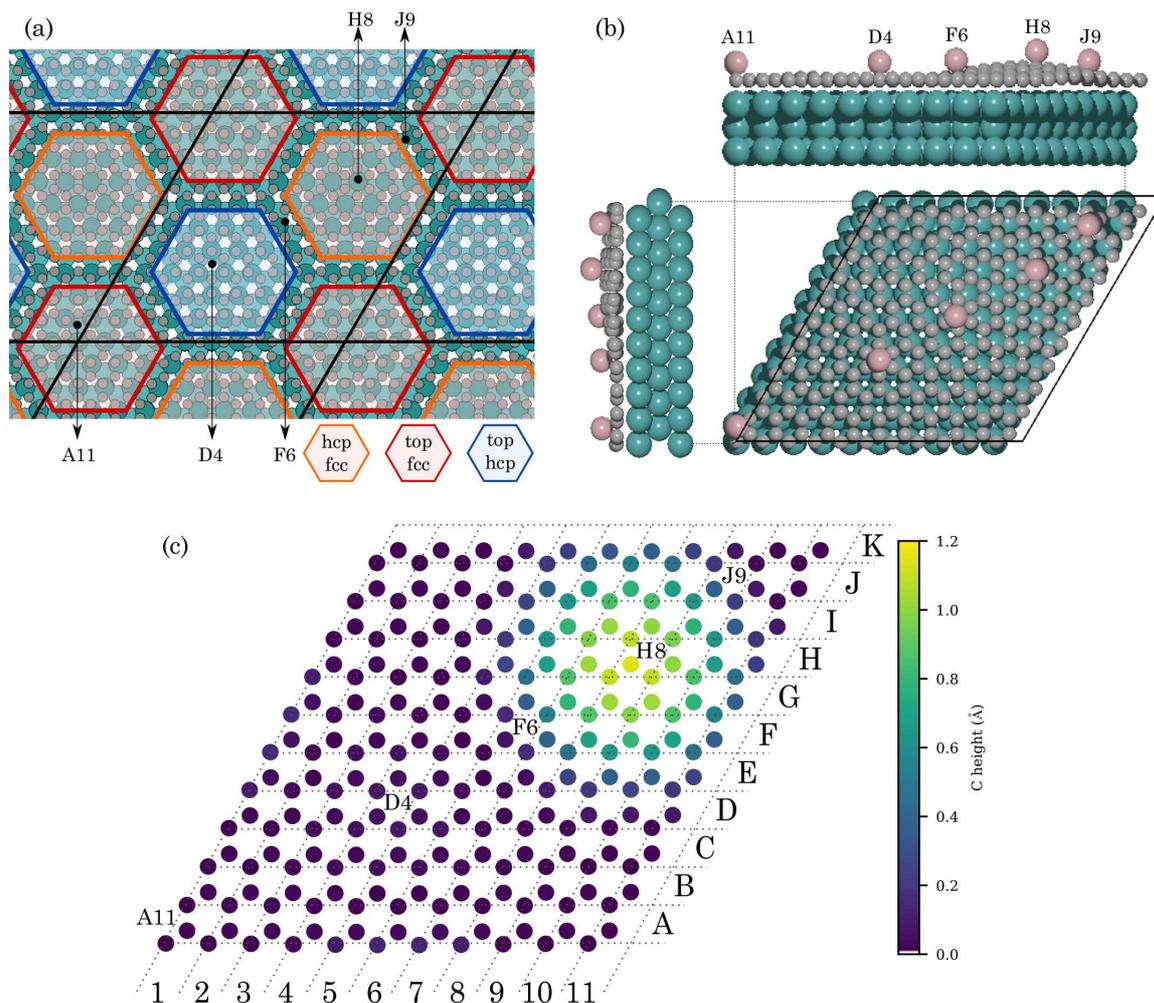
### 5.1.1. Geometría

La periodicidad del patrón de muaré viene dada por la relación entre las estructuras del grafeno y del Ru(0001): once veces la constante de red del grafeno ( $11 \times 2.46 \text{ \AA}$ ) coincide aproximadamente con diez veces la distancia Ru-Ru ( $10 \times 2.7 \text{ \AA}$ ) en la superficie de Ru(0001) [63]. Luego, modelamos el grafeno sobre Ru(0001) con una supercelda de  $11 \times 11$  para la lámina de grafeno, haciéndola coincidir con un *slab* de  $10 \times 10$  de Ru(0001) [65, 66]. La fig. 5.1 muestra la geometría del sistema. Para los cálculos en donde dejamos relajar al sistema utilizamos un *slab* con tres capas, mientras que para el cálculo de la matriz densidad aumentamos el número de capas a cinco. Permitimos que la lámina de grafeno y la capa superior de Ru se relajaran hasta que las fuerzas fueran inferiores a  $0.01 \text{ eV/\AA}$ . Basándonos en experiencias previas [66] utilizamos el funcional PBE-D2 [145, 160], incluyendo la interacción de van der Waals que ha demostrado ser crucial para un cálculo preciso de la ondulación del grafeno. El gran tamaño de la celda nos permitió usar solo el punto  $\Gamma$  en la discretización del espacio recíproco durante la relajación. Para el cálculo de la matriz densidad, usamos una malla de  $5 \times 5$  puntos  $\mathbf{k}$ .

### 5.1.2. Sitios de adsorción del Co

Debido a la diferencia entre las redes, la alineación de la lámina de grafeno con respecto al Ru debajo varía en diferentes partes de la celda. En la fig. 5.1(a) identificamos tres regiones [44, 65, 158]: hcp-fcc, top-fcc y top-hcp. Cada región está etiquetada de acuerdo a la alineación de los átomos de C con respecto a la estructura de Ru, por ejemplo, en la región hcp-fcc, los átomos de C de cada subred de grafeno están en los sitios hcp o fcc de la superficie Ru(0001). La ondulación de la lámina de grafeno se puede observar en las vistas laterales presentadas en la fig. 5.1(b). Las regiones top-fcc y top-hcp están más cerca de la superficie del metal y corresponden a las regiones de valle de la lámina ondulada. Por otro lado, hcp-fcc corresponde a la región superior o cima. Después de relajar el sistema, encontramos que la parte inferior de la lámina de grafeno se ubica a  $2.22 \text{ \AA}$  por encima del *slab* de Ru, mientras que la cima queda  $1.14 \text{ \AA}$  más arriba, de acuerdo con la ref. [66]. Las alturas resultantes de los átomos de C con respecto a la parte inferior de la lámina de grafeno se muestran en la fig. 5.1(c). Además, encontramos que la capa superior de Ru presenta una ligera ondulación de  $\approx 0.03 \text{ \AA}$  que se corresponde con la de la lámina de grafeno, también de acuerdo con resultados experimentales y teóricos existentes [66, 161]. Como en el capítulo 4, utilizamos el cálculo sin el átomo de Co para extraer los datos para construir los parámetros del Hamiltoniano: las autoenergías y los niveles de energía. Se tiene en cuenta que la presencia del Co no modifica la estructura de la superficie.

Mediciones experimentales [44] mostraron que cuando un átomo de Co se adsorbe en las regiones de valle (top-fcc o top-hcp), no se observa una estructura Kondo por STM. Por otro lado, cuando el átomo de Co se coloca en una región de borde entre la cima y uno de los valles, se observa una



**Figura 5.1:** (a) Grafeno en Ru(0001) modelado por una lámina de grafeno de  $11 \times 11$  en un *slab* de  $10 \times 10$  de Ru. Se indican tres regiones, etiquetadas de acuerdo a la alineación de los átomos de C con respecto a la estructura del Ru: hcp-fcc, top-fcc y top-hcp. (b) Átomos de Co adsorbidos en cinco posiciones de referencia: *A11* y *D4* en las regiones de valle top-fcc y top-hcp, *H8* en la región de la cima hcp-fcc y *F6* y *J9* en las regiones de borde entre la cima y cada valle. (c) Altura de los átomos de C con respecto a la parte inferior de la lámina de grafeno, ubicada a 2.2 Å de la superficie de Ru(0001). Se indica la cuadrícula utilizada para nombrar los sitios de adsorción.

estructura Kondo en los espectros de conductancia. Para nuestros cálculos, elegimos cinco posibles sitios de adsorción para el átomo de Co, que se muestran en la fig. 5.1. Dos sitios (*A11* y *D4*) pertenecen a cada una de las dos regiones de valle, top-fcc y top-hcp, respectivamente. El sitio *H8* está ubicado en la cima, en la región hcp-fcc. Este sitio de adsorción no fue observado experimentalmente [44, 45], pero lo incluimos debido a que es la posición más alejada de la superficie de Ru y por lo tanto de la influencia del sustrato. Los dos sitios restantes, etiquetados con *F6* y *J9* están ubicados en las posiciones de borde entre la cima y cada valle. La fig. 5.1(c) indica la cuadrícula utilizada para etiquetar los sitios de adsorción. En la fig. 5.1(b) se puede observar que las posiciones de borde se ubican a los lados de la cima, en una región donde la lámina de grafeno es marcadamente no plana. Calculamos la posición de equilibrio de un átomo de Co en cada una de las cinco ubicaciones. Las alturas del Co, medidas con respecto a las alturas verticales promedio de los seis átomos de C debajo del Co, se presentan en la tabla 5.1. En las posiciones de valle y en la cima, el átomo de Co permanece centrado con respecto al hexágono de C debajo, mientras que en las posiciones de borde, se desplaza del centro del hexágono, debido a que la estructura del grafeno no es plana.

Las ocupaciones orbitales del Co resultantes para los sitios de adsorción seleccionados se presentan en la tabla 5.2, comparados con la ocupación del Co en grafeno aislado calculada en el capítulo 4.

Sitio	<i>A11</i>	<i>D4</i>	<i>F6</i>	<i>J9</i>	<i>H8</i>
Distancia (Å)	1.54	1.55	1.52	1.54	1.53

**Tabla 5.1:** Altura del Co en cada sitio de adsorción, con respecto a la altura media de los seis átomos de C debajo.

Debido a que la lámina de grafeno crecida en Ru(0001) está cargada negativamente [63], la carga en la ocupación del Co es más alta que en el grafeno aislado. Debemos notar que los grupos en los que se dividieron los orbitales  $d$  en el sistema de Co sobre grafeno ( $E1$ ,  $E2$  y  $A1$ ) no son estrictamente válidos en este sistema, ya que la estructura ondulada rompe la simetría. Sin embargo, mantendremos la notación  $E1$ ,  $E2$  y  $A1$ , dado que las diferencias entre los orbitales dentro de un grupo ( $E1$  o  $E2$ ) son pequeñas. Una primera señal de esta afirmación se puede observar en las ocupaciones similares obtenidas para los orbitales de los grupos  $E1$  o  $E2$ , presentados en la tabla 5.2. En la sección 5.2, veremos que este es también el caso para los parámetros del Hamiltoniano, los niveles de energía y las autoenergías.

Posición	$E1 - d_{xz}$	$E1 - d_{yz}$	$E2 - d_{x2}$	$E2 - d_{xy}$	$A1 - d_{z2}$	capa $d$
<i>A11</i>	0.73	0.73	0.79	0.79	0.94	7.96
<i>D4</i>	0.74	0.74	0.79	0.79	0.93	8.01
<i>F6</i>	0.74	0.71	0.80	0.78	0.92	7.90
<i>J9</i>	0.73	0.72	0.79	0.79	0.92	7.91
<i>H8</i>	0.68	0.69	0.80	0.80	0.95	7.82
Grafeno	0.63	0.63	0.81	0.81	0.98	7.72

**Tabla 5.2:** Ocupaciones orbitales para Co adsorbido en diferentes posiciones de grafeno sobre Ru(0001). Incluimos las ocupaciones correspondientes al Co sobre grafeno aislado.

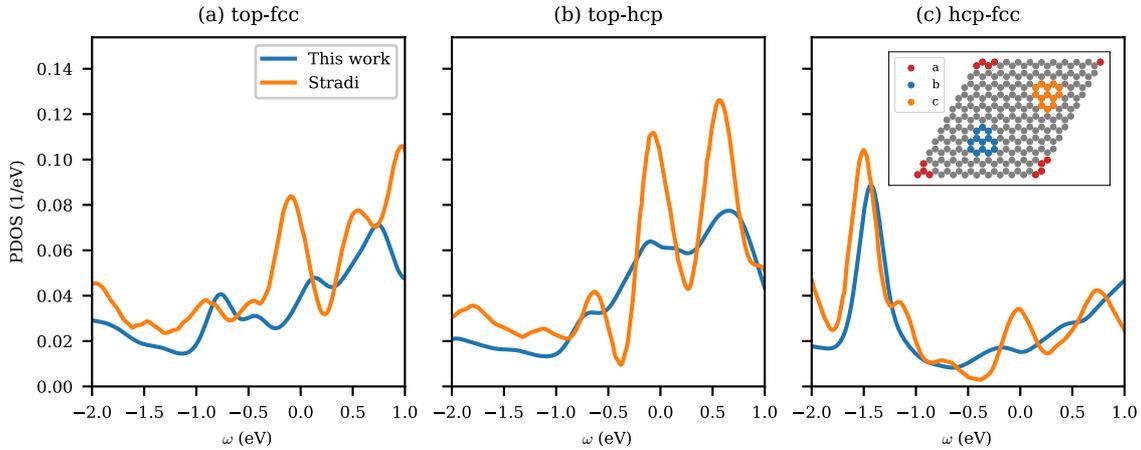
Los valores de ocupación de la tabla 5.2 están generalmente por debajo de 8 electrones (excepto para el sitio  $D4$ ) lo que, siguiendo el criterio del capítulo 4, sugeriría fluctuaciones entre configuraciones con 7 y 8 electrones. Sin embargo, las ocupaciones son muy cercanas a 8 electrones, lo que indica que son posibles fluctuaciones de 8 a 9 electrones. Bajo el enfoque de  $U$ -infinito que estamos usando, consideraremos de forma independiente ambas posibilidades: por un lado un espacio de configuraciones dado por las configuraciones con 7 y 8 electrones y por otro lado el espacio dado por configuraciones con 8 y 9 electrones. La fluctuación de 8 a 9 electrones también está respaldada por resultados DFT previos [44] que sugieren un momento magnético cercano a 1 cuando el Co está adsorbido en sitios de las regiones de cima o borde, es decir, un espín total  $S = 1/2$ .

## 5.2. Cálculo de parámetros

### 5.2.1. Densidad de estados y autoenergías

La estructura de Ru debajo de la lámina de grafeno y la distancia entre los átomos de C y la superficie del metal varían en las diferentes regiones, como se puede ver en la fig. 5.1. Luego, la DOS y más generalmente la matriz densidad del grafeno varían en las diferentes regiones. En la fig. 5.2 mostramos la DOS parcial (PDOS) promedio en los orbitales  $p$  de los átomos de C en las tres regiones indicadas en la fig. 5.1(a), top-fcc, top-hcp y hcp-fcc. Consideramos 13 átomos de cada región, correspondientes a un grupo de tres hexágonos de C indicados en el recuadro de la fig. 5.2(c). Los resultados se comparan con un cálculo análogo presentado en la ref. [65], utilizando el código DFT

VASP [162, 163] con el funcional PBE-D2 y una geometría del sistema similar.

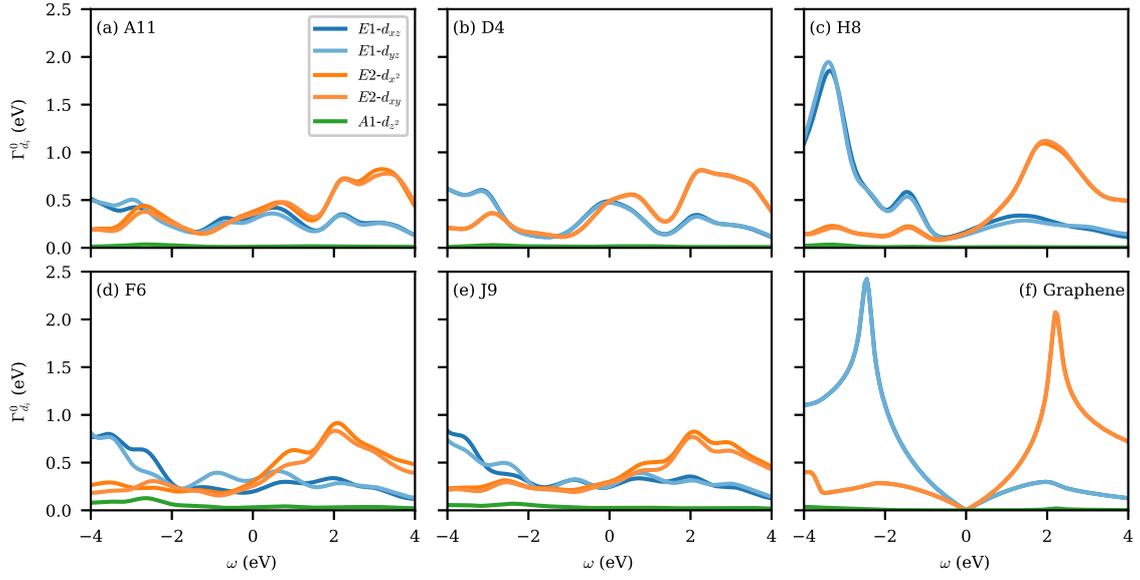


**Figura 5.2:** PDOS promedio en los orbitales  $p$  en cada región de la lámina de grafeno indicada en la fig. 5.1(a), comparada con resultados de Stradi *et al.* [65]. Los átomos de C considerados se indican en el recuadro del panel (c).

Observamos un acuerdo general entre ambos cálculos en las diferentes regiones. Notar que nuestros resultados presentan un comportamiento más suave con la energía, probablemente debido a la inclusión de más puntos  $\mathbf{k}$  en nuestro cálculo. (en la ref. [65] sólo se incluyó el punto  $\Gamma$ ). Nuestra PDOS calculada en el nivel de Fermi es distinta de cero y mayor para las posiciones de valle, de acuerdo con observaciones previas [44].

El cálculo de las autoenergías no interactuantes para los orbitales  $d$  del Co se realiza como en la sección 4.4.1. La distribución de los átomos de C debajo del Co es diferente para cada posición, por lo que calculamos los acoplamientos diméricos átomo-átomo para los cinco sitios de adsorción. Como en el caso de Co en grafeno aislado, el acoplamiento del Co con la lámina de grafeno queda prácticamente definido por los seis átomos de C del hexágono debajo del átomo de Co. Al incluir hasta 24 átomos de C vecinos, verificamos que las autoenergías están convergidas con el número de átomos de C. Además, verificamos que los anchos de Anderson que involucran diferentes orbitales  $d$  son despreciables, por lo que usamos las expresiones diagonales en nuestros cálculos correlacionados (ec. (3.68)). Los anchos de hibridación de Anderson calculados  $\Gamma_D^0$  (ec. (2.105)) se presentan en la fig. 5.3.

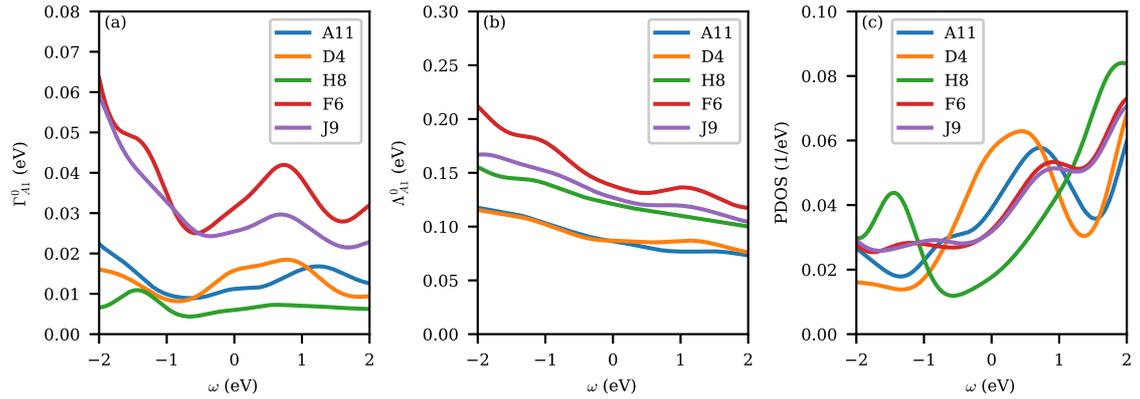
Los anchos de hibridación de los orbitales de Co para los diferentes sitios de adsorción muestran similitudes con los resultados del grafeno aislado, fig. 5.3(f). Mientras que el ancho de hibridación de los orbitales  $E1$  tiende a ser mayor por debajo del nivel de Fermi ( $E_F$ ), los orbitales  $E2$  presentan una hibridación mayor por encima del  $E_F$ . Dado que el sitio  $H8$  está ubicado en la cima de la ondulación y, por lo tanto, más lejos de la superficie de Ru, las autoenergías resultantes (fig. 5.3(c)) son más similares a las obtenidas en el caso del grafeno aislado. El comportamiento asimétrico en energía de los anchos de Anderson de  $E1$  y  $E2$  es menos marcado en los sitios de adsorción  $A11$  y  $D4$  ubicados en las regiones de valle (figs. 5.3(a)–(b)). Cabe señalar que la dependencia lineal de los diferentes  $\Gamma_D^0$  cerca del nivel de Fermi y el nulo acoplamiento en el  $E_F$  observados en grafeno aislado (fig. 5.3(f)), relacionados con la presencia del punto de Dirac, se pierden en el cálculo de la lámina ondulada. En cambio, se observa un acoplamiento relativamente grande para los orbitales con simetría  $E1$  y  $E2$  en comparación con el orbital  $A1$ , lo que constituye una diferencia importante con el caso de grafeno aislado. Al igual que con grafeno aislado, el acoplamiento con el orbital  $d_{z^2}$  es el menor. Observar que los anchos de los orbitales dentro de un grupo, por ejemplo  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  para  $E1$ , son muy similares. La desviación entre los orbitales dentro de cada grupo es más evidente en los sitios de adsorción de borde ( $F6$  y  $J9$ ), correspondientes a las posiciones en las que la naturaleza no plana del grafeno ondulado



**Figura 5.3:** Anchos de Anderson para cada orbital  $d$  y sitio de adsorción del Co en la lámina de grafeno ondulado.

es más marcada (ver fig. 5.1), y particularmente en el sitio  $F6$ .

A pesar de que  $\Gamma_{A1}^0$  es pequeño para las diferentes posiciones del Co ( $\approx 0.01$  eV), en las posiciones de borde ( $F6$  y  $J9$ ) el acoplamiento con el orbital  $A1$  es más grande que en los otros sitios. Esto se ve mejor en la fig. 5.4(a), donde comparamos el ancho de hibridación de este orbital para los diferentes sitios de adsorción. La fig. 5.4(b) muestra la parte real de la autoenergía de Anderson,  $\Lambda_{A1}^0$ . Hay una pequeña pero notable diferencia en el corrimiento de energía para las diferentes posiciones del Co, siendo menor en las posiciones de valle.



**Figura 5.4:** (a) Partes imaginarias y (b) reales de la autoenergía de Anderson para el orbital  $A1$  del Co, para los diferentes sitios de adsorción en la lámina de grafeno ondulado. (c) DOS parcial promedio de los orbitales  $p_z$  de los seis átomos de C del hexágono debajo del Co.

Las diferencias en los valores de  $\Gamma_{A1}^0$  cerca del nivel de Fermi para cada sitio de adsorción afectarán a las densidades espectrales en  $E_F$ , ya que la hibridación con la banda al nivel de Fermi permite la presencia de una estructura Kondo. En el caso de considerar que la principal contribución a la conductancia en un experimento STM viene dada por el orbital  $d_{z^2}$ , debido a su mayor acoplamiento con la punta, estas diferencias se transferirán directamente a los espectros de conductancia para un voltaje de polarización muy bajo. En este contexto, es de interés analizar la fuente de las diferencias

en  $\Gamma_{A1}^0$ .

Recordemos que el ancho de Anderson  $\Gamma_{A1}^0 = \Gamma_{d_{z_2}}^0$  se calcula usando la ec. (2.105),

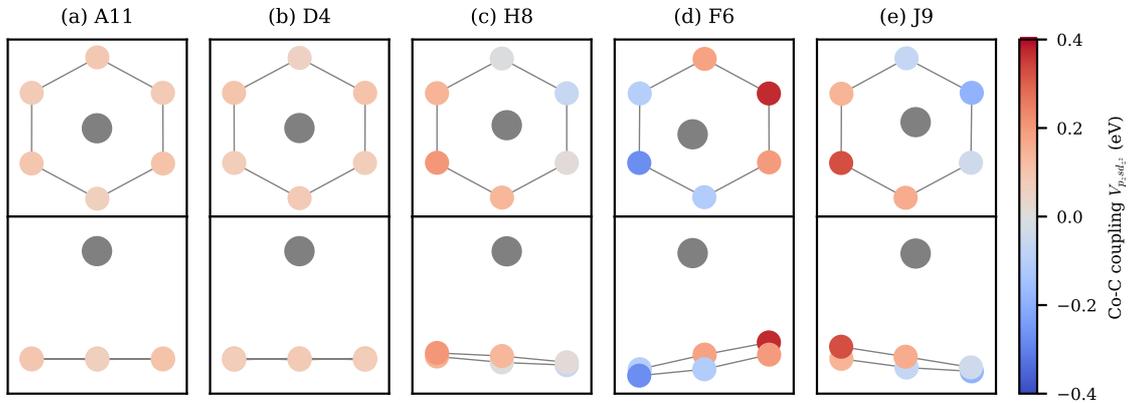
$$\Gamma_{d_{z_2}}^0(\epsilon) = \pi \sum_{\alpha\beta st} \rho_{\alpha\beta st}(\epsilon) V_{\alpha s d_{z_2}}^* V_{\beta t d_{z_2}}, \quad (5.1)$$

donde  $V_{\alpha s d_{z_2}}$  son los acoplamientos diméricos entre el orbital  $d_{z_2}$  del Co y los orbitales  $\alpha$  de los átomos de C de la superficie, etiquetados con  $s$ , y  $\rho_{\alpha\beta st}$  es la matriz densidad de la superficie. En este sistema, la contribución principal al nivel de Fermi viene dada por el orbital  $p_z$  de los átomos de C. Verificamos que si se desprecian los términos no diagonales de la matriz densidad en el cálculo de  $\Gamma_{d_{z_2}}^0$ , los resultados para este orbital son cualitativamente similares, es decir, las posiciones de borde todavía tienen los valores más altos de  $\Gamma_{d_{z_2}}^0$  al nivel de Fermi. Luego, para  $d_{z_2}$  podemos escribir

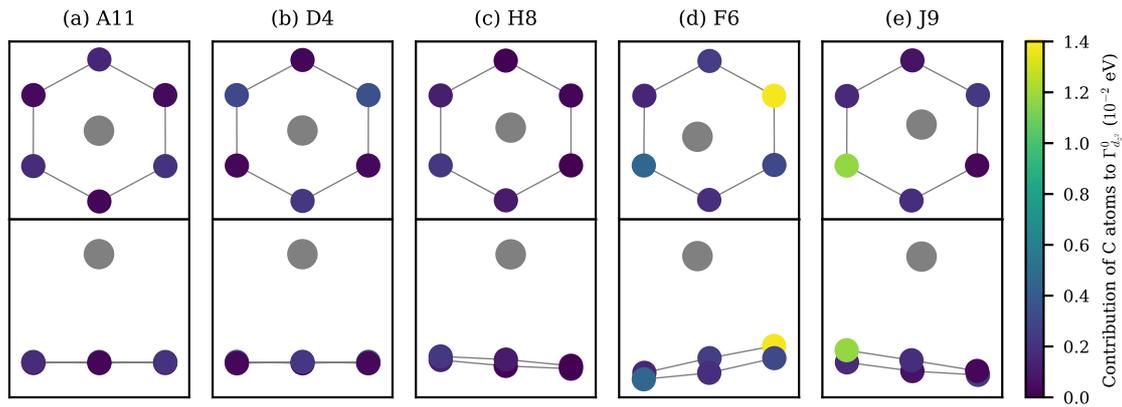
$$\Gamma_{d_{z_2}}^0(\epsilon) \approx \pi \sum_s \rho_{p_z p_z s s}(\epsilon) |V_{p_z s d_{z_2}}|^2. \quad (5.2)$$

Hacemos hincapié en que esta aproximación solo es válida para este orbital, de hecho, los componentes no diagonales de la matriz densidad juegan un papel importante en el cálculo del ancho de hibridación de los orbitales restantes.

En la fig. 5.4(c) presentamos la PDOS promedio de los orbitales  $p_z$  de los seis átomos de C que conforman el hexágono debajo del Co, es decir, la  $\rho_{p_z p_z s s}$  promedio. Como señalamos en la discusión de la fig. 5.2, los sitios en las regiones de valle ( $A11$  y  $D4$ ) tienen las mayores PDOS al nivel de Fermi, mientras que el sitio  $H8$  ubicado en la cima tiene la menor PDOS. Las posiciones de borde tienen valores intermedios de PDOS. Sin embargo, los anchos de Anderson presentados en la fig. 5.4(a) no siguen esta tendencia y son mayores en las posiciones de borde  $J9$  y  $F6$ . Luego, los valores de  $\Gamma_{d_{z_2}}^0$  correspondientes a cada sitio de adsorción deben ser determinados principalmente por las diferencias en los acoplamientos Co-C. En la fig. 5.5 presentamos los acoplamientos diméricos C-Co  $V_{p_z s d_{z_2}}$  para los seis átomos de C del hexágono debajo del Co. En ambas posiciones de borde,  $F6$  y  $J9$ , la superficie no plana deja un átomo de C más cerca del Co, aumentando el acoplamiento entre ellos. Luego, la contribución notablemente mayor al  $\Gamma_{d_{z_2}}^0$  total en la ec. (5.2) de estos átomos de C más cercanos explica el mayor ancho de hibridación calculado en las posiciones de borde. Las contribuciones parciales a  $\Gamma_{d_{z_2}}^0$  (ec. (5.2)) de cada átomo de C del hexágono debajo del Co en cada sitio de adsorción se presentan en la fig. 5.6.

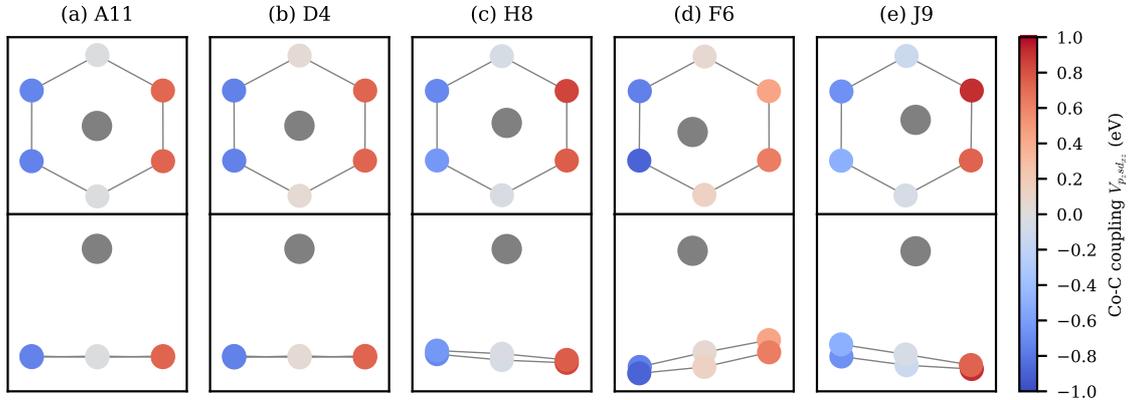


**Figura 5.5:** Vistas superior (fila superior) y lateral (fila inferior) del átomo de Co (indicado en gris) adsorbido en los diferentes sitios, con los seis átomos de carbono (coloreados) correspondientes al hexágono debajo del Co. Los colores de los átomos de C indican la magnitud de los términos de acoplamiento Co-C entre el orbital  $d_{z_2}$  del Co y el orbital  $p_z$  del C.



**Figura 5.6:** Vistas superior (fila superior) y lateral (fila inferior) del átomo de Co (indicado en gris) adsorbido en los diferentes sitios, con los seis átomos de carbono (coloreados) correspondientes al hexágono debajo del Co. Los colores de los átomos de C indican el valor de la contribución del átomo al  $\Gamma_{d_{z^2}}^0$  diagonal de la ec. (5.2).

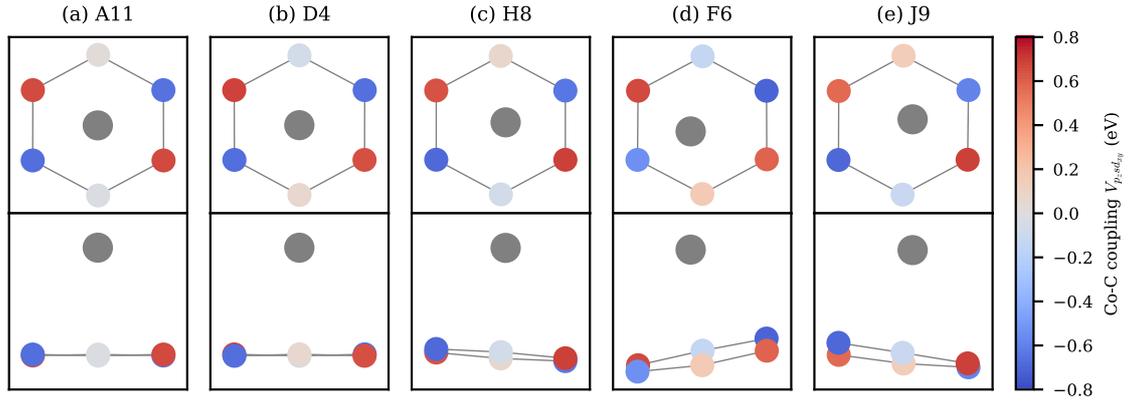
A modo de comparación, en la fig. 5.7 presentamos los acoplamientos del orbital  $p_z$  de los seis átomos de C del hexágono con el orbital  $d_{xz}$  del Co, perteneciente al grupo  $E1$ . Lo mismo se muestra en la fig. 5.8 para el orbital  $d_{xy}$ , perteneciente al grupo  $E2$ . En ambos casos, las diferencias en los acoplamientos de los seis carbonos cuando el Co está en los diferentes sitios de adsorción son menos marcadas que en el caso de  $d_{z^2}$ . La magnitud de los acoplamientos sigue la simetría del correspondiente orbital  $d$  del Co que interactúa con el orbital  $p_z$  de los átomos de C.



**Figura 5.7:** Lo mismo que en la fig. 5.5 para el orbital  $d_{xz}$  del grupo  $E1$ . Vistas del átomo de Co (indicado en gris) adsorbido en los diferentes sitios, con los seis átomos de carbono (coloreados) correspondientes al hexágono debajo del Co. Los colores de los átomos de C indican la magnitud de los términos de acoplamiento Co-C entre el orbital  $d_{xz}$  del Co y el orbital  $p_z$  del C.

### 5.2.2. Niveles de energía

Los niveles de energía se calculan también utilizando el modelo de enlace de a pares, mediante un procedimiento análogo al de la sección 4.4.2. Calculamos los valores de energía para ambas fluctuaciones a considerar, entre 7 y 8 electrones y entre 8 y 9 electrones. Consideramos primero los niveles de energía correspondientes a la fluctuación entre configuraciones con 7 y 8 electrones, en las que un orbital simplemente ocupado captura un segundo electrón, mientras que los orbitales restantes tienen una ocupación total de seis electrones. Mantuvimos las mismas consideraciones utilizadas para el cálculo de Co en grafeno aislado, a saber, los valores asintóticos de los niveles de energía del Co y la



**Figura 5.8:** Lo mismo que en la fig. 5.5 para el orbital  $d_{xy}$  del grupo  $E2$ . Vistas del átomo de Co (indicado en gris) adsorbido en los diferentes sitios, con los seis átomos de carbono (coloreados) correspondientes al hexágono debajo del Co. Los colores de los átomos de C indican la magnitud de los términos de acoplamiento Co-C entre el orbital  $d_{xy}$  del Co y el orbital  $p_z$  del C.

función trabajo, el potencial imagen y la carga negativa del grafeno, proporcionada en este caso por el sustrato en lugar del adsorbato. Los niveles de energía resultantes para cada sitio de adsorción se presentan en la tabla 5.3.

Posición	$E1 - d_{xz}$	$E1 - d_{yz}$	$E2 - d_{x2}$	$E2 - d_{xy}$	$A1 - d_{z2}$
A11	-0.50	-0.49	-0.39	-0.39	-0.61
D4	-0.48	-0.48	-0.39	-0.40	-0.60
F6	-0.52	-0.51	-0.44	-0.44	-0.62
J9	-0.48	-0.48	-0.39	-0.39	-0.59
H8	-0.56	-0.55	-0.45	-0.45	-0.66

**Tabla 5.3:** Niveles de energía (en eV) correspondientes a la fluctuación entre configuraciones con 7 y 8 electrones, para Co adsorbido en diferentes sitios en grafeno sobre Ru(0001).

Observamos que los niveles de energía por orbital son similares para todos los sitios de adsorción considerados, por lo que la diferencia más importante entre las diferentes posiciones del Co viene dada por el cambio en las autoenergías. Por lo tanto, para nuestros cálculos de las fluctuaciones entre configuraciones con 8 y 7 electrones, consideraremos una separación entre orbitales de  $\epsilon_{E2} - \epsilon_{E1} = 0.1$  eV y  $\epsilon_{A1} - \epsilon_{E1} = -0.1$  eV para todos los sitios de adsorción.

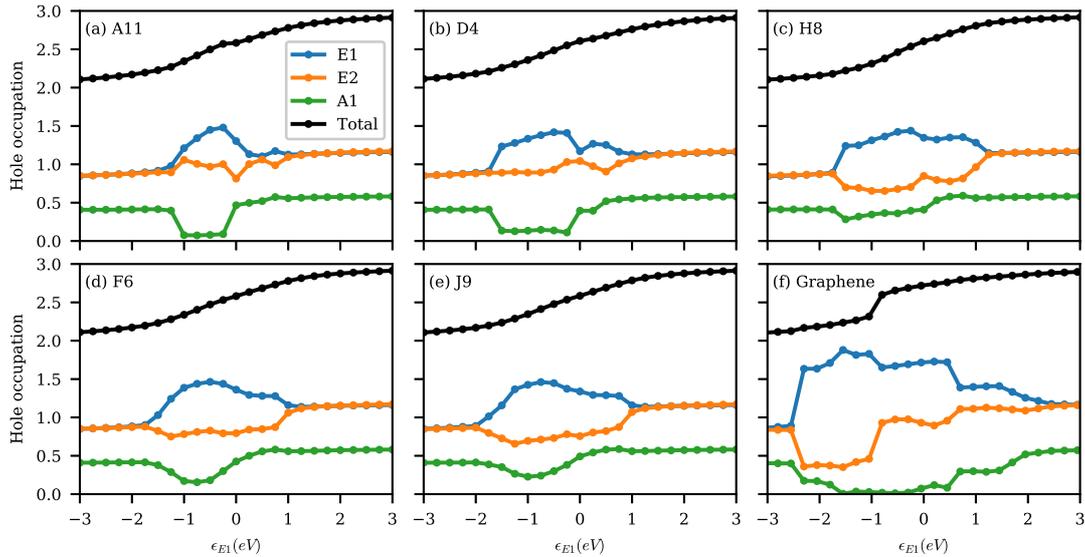
El cálculo de los niveles de energía correspondientes a la fluctuación entre configuraciones con 8 y 9 electrones se realiza de la misma manera. Teniendo en cuenta el cálculo DFT, la ocupación de la capa  $d$  del estado fundamental debería estar cerca de 8 electrones. Esto significa un mayor peso de las configuraciones con dos huecos en la capa  $d$ , de manera que los niveles de energía correspondientes a las fluctuaciones entre configuraciones con 8 y 9 electrones se ubicarán por encima del  $E_F$ . Después de considerar la función trabajo y el potencial imagen, el cálculo de enlace de a pares de los niveles de energía activos en la fluctuación entre configuraciones con 8 y 9 electrones da un valor de  $\epsilon_{E1} \approx 5$  eV para los diferentes sitios de adsorción. Como antes, la diferencia entre los cinco sitios de adsorción es despreciable, por lo que consideramos la prácticamente idéntica separación obtenida para todos ellos,  $\epsilon_{E2} - \epsilon_{E1} = -0.1$  eV y  $\epsilon_{A1} - \epsilon_{E1} = -0.2$  eV.

### 5.3. Fluctuación entre configuraciones con 7 y 8 electrones

#### 5.3.1. Ocupaciones y densidades espectrales

Como en el caso de Co en grafeno, consideramos la fluctuación entre configuraciones con 7 y 8 electrones, es decir, entre 3 y 2 huecos. Dado que el sitio *F6* presenta mayores diferencias en las autoenergías de los orbitales dentro de un grupo de simetría dado (fig. 5.3), realizamos cálculos considerando todos los orbitales *d* como no equivalentes. En este caso, las diez configuraciones con  $S = 3/2$  y diez con  $s = S - 1/2 = 1$  conducen a un total de 30 fluctuaciones no equivalentes (NEF) que fueron incluidas. Para los restantes sitios de adsorción, para los cuales las autoenergías son prácticamente idénticas dentro de cada grupo de simetría, los resultados prácticamente no varían al considerar el conjunto completo con 30 fluctuaciones o al considerar el conjunto reducido con 11 NEF, correspondiente al caso en que los orbitales de *E1* y *E2* están degenerados e igualmente acoplados con el sustrato (ver sección 4.3.3). Luego, en lo que sigue consideramos el espacio reducido de 11 NEF para todos los sitios excepto para el *F6* donde usamos el cálculo del espacio completo con 30 NEF. Sin embargo, los resultados son muy similares para ambos orbitales de *E1* y *E2*, de manera que en la discusión de las densidades espectrales presentamos un solo orbital,  $d_{xz}$  para el grupo *E1* y  $d_{x^2-y^2}$  para el grupo *E2*. Basados en los resultados del modelo de enlace de a pares (tabla 5.3), asumimos que las energías de los orbitales dentro de cada grupo permanecen degeneradas, con una separación entre ellas dada por  $\epsilon_{E2} - \epsilon_{E1} = 0.1$  eV y  $\epsilon_{A1} - \epsilon_{E1} = -0.1$  eV. Los cálculos en esta sección se realizan considerando una temperatura  $T = 4.2$  K, a menos que se indique lo contrario.

En la fig. 5.9 presentamos la ocupación de huecos por grupo orbital (ecs. (3.106a–b)) para cada sitio de adsorción del Co, en función de la posición del nivel de energía de los orbitales *E1* y manteniendo la separación de referencia. Cabe señalar que los resultados no varían significativamente cuando las separaciones entre los niveles de energía se incrementan en  $\approx 0.1$  eV, ya que el corrimiento de energía introducido por la parte real de las autoenergías juega un papel más importante que la separación de los niveles de energía originales.

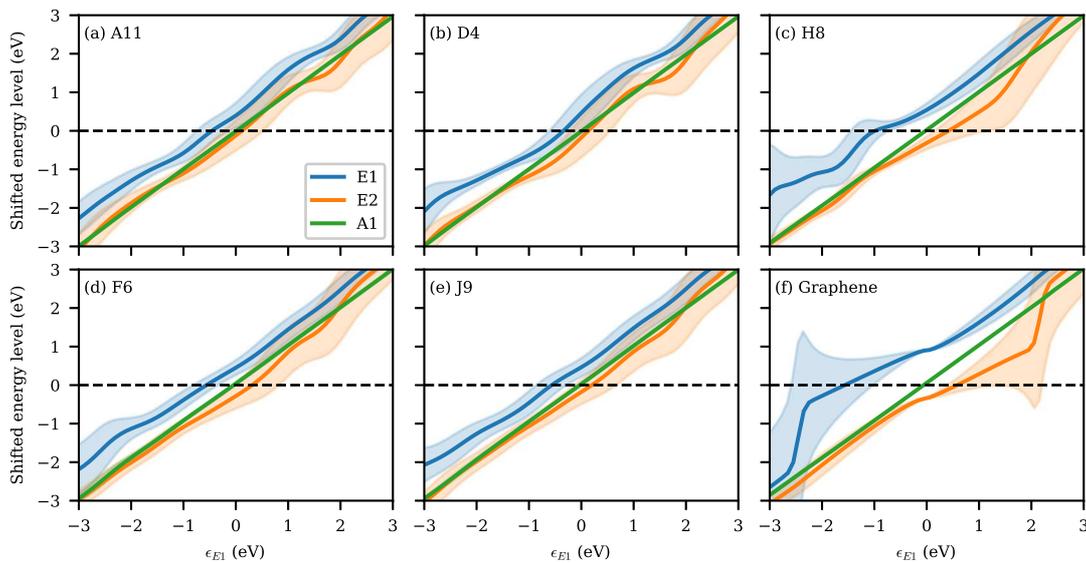


**Figura 5.9:** (a)-(e) ocupaciones por grupo orbital en función de la posición del nivel de energía  $\epsilon_{E1}$ , y manteniendo la separación de referencia, para cada sitio de adsorción del Co. (f) Ocupación total de huecos para los diferentes sitios de adsorción.

Los diferentes sitios de adsorción muestran una evolución cualitativamente similar de la ocupación de huecos con las posiciones del nivel de energía. Para energías por debajo de  $\epsilon_{E1} \approx -1.5$  eV, la

ocupación de los cinco orbitales es la misma y las configuraciones con dos huecos son las más probables, debido a que los niveles de energía con sus anchos se ubican muy por debajo del nivel de Fermi. De la misma manera, cuando los niveles de energía están suficientemente por encima de  $E_F$ , a energías  $\epsilon_{E1} \gtrsim 1.5$  eV, las ocupaciones convergen nuevamente al mismo valor para los diferentes orbitales y las configuraciones con tres huecos tienen el mayor peso. Cuando los niveles de energía están más cerca del  $E_F$ , los orbitales  $E1$  están ocupados preferentemente por huecos, mientras que la ocupación del orbital  $A1$  disminuye. La ocupación de huecos de  $E2$  muestra un comportamiento más variable.

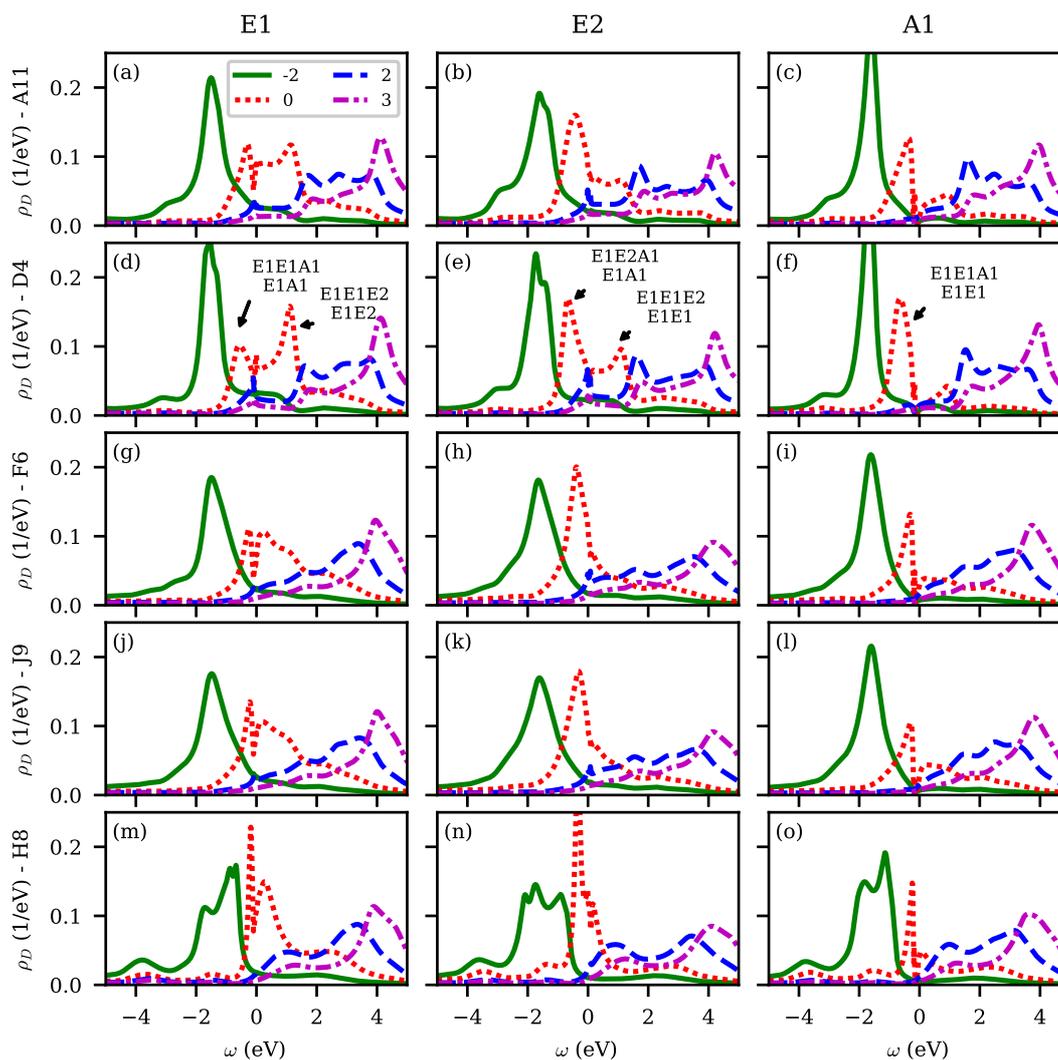
Podemos comparar estos resultados con la evolución de la ocupación del Co en grafeno aislado, presentada en la fig. 4.5(c) y reproducida en la fig. 5.9(f). Para Co en grafeno aislado, las ocupaciones comienzan a diferenciarse de sus valores límite más lejos del nivel de Fermi, en  $\approx \pm 2.5$  eV. Además, la variación en las ocupaciones cercanas al  $E_F$  es mayor en el grafeno aislado. Las diferencias en la evolución de la ocupación se pueden relacionar con el corrimiento y ensanchamiento de los niveles de energía en cada caso, mostrados en la fig. 5.10. La evolución en el caso del grafeno aislado se discutió en la sección 4.5.1. El cambio abrupto en la parte real de la autoenergía de Anderson  $\Lambda_{E1}^0$  a  $\epsilon_{E1} \approx -2.5$  eV, relacionado al pico en la parte imaginaria  $\Gamma_{E1}^0$  (fig. 5.3(f)), produce la separación de las ocupaciones orbitales en esta posición del nivel de energía. El pico en  $\Gamma_{E2}^0$  a  $\epsilon_{E1} \approx 2.5$  eV tiene un efecto similar. En el caso de grafeno crecido en Ru(0001), los picos en  $\Gamma_{E1}^0$  y  $\Gamma_{E2}^0$  están parcialmente presentes solo en el sitio  $H8$ , que es la posición más alejada del sustrato. Por lo tanto, la evolución de los niveles de energía es más suave para los sitios de adsorción en el grafeno ondulado. Como puede verse en la fig. 5.10, los niveles de energía deben estar más cerca de  $\epsilon_{E1} = 0$  eV para permitir que los niveles ensanchados y corridos crucen  $E_F$  e induzcan una variación en la ocupación de los orbitales correspondientes. Los anchos de los niveles de energía también son más uniformes para el grafeno crecido en Ru(0001), particularmente en  $E_F$ , dado que el punto de Dirac ya no está presente en este sistema. Esto produce una dependencia más suave de las ocupaciones con las posiciones de los niveles de energía, que muestra menos estructuras que en el caso del grafeno aislado.



**Figura 5.10:** Niveles de energía corridos por la parte real de la autoenergía de Anderson y ensanchados por su parte imaginaria evaluada en el nivel original. Comparamos los resultados para (a)-(e) los diferentes sitios de adsorción de Co en grafeno en Ru y (f) en grafeno aislado.

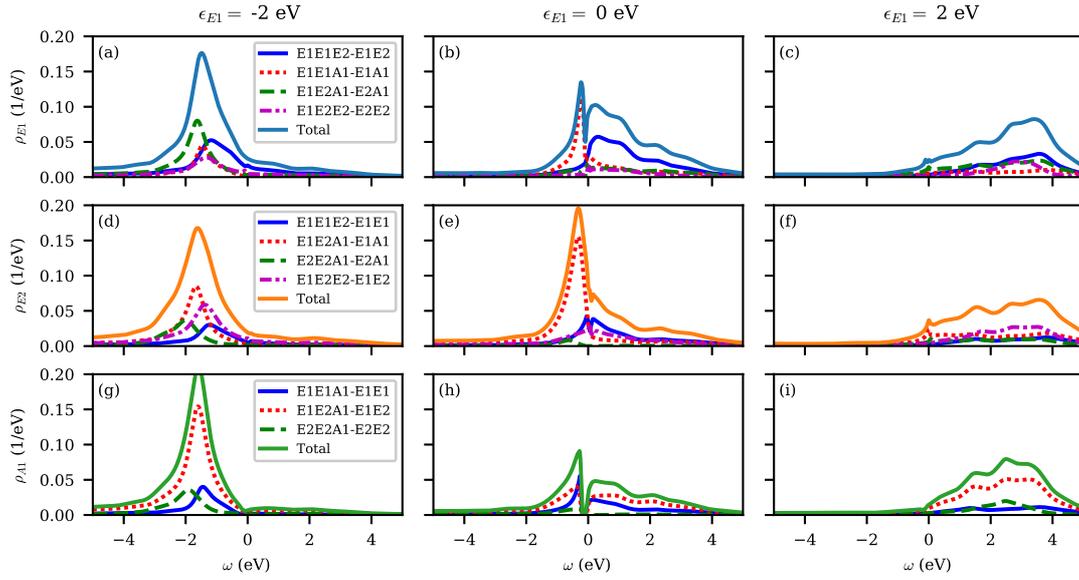
En la fig. 5.11 presentamos las densidades espectrales del Co para los diferentes sitios de adsorción y en cuatro posiciones de los niveles de energía, con  $\epsilon_{E1}$  a  $-2$  eV,  $0$  eV,  $2$  eV y  $3$  eV. Cuando los niveles están muy por debajo ( $-2$  eV) o por encima ( $2$  eV) del nivel de Fermi, las densidades espectrales de los

diferentes orbitales tienden a ser similares, con el peso espectral ubicado principalmente por debajo o por encima de  $E_F$ , respectivamente. En la región intermedia cercana al nivel de Fermi, las densidades espectrales presentan estructuras más complejas, introducidas por las diferentes contribuciones de las posibles transiciones. Para ilustrar este punto, en la fig. 5.12 presentamos las contribuciones de cada fluctuación a las densidades espectrales para los tres grupos de simetría en el sitio de adsorción  $J9$ , con  $\epsilon_{E1}$  a  $-2$  eV,  $0$  eV y  $2$  eV. Mientras que para el grafeno aislado observamos resonancias más definidas, producto de los anchos de Anderson que tienden a cero en el nivel de Fermi, en este caso las densidades espectrales son más extendidas, en correspondencia con anchos de interacción más uniformemente extendidos en energía (ver fig. 5.3).



**Figura 5.11:** Densidades espectrales para cada sitio de adsorción del Co (filas), para los tres grupos de simetría (columnas) y para cuatro posiciones del nivel de energía,  $-2$  eV,  $0$  eV,  $2$  eV y  $3$  eV. Las transiciones con mayores contribuciones a las densidades espectrales  $E1$ ,  $E2$  y  $A1$  se indican en los paneles (d), (e) y (f), respectivamente (ver fig. 5.12). Las mismas transiciones aplican a los sitios de adsorción restantes.

A  $\epsilon_{E1} = 0$  eV, la densidad espectral de los orbitales  $E1$  (primera columna de la fig. 5.11) está conformada principalmente por los aportes de dos fluctuaciones, que se indican en el panel (d). Estas contribuciones pueden diferenciarse en la fig. 5.12(b) para el sitio  $J9$ . Por encima del nivel de Fermi, el peso espectral está asociado con la fluctuación entre las configuraciones  $E1E1E2$  y  $E1E2$ . Esta contribución también se observó en el caso de grafeno aislado (fig. 4.6(a)). En ese caso, observamos una pequeña contribución a la densidad espectral por debajo del nivel de Fermi, asociada a la transición



**Figura 5.12:** Contribución de las diferentes fluctuaciones a las densidades espectrales para el sitio de adsorción  $J_9$  del Co, para los tres grupos de simetría (filas) y para tres posiciones del nivel de energía  $\epsilon_{E1}$ ,  $-2$  eV,  $0$  eV y  $2$  eV (columnas).

entre  $E1E1A1$  y  $E1A1$ . En este caso, la contribución es considerablemente mayor, en la misma escala que la resonancia asociada con la transición  $E1E1E2-E1E2$ . Este cambio evidencia una mayor ocupación de la configuración  $E1A1$ , como lo muestra el pico de la transición  $E1E1A1-E1A1$  ubicado debajo de  $E_F$  en la fig. 5.12(b). Las densidades espectrales de  $E1$  de todos los sitios de adsorción (paneles (a), (d), (g), (j) y (m) de la fig. 5.11) presentan distribuciones similares del peso espectral, asociadas con las transiciones descritas.

De la misma manera, las densidades espectrales de los orbitales  $E2$  en  $\epsilon_{E1} = 0$  eV (segunda columna de la fig. 5.11) presentan una contribución por encima de  $E_F$  dada por la transición  $E1E1E2-E1E1$ , que era la principal resonancia presente cuando estudiamos Co en grafeno aislado (fig. 4.6(b)). En el presente sistema, la fluctuación  $E1E2A1-E1A1$  también participa con una gran contribución, mostrando una ocupación importante de la configuración  $E1A1$  (ver fig. 5.12(e)). Ambas transiciones están referenciadas en la fig. 5.11(e), y aplican a la segunda columna de la fig. 5.11. Finalmente, la estructura resonante en las densidades espectrales de  $A1$  para cada sitio de adsorción, presentadas en la tercera columna de la fig. 5.11, viene dada principalmente por una única transición, correspondiente a la fluctuación  $E1E1A1-E1E1$ . Además, la contribución de la fluctuación  $E1E2A1-E1E2$  también es relevante (fig. 5.12(h)).

De las densidades espectrales a  $\epsilon_{E1} = 0$  eV podemos concluir que las configuraciones más relevantes con dos huecos son  $E1E1$  y  $E1A1$ , mientras que las correspondientes con tres huecos son  $E1E1A1$  y  $E1E1E2$ . Como notamos para este sistema, las densidades espectrales calculadas con los niveles de energía cerca del nivel de Fermi son más extendidas y presentan contribuciones dadas por más transiciones, en comparación con los resultados para grafeno aislado del capítulo 4. Ambos efectos pueden relacionarse con el valor de  $\Gamma_D^0$  para los orbitales  $E1$  y  $E2$  cerca del nivel de Fermi: mientras que tienden a cero en el caso del grafeno aislado, son aproximadamente constantes en este caso de grafeno ondulado.

Volviendo a la fig. 5.12, podemos observar que para  $\epsilon_{E1}$  bien por debajo (encima) del  $E_F$ , las densidades espectrales  $\rho_{E1}$  y  $\rho_{E2}$  no corresponden a un estado fundamental con un  $s = 1$  ( $S = 3/2$ ) puro, ya que aún existe peso espectral apreciable por encima (debajo) del  $E_F$ . Estas fluctuaciones entre las configuraciones con  $S$  y  $S - 1/2$  no son incompatibles con un efecto Kondo, pero para este

caso no existe un punto de partida bien definido como en el caso del modelo  $s-d$  [94].

Dado que en un experimento de STM la punta encima del átomo de Co se acopla preferentemente con el orbital  $A1$  y, en menor medida, con los orbitales  $E1$ , las estructuras en el nivel de Fermi en las densidades espectrales correspondientes determinarán las anomalías de polarización cero (ZBA) medidas en los espectros de conductancia. Como discutimos en la sección 4.6.1, se espera un acoplamiento despreciable con los orbitales  $E2$  para una punta ubicada encima del átomo de Co. Luego, analizamos la presencia de estructuras en la energía de Fermi en las densidades espectrales asociadas a los orbitales  $A1$  y  $E1$ .

Podemos usar la ec. (3.114), obtenida en la sección 3.4, para estimar la escala de energía Kondo para diferentes posiciones de los niveles de energía. Consideremos primero el orbital  $A1$ . Teniendo en cuenta que consideramos todos los grupos como no degenerados, la estimación de la posición de la resonancia Kondo asociada a las tres posibles transiciones que tienen a  $A1$  como orbital activo se obtiene usando la ec. (3.115) y los coeficientes de las tablas 4.2 y 4.3. El resultado es independiente de la transición involucrada y viene dado por la ec. (3.118):

$$\omega_{A1}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{A1}}{\Gamma_{A1}}\right), \quad (5.3)$$

con  $\Gamma_{A1} = \Gamma_{A1}^0(E_F)$ . La ec. (5.3) corresponde a un Kondo de espín  $S$  con un solo canal.

Con respecto al grupo  $E1$ , recordemos que para el sitio de adsorción  $F6$  estamos trabajando con el espacio completo con 30 fluctuaciones no equivalentes y considerando las diferentes autoenergías de ambos orbitales  $E1$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . Luego, en la estimación de la posición de la resonancia Kondo con la ec. (3.114) mantenemos los anchos de Anderson de cada orbital, que en principio pueden ser diferentes. Dado que ambos orbitales se toman como degenerados, obtenemos las ecs. (3.120a–b):

$$\omega_{E1,Q=E2A1/E2E2}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{\Gamma_{E1} + (2S+1)\Gamma_{\tilde{E}1}}\right) \quad (5.4a)$$

$$\omega_{E1,Q=\tilde{E}1A1/\tilde{E}1E2}^{KS} = W \times \exp\left(+\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{2S\Gamma_{\tilde{E}1} - \Gamma_{E1}}\right), \quad (5.4b)$$

donde usamos la notación  $E1$  y  $\tilde{E}1$  en el sentido de que cuando  $E1$  es  $d_{xz}$ ,  $\tilde{E}1$  es  $d_{yz}$  y a la inversa.

La ec. (5.4a) predice una resonancia Kondo para  $\epsilon_D/\Gamma_D > 1$ , mientras que la ec. (5.4b) la habilita para el caso  $\epsilon_D/\Gamma_D < -1$ . El primer caso (ec. (5.4a)) está relacionado con las transiciones entre configuraciones que involucran cero y un huecos en  $E1$ . Para un  $Q$  dado, por ejemplo  $E2A1$ , hay dos posibilidades degeneradas para  $P$ :  $E1E2A1$  y  $\tilde{E}1E2A1$ . El segundo caso (ec. (5.4b)) involucra las transiciones entre configuraciones con uno y dos huecos en  $E1$ . Luego, para un  $P$  dado, digamos  $E1\tilde{E}1A1$ , hay dos posibilidades degeneradas para  $Q$ :  $E1A1$  y  $\tilde{E}1A1$ . La contribución de estas transiciones a la densidad espectral de  $E1$  puede observarse en las figs. 5.12(a)–(c). Cuando  $\Gamma_{E1} = \Gamma_{\tilde{E}1}$ , las ecs. (5.4a–b) se reducen a:

$$\omega_{E1,Q=E2A1/E2E2}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{2(S+1)\Gamma_{E1}}\right) \quad (5.5a)$$

$$\omega_{E1,Q=E1A1/E1E2}^{KS} = W \times \exp\left(+\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{(2S-1)\Gamma_{E1}}\right), \quad (5.5b)$$

que son las ecs. (3.119a–b) encontradas en la sección 3.4.

Debemos tener en cuenta que estas expresiones son una estimación cualitativa en la que se considera el nivel de energía original. En nuestros cálculos, los niveles de energía son corridos por la parte real de las autoenergías, lo que puede introducir variaciones importantes. Más aún, las autoenergías involucradas (ec. (3.103)) pueden introducir diferentes corrimientos de energía para las diferentes

fluctuaciones, de manera que aunque nuestras estimaciones sugieren la misma resonancia Kondo para cada NEF que involucra el mismo orbital activo, esto puede no ser válido en el cálculo completo. Tomemos por ejemplo las fluctuaciones con  $E1$  como orbital activo. La ec. (5.5a) conduce a un pico Kondo cuando  $\epsilon_{E1}$  está por encima de  $E_F$  para las transiciones  $P$ - $Q$   $E1E2A1-E2A1$  y  $E1E2E2-E2E2$ . Por otro lado, para las fluctuaciones  $E1E1A1-E1A1$  y  $E1E1E2-E1E2$ , la ec. (5.5b) requiere que  $\epsilon_{E1}$  esté ubicado debajo del  $E_F$ . En la tabla 5.4 presentamos las predicciones cualitativas (ec. (5.5)) de las resonancias Kondo con el nivel de energía original ubicado respectivamente en  $\epsilon_{E1} = 2$  eV y  $\epsilon_{E1} = -2$  eV, considerando  $W = 20$  eV y el valor representativo de  $\Gamma_{E1} = 0.25$  eV (ver fig. 5.3). Además, presentamos la estimación cuando el nivel se desplaza por la parte real de las autoenergías totales correspondientes a cada transición (ec. (3.103)), evaluadas en el nivel de energía original. Para esta última estimación consideramos las autoenergías calculadas para el sitio de adsorción  $J9$ . Está claro que el efecto del corrimiento del nivel puede ser importante, dando lugar a fuertes variaciones en  $\omega^K$ .

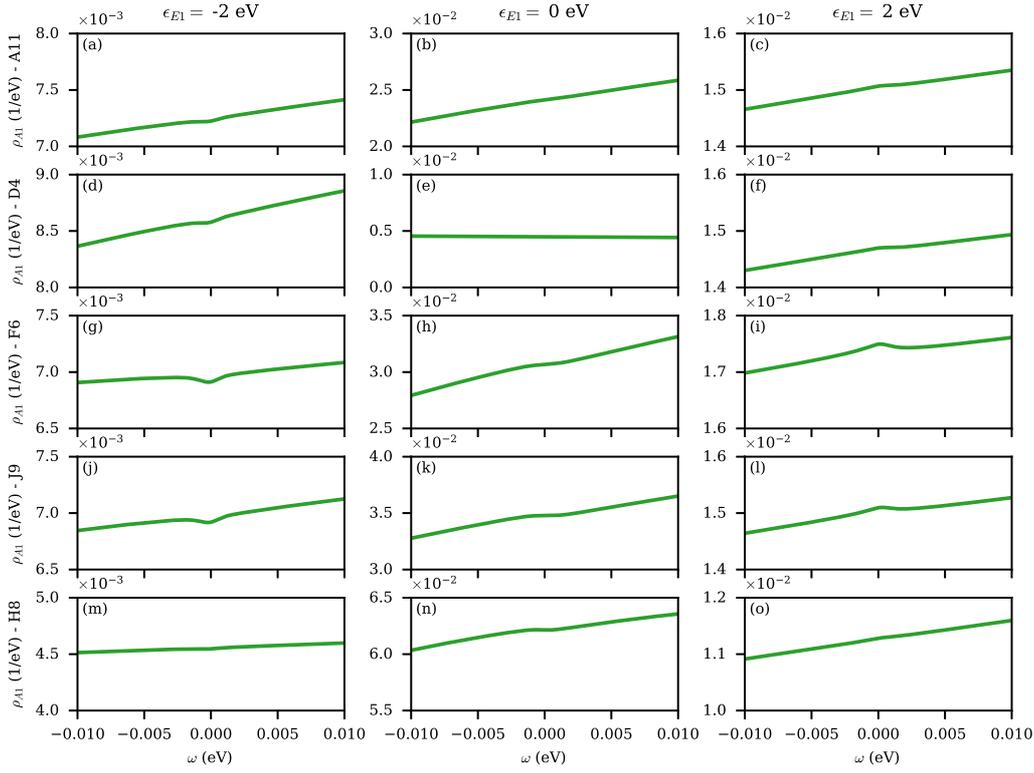
Fluctuación ( $P$ - $Q$ )	$\epsilon_{E1}$ (eV)	$\omega_{E1}^K(\epsilon_{E1})$ (K)	$\epsilon_{E1} + \text{Re}\Sigma_{PQ}$ (eV)	$\omega_{E1}^K(\epsilon_{E1} + \text{Re}\Sigma_{PQ})$ (K)
$E1E1E2-E1E2$	-2	$9.8 \times 10^{-12}$	-0.58	$4.2 \times 10^0$
$E1E1A1-E1A1$	-2	$9.8 \times 10^{-12}$	-0.97	$2.6 \times 10^{-3}$
$E1E2A1-E2A1$	+2	$6.6 \times 10^{-2}$	2.47	$1.8 \times 10^{-3}$
$E1E2E2-E2E2$	+2	$6.6 \times 10^{-2}$	2.76	$2.1 \times 10^{-4}$

**Tabla 5.4:** Posición estimada de la resonancia Kondo con  $S = 3/2$  cuando los orbitales  $E1$  son los canales de conducción y  $\epsilon_{E1}$  está a  $\pm 2$  eV. Los resultados se presentan para el nivel de energía original y el nivel de energía corrido por la parte real de las autoenergías (ec. (3.103)) correspondientes al sitio  $J9$ .

En la fig. 5.13 presentamos un zoom de la densidad espectral del orbital  $A1$  alrededor del nivel de Fermi, para diferentes posiciones de los niveles de energía y cada sitio de adsorción. Cuando el nivel de energía está por debajo del nivel de Fermi, se observa una pequeña depresión en las densidades espectrales (primera columna de la fig. 5.13), que tiende a desaparecer cuando el nivel se acerca al  $E_F$  (segunda columna de la fig. 5.13). Como sugiere la ec. (5.3), un pico Kondo emerge cuando el nivel se encuentra por encima del  $E_F$  (tercera columna de la fig. 5.13), es decir, cuando el estado fundamental se define principalmente por las configuraciones con  $S = 3/2$ . Observamos la presencia de estructuras tipo Kondo mejor definidas para los sitios de borde  $F6$  y  $J9$ , que corresponden a los sitios de adsorción en donde el ancho de hibridación  $\Gamma_{A1}^0$  es mayor cerca del nivel de Fermi (ver fig. 5.4(a)). La estructura apenas se nota para los sitios en las regiones de valle ( $A11$  y  $D4$ ) y prácticamente no se observa en la región de la cima ( $H8$ ), para la cual  $\Gamma_{A1}$  es menor.

Consideramos ahora el grupo  $E1$ . En la fig. 5.14 presentamos las densidades espectrales alrededor del nivel de Fermi cuando el nivel de energía  $\epsilon_{E1}$  se establece en  $-2$  eV,  $0$  eV y  $2$  eV, para cada sitio de adsorción. Como se discutió anteriormente, observamos resonancias tipo Kondo cuando  $\epsilon_{E1}$  está por debajo o por encima de  $E_F$ . En  $\epsilon_{E1} = 0$  eV las varias estructuras en las densidades espectrales son debidas a la contribución de los términos cruzados átomo-banda (ec. (3.69e)).

Podemos obtener una mejor comprensión de la fig. 5.14 analizando las contribuciones de las diferentes transiciones a las densidades espectrales totales. En la fig. 5.15 presentamos la contribución de cada fluctuación a la densidad espectral total del orbital  $E1$  en el sitio  $J9$ . Podemos observar que para el nivel de energía por debajo de  $E_F$  (fig. 5.15(a)), el pico Kondo más relevante se origina en la transición entre  $E1E1E2$  y las dos configuraciones degeneradas con dos huecos  $E1E2$ . La transición entre  $E1E1A1$  y las dos configuraciones degeneradas  $E1A1$  también contribuyen con una resonancia Kondo (fig. 5.15(a)). Como se observa en la fig. 5.12(a), la densidad espectral asociada a la transición  $E1E1E2-E1E2$  muestra un peso apreciable de la configuración con  $S = 3/2$ , mientras que en el caso de  $E1E1A1-E1A1$ , el peso de la configuración  $E1E1A1$  con  $S = 3/2$  es claramente menor. De esta ma-



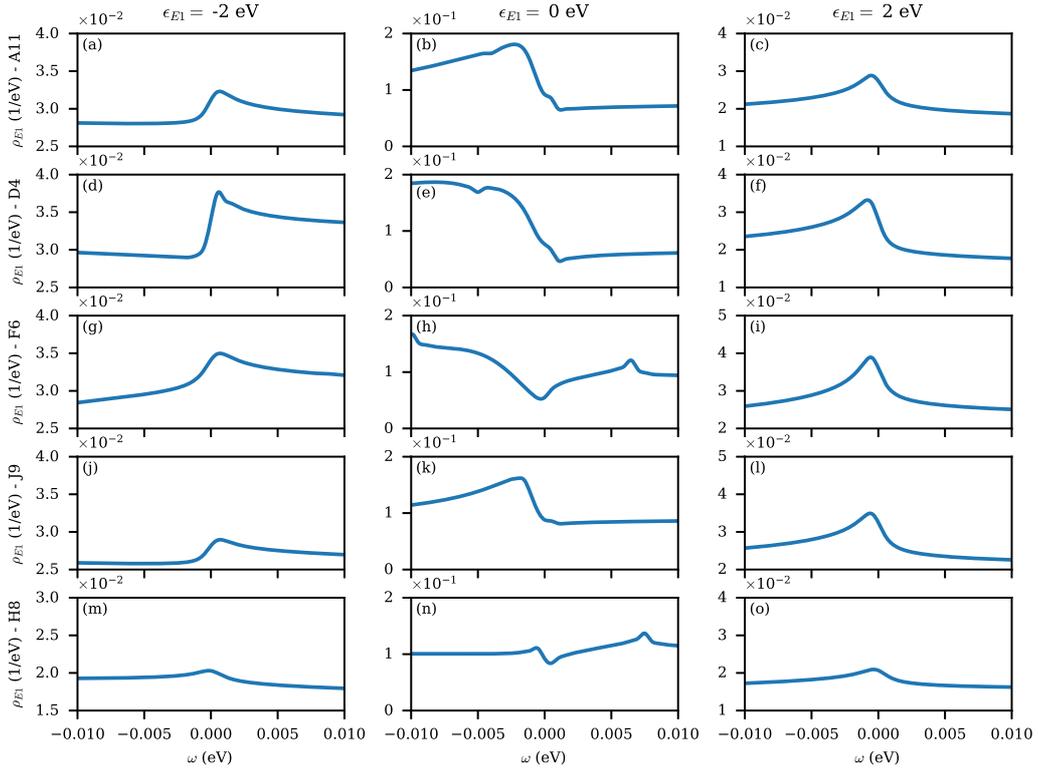
**Figura 5.13:** Densidad espectral del orbital  $d_{z^2}$  alrededor del nivel de Fermi, para cada sitio de adsorción del Co (filas) y para varias posiciones del nivel de energía (columnas). Los paneles de la primera, segunda y tercera columna comparten el mismo rango de escala de  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  y  $2 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$ , respectivamente.

nera, el mayor peso espectral alrededor de la energía de Fermi explica el pico Kondo más pronunciado asociado a la transición  $E1E1E2-E1E2$ . En otras palabras, las resonancias Kondo más prominentes están relacionadas con transiciones más probables que definen la densidad espectral en la energía de Fermi.

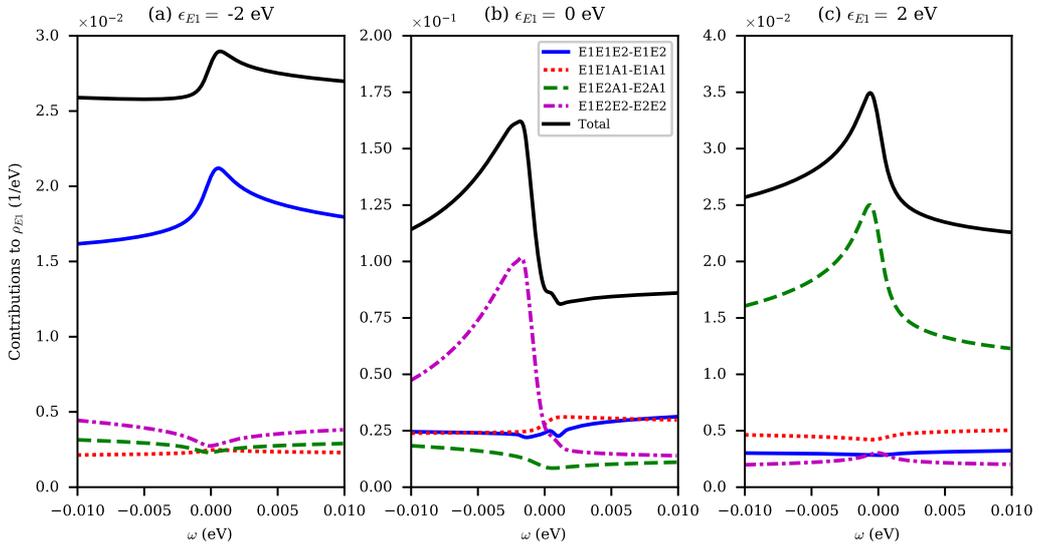
Cuando el nivel de energía está por encima del  $E_F$  (fig. 5.15(c)), las últimas dos transiciones ( $E1E1A1-E1A1$  y  $E1E1E2-E1E2$ ) contribuyen a la densidad espectral con una depresión en  $\omega = 0$  eV. En esta situación, la principal resonancia Kondo está relacionada con la transición  $E1E2A1-E2A1$ , mientras que el otro pico Kondo menos marcado está asociado con la transición entre  $E1E2E2$  y  $E2E2$ . Esto está relacionado con el peso espectral más apreciable en la energía de Fermi de la fluctuación  $E1E2A1-E2A1$  observado en la densidad espectral de  $E1$  (fig. 5.12(c)). El análisis anterior es válido para los sitios de adsorción restantes que se muestran en la fig. 5.14.

Cuando el nivel de energía está en  $\epsilon_{E1} = 0$  eV, el comportamiento de las densidades espectrales correspondientes a los diferentes sitios de adsorción es mixto (segunda columna de la fig. 5.14). En esta posición del nivel de energía, el desplazamiento introducido por la parte real de la autoenergía correspondiente a cada fluctuación puede correr el nivel de energía por debajo o por encima de  $E_F$ , introduciendo picos o depresiones según la posición final del nivel de energía desplazado. Para el sitio  $J9$ , la fig. 5.15(b) muestra una importante contribución de la fluctuación  $E1E2E2-E2E2$ .

Experimentalmente, la temperatura Kondo es típicamente estimada a partir de ajustes de la ZBA introducida por la resonancia Kondo en los espectros de conductancia a muy bajas temperaturas. En la ref. [44], la temperatura Kondo es estimada a partir la mitad del ancho a la mitad del máximo (HWHM) de la ZBA en los espectros de conductancia a  $T = 0.5$  K. Luego, realizamos nuestros cálculos considerando una temperatura de  $T = 0.5$  K y estimamos la temperatura Kondo de manera similar. La estimación se realiza ajustando nuestras densidades espectrales calculadas con la función de Frot



**Figura 5.14:** Densidad espectral del grupo  $E1$  alrededor del nivel de Fermi, para cada sitio de adsorción del Co (filas) y para varias posiciones del nivel de energía (columnas). Los paneles de la primera, segunda y tercera columna comparten el mismo rango de escala de  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  y  $2 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 5.15:** Contribuciones de las posibles fluctuaciones a la densidad espectral del grupo  $E1$  alrededor del nivel de Fermi, para el sitio de adsorción  $J9$  del Co y para varias posiciones del nivel de energía (columnas).

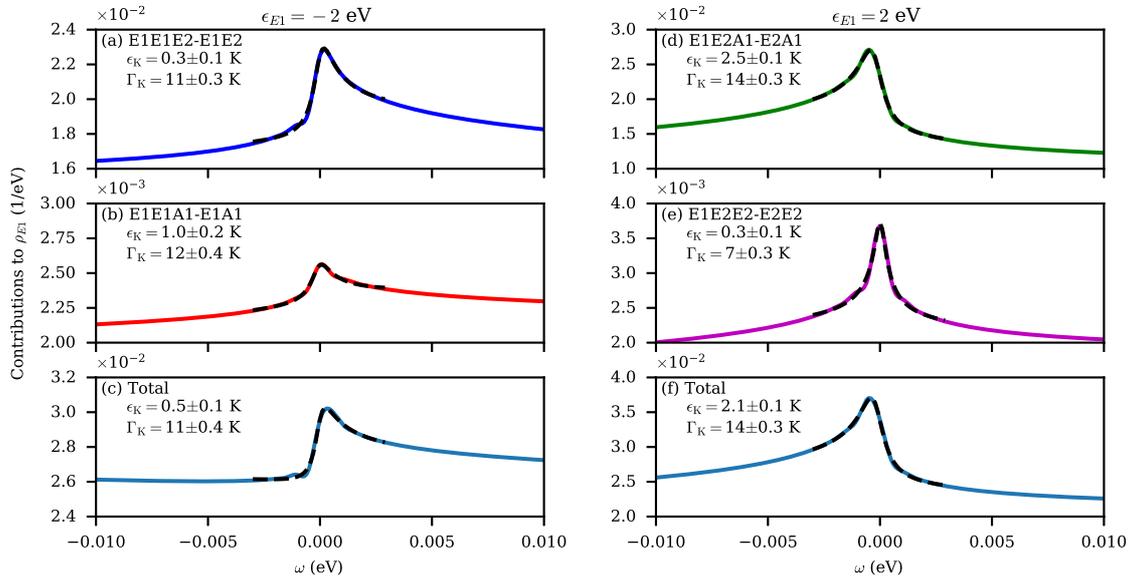
[106, 164] (ver sección 2.6.1),

$$\rho(\omega) = a \text{Im} \left( -ie^{i\phi} \sqrt{\frac{i\Gamma_F}{\omega - \epsilon_0 + i\Gamma_F}} \right) + b\omega + c, \quad (5.6)$$

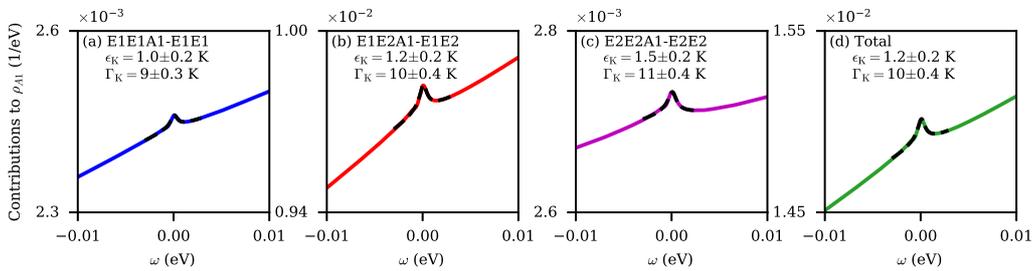
donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son factores que definen la escala y tienen en cuenta el fondo con una dependencia

lineal en  $\omega$  y un corrimiento rígido,  $\phi$  define la forma de la estructura Kondo,  $\epsilon_0$  es el centro del pico y  $\Gamma_F$  es el ancho de Frota. Este último está relacionado con la HWHM de la resonancia, donde usamos la relación  $\text{HWHM} = 2.54\Gamma_F$  [165]. A temperaturas suficientemente bajas, el ancho de Frota es proporcional a la temperatura Kondo, aunque la relación exacta está en discusión [166]. Obtenemos dos estimaciones de la escala de energía Kondo: la posición del centro de la estructura,  $\epsilon_K = |\epsilon_0|$ , y  $\Gamma_K = \text{HWHM}$ .

En la fig. 5.16, presentamos los ajustes no lineales de mínimos cuadrados para la densidad espectral de  $E1$  en el sitio de adsorción  $J9$ , considerando  $\epsilon_{E1}$  en  $-2$  eV y  $2$  eV. Presentamos los ajustes para cada contribución a la densidad espectral que presenta un pico Kondo, y para la densidad espectral total. Las incertezas que se muestran para los valores informados corresponden a las desviaciones estándar de los ajustes no lineales. De la misma manera, la fig. 5.17 muestra los resultados para el mismo sitio de adsorción, pero para el orbital  $A1$ , considerando el nivel de energía en  $2$  eV.



**Figura 5.16:** Contribuciones a la densidad espectral del orbital  $E1$  para la fluctuación de  $S = 3/2$  a  $s = 1$  en el sitio de adsorción  $J9$ , considerando  $T = 0.5$  K y el nivel de energía en  $\epsilon_{E1} = -2$  eV (primera columna) y  $\epsilon_{E1} = 2$  eV (segunda columna). Ajustamos los picos Kondo de las contribuciones parciales y la densidad espectral total con la ec. (5.6) (línea discontinua), y presentamos los parámetros de ajuste relevantes en cada panel.



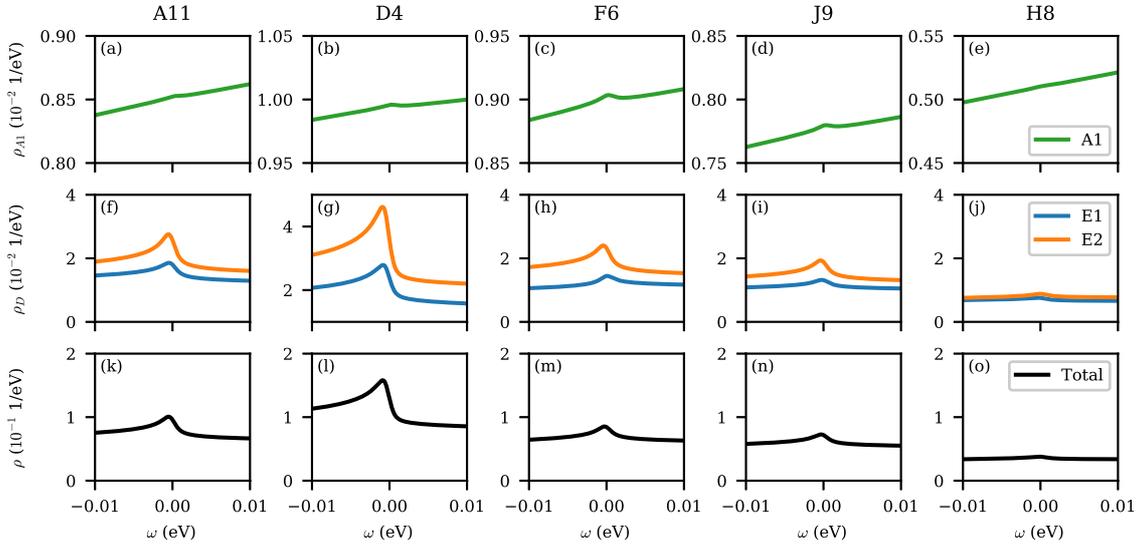
**Figura 5.17:** Contribuciones a la densidad espectral del orbital  $A1$  para la fluctuación de  $S = 3/2$  a  $s = 1$  en el sitio de adsorción  $J9$ , considerando  $T = 0.5$  K y  $\epsilon_{E1} = 2$  eV. Ajustamos los picos Kondo de las contribuciones parciales y la densidad espectral total con la ec. (5.6) (línea discontinua), y presentamos los parámetros de ajuste relevantes en cada panel.

Debemos mencionar que los valores obtenidos dependen en cierta medida de la ventana de energía utilizada para ajustar el pico Kondo con la función de Frota [167]. En las figs. 5.16–17 consideramos una ventana de energía de  $\pm 3$  meV para los ajustes. En la fig. 5.16, los resultados son en gran medida

independientes de la ventana de energía cuando la aumentamos a  $\pm 5$  meV, mientras que valores menores comienzan a presentar problemas para capturar la estructura del pico. En la fig. 5.17, una reducción de la ventana de energía a  $\pm 1.5$  meV prácticamente no varía  $\Gamma_K$ , pero conduce a valores de  $\epsilon_K$  de  $\approx 0.1$  K.

Para ambos orbitales, obtuvimos valores de  $\Gamma_K$  del orden de 10 K y valores de  $\epsilon_K$  del orden de 0.1-1 K, considerando las variaciones de los ajustes con la ventana de energía. Los valores de  $\Gamma_K$  obtenidos, indicativos de la HWHM de la resonancia, están en línea con resultados experimentales, entre  $\approx 5$  K [44] y  $\approx 30$  K [45]. Regresaremos a este punto en la sección 5.5.

El grupo restante de orbitales,  $E2$ , también presenta estructuras Kondo al nivel de Fermi. Las estructuras Kondo permanecen presentes cuando los niveles de energía se desplazan hacia valores más altos. En la fig. 5.18 presentamos un zoom alrededor del nivel de Fermi de las densidades espectrales para cada sitio de adsorción y para los tres grupos orbitales, calculado con los niveles de energía en la posición correspondiente a  $\epsilon_{E1} = 3$  eV. Debemos notar que las estructuras al nivel de Fermi tienen una escala mayor para los orbitales  $E1$  y  $E2$  que para el orbital  $A1$ , es decir, las estructuras son más grandes con respecto al fondo; lo que está relacionado con los mayores anchos de Anderson de los orbitales  $E1$  y  $E2$ . Los paneles (k) a (o) muestran la densidad espectral total, que es la suma de las densidades espectrales de cada orbital. Debemos mencionar que cuando los diversos orbitales presentan diferentes temperaturas Kondo, pueden surgir estructuras Kondo de múltiples etapas, llevando por ejemplo a un efecto Kondo de dos etapas [102]. En nuestro caso, las escalas de energía Kondo de las diferentes contribuciones orbitales a la densidad espectral total son similares y la estructura final se asemeja a un único pico.



**Figura 5.18:** Densidad espectral para cada grupo orbital,  $A1$  (fila superior),  $E1$  y  $E2$  (fila central) y total (fila inferior); para los diferentes sitios de adsorción del Co (columnas) y para las posiciones de los niveles de energía correspondientes a  $\epsilon_{E1} = 3$  eV.

## 5.4. Fluctuación entre configuraciones con 8 y 9 electrones

Como mencionamos en la sección anterior, una fluctuación entre  $S$  y  $S - 1/2$  conduce a una estructura Kondo en la densidad espectral de  $A1$  cuando el nivel de energía está ubicado por encima del  $E_F$ . En la fluctuación entre 3 y 2 huecos estudiada en la sección anterior, el pico Kondo en la densidad espectral de  $A1$  surgía cuando los niveles de la impureza eran corridos a valores de energía

por encima de  $E_F$ , donde las configuraciones ocupadas preferentemente eran aquellas con 3 huecos, es decir, 7 electrones (ver fig. 5.9). Por otro lado, nuestros cálculos DFT sugieren una ocupación de la capa  $d$  más cercana a 8 electrones (tabla 5.2). Por lo tanto, en esta sección analizamos el caso de considerar fluctuaciones entre 8 y 9 electrones (2 y 1 huecos). Las configuraciones con dos huecos, que son los estados de menor espín en la fluctuación entre 7 y 8 electrones, corresponden ahora al estado de mayor espín,  $S = 1$ . Los estados  $s = S - 1/2 = 1/2$  están dados por las cinco configuraciones posibles en las que un solo orbital está ocupado por un hueco. En esta sección, mantendremos la aproximación de considerar iguales los anchos de Anderson de los grupos  $E1$  y  $E2$ , como serían en grafeno aislado, excepto para el sitio de adsorción  $F6$ . Luego, para los sitios restantes, las posibles configuraciones no equivalentes son cinco para  $S = 1$  y tres para  $s = S - 1/2 = 1/2$ . Estas configuraciones se presentan en la tabla 5.5, mientras que las correspondientes fluctuaciones no equivalentes se dan en la tabla 5.6.

$P$	$w_P$	$Q$	$w_Q$
$E1E1$	1	$E1$	2
$E1E2$	4	$E2$	2
$E2E2$	1	$A1$	1
$E1A1$	2	(b) $s = 1/2$	
$E2A1$	2		

(a)  $S = 1$

**Tabla 5.5:** Las cinco posibilidades no equivalentes para (a)  $S = 1$  ( $P$ ) y las tres para (b)  $s = S - 1/2 = 1/2$  ( $Q$ ) de llenar los orbitales de los tres grupos de simetría:  $E1$ ,  $E2$  y  $A1$ .  $w_P$  y  $w_Q$  son el número de configuraciones equivalentes en cada conjunto.

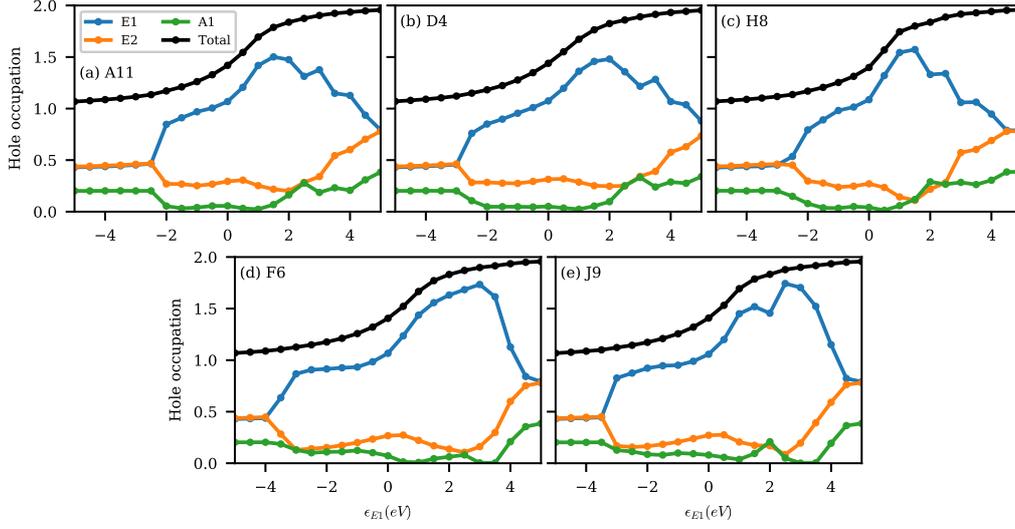
Fluctuación	1	2	3	4	5	6	7	8
$P$	$E1E1$	$E1E2$	$E1A1$	$E1A1$	$E2A1$	$E2A1$	$E1E2$	$E2E2$
$Q$	$E1$	$E1$	$E1$	$A1$	$A1$	$E2$	$E2$	$E2$
$D(P, Q)$	$E1$	$E2$	$A1$	$E1$	$E2$	$A1$	$E1$	$E2$
$w_{PQ}$	1	2	2	1	1	2	2	1

**Tabla 5.6:** Fluctuaciones no equivalentes entre los cinco conjuntos de configuraciones con dos huecos ( $P$ ) y los tres con un hueco ( $Q$ ) en los orbitales del Co. La simetría del orbital activo involucrado en la transición está indicada por  $D(P, Q)$  y el número de transiciones equivalentes para el orbital activo por  $w_{PQ}$ .

### 5.4.1. Ocupaciones y densidades espectrales

Como antes, consideramos la separación de niveles obtenida con el modelo de enlace de a pares y realizamos cálculos para diferentes posiciones de los niveles de energía. En esta sección los cálculos se realizaron considerando  $T = 4.2$  K, a menos que se indique lo contrario. En la fig. 5.19 presentamos las ocupaciones de huecos por grupo de simetría en función de las posiciones de los niveles de energía. La tendencia general de las ocupaciones es similar a la de la sección 5.3.1. Sin embargo, las ocupaciones de los tres grupos se diferencian entre sí en un rango más amplio de niveles de energía, desde  $\approx -3$  eV a  $\approx 4$  eV. En este caso, hay diez configuraciones con mayor espín y cinco con menor espín, en comparación con las diez configuraciones para cada espín en la fluctuación entre 7 y 8 electrones. Luego, la menor cantidad de transiciones involucradas en este caso remarca la diferencia entre los tres grupos orbitales.

Consideremos las densidades espectrales correspondientes a esta fluctuación, presentadas en la fig. 5.20. La principal contribución a la densidad espectral de los orbitales  $E1$ , mostrada en la primera columna de la fig. 5.20 para los cinco sitios de adsorción, viene dada por la fluctuación entre las



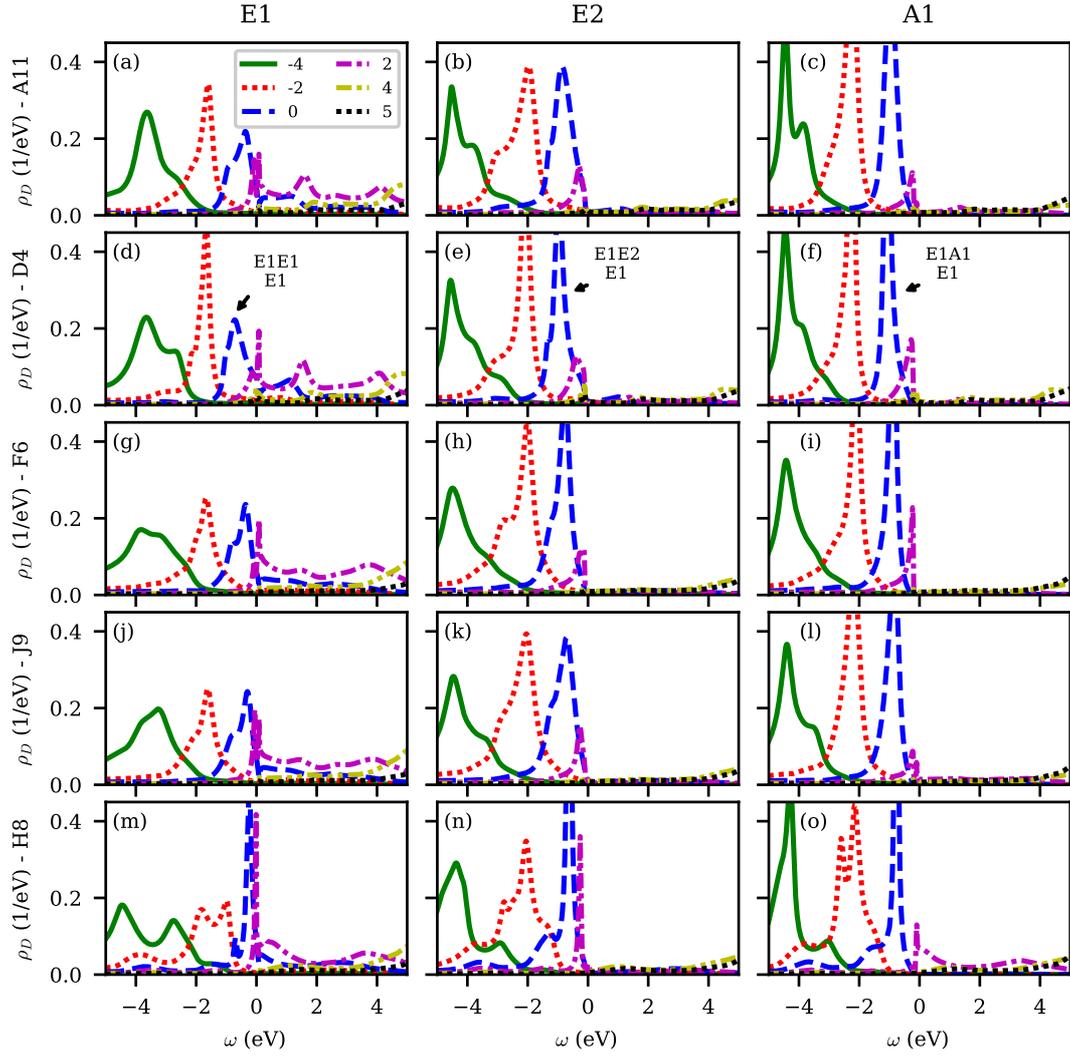
**Figura 5.19:** Ocupaciones por grupo orbital considerando fluctuaciones entre configuraciones con 2 y 1 huecos, en función de la posición del nivel de energía  $\epsilon_{E1}$ , manteniendo la separación de referencia y para cada sitio de adsorción del Co.

configuraciones  $E1E1$  y  $E1$ . La resonancia correspondiente a esta transición se indica en el panel (d), y también se observa para los sitios de adsorción restantes (paneles (a), (g), (j) y (l)). La configuración con dos huecos más favorable está determinada principalmente por las posiciones de los niveles de energía corridos y corresponde a  $E1E1$ . Claramente, el orbital activo de la configuración  $E1E1$  solo puede ser uno de los orbitales  $E1$ . Entonces, esta configuración contribuye solo a la densidad espectral  $\rho_{E1}$ , en la que el orbital activo pertenece al grupo  $E1$ . Por lo tanto, de los tres grupos, solo  $E1$  presenta un peso espectral importante por encima del nivel de Fermi cuando los niveles de energía se acercan a  $E_F$ , que está relacionado con la ocupación de la configuración  $E1E1$ . Esta observación sigue siendo válida en un amplio rango de niveles de energía, desde  $\epsilon_{E1} \approx -2$  eV a  $\epsilon_{E1} \approx 2$  eV. A  $\epsilon_{E1} = 4$  eV, la ocupación de las configuraciones con dos huecos se distribuye entre las diez configuraciones posibles y, por lo tanto, las densidades espectrales de los tres grupos son similares. De la misma manera, muy por debajo del nivel de Fermi ( $\epsilon_{E1} = -4$  eV) los pesos espectrales de las configuraciones con un hueco comienzan a ser más similares.

La densidad espectral del grupo  $E2$  (segunda columna de la fig. 5.20) viene dada principalmente por la transición  $E1E2-E1$ . La resonancia correspondiente a esta transición se ubica por debajo de  $E_F$  para posiciones de los niveles de energía de hasta  $\epsilon_{E1} = 2$  eV, lo que indica una ocupación favorable del orbital  $E1$ . Indicamos la resonancia en el panel (e) y se observa la misma estructura para los sitios de adsorción restantes de la segunda columna de la fig. 5.20. De manera similar, la mayor contribución a  $\rho_{A1}$  en la tercera columna de la fig. 5.20 viene dada por la transición  $E1A1-E1$ , e indicamos la resonancia correspondiente en el panel (f).

Como en la sección anterior, consideramos las estructuras que aparecen al nivel de Fermi en las densidades espectrales. Utilizando los coeficientes dados en las tablas 5.5 y 5.6, es directo comprobar que las ecs. (5.3) y (5.5) siguen siendo válidas en este caso con  $S = 1$ . Por lo tanto, la posición de la resonancia Kondo para las dos transiciones  $P$ - $Q$  posibles del orbital  $A1$  ( $E1A1-E1$  y  $E2-E2A1$ ) viene dada por la expresión:

$$\omega_{A1}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{A1}}{\Gamma_{A1}}\right). \quad (5.7)$$



**Figura 5.20:** Densidades espectrales correspondientes a la fluctuación entre configuraciones con 2 y 1 huecos, para cada sitio de adsorción del Co (filas) y grupo orbital (columnas), y para seis posiciones de los niveles de energía,  $-4$  eV,  $-2$  eV,  $0$  eV,  $2$  eV,  $4$  eV y  $5$  eV. Las transiciones con mayores contribuciones a las densidades espectrales de  $E1$ ,  $E2$  y  $A1$  se indican en los paneles (d), (e) y (f), respectivamente. La misma distribución aplica a los sitios de adsorción restantes.

Para las fluctuaciones de  $E1$  obtenemos las expresiones:

$$\omega_{E1, Q=E2/A1}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{2(S+1)\Gamma_{E1}}\right) \quad (5.8a)$$

$$\omega_{E1, Q=E1}^{KS} = W \times \exp\left(+\frac{2S\pi\epsilon_{E1}}{(2S-1)\Gamma_{E1}}\right). \quad (5.8b)$$

La ec. (5.8b) es válida para la transición con  $Q = E1$ , mientras que la ec. (5.8a) para aquellas con  $Q = A1$  y  $Q = E2$ . De la misma manera, la ec. (5.4) también es válida para la descripción del sitio de adsorción  $F6$ , donde consideramos diferentes anchos de Anderson para  $E1$  y  $\tilde{E}1$ .

En la situación actual con  $S = 1$ , los coeficientes de las escalas de energía Kondo estimadas se modifican con respecto al caso  $S = 3/2$  de la sección 5.3.1. Para el único orbital  $A1$ , el coeficiente  $\kappa = 2S$ , que afecta la relación  $\pi\epsilon_D/\Gamma_D$  en el exponente de la ec. (5.7), disminuye de 3 a 2, de manera que se espera un incremento marcado de la escala de energía Kondo. Para  $E1$ , el coeficiente  $\kappa = 2S/(2(S+1))$  en la ec. (5.5a) cambia de  $3/5 = 0.6$  a  $1/2 = 0.5$ , por lo que para este caso también se

espera un incremento, aunque menos marcado. Finalmente, en la ec. (5.8b),  $|\kappa| = 2S/(2S - 1)$  cambia de  $3/2$  a  $2$ , por lo que se espera que disminuya la escala de energía Kondo de la estructura que emerge cuando el nivel de energía está por debajo de  $E_F$ . Por supuesto, las autoenergías de las fluctuaciones involucradas en este caso son diferentes a las de la sección 5.3.1, introduciendo corrimientos de energía que pueden enmascarar o potenciar la variación introducida por el cambio en el valor de  $S$ .

En la fig. 5.21 presentamos un zoom alrededor del nivel de Fermi de la densidad espectral de  $E1$ , para cada sitio de adsorción y para posiciones del nivel de energía  $\epsilon_{E1}$  iguales a  $-2$  eV,  $0$  eV,  $2$  eV y  $4$  eV. Cuando el nivel de energía está entre  $-2$  eV y  $0$  eV el sistema está en un régimen de valencia mixta y observamos estructuras tipo Kondo similares. Estas estructuras, introducidas cuando el nivel de energía está por debajo de  $E_F$  (ec. (5.8b)), están relacionadas con la fluctuación  $E1E1-E1$  y en correspondencia con el peso de las densidades espectrales definidas principalmente por debajo de  $E_F$  (primera columna de la fig. 5.20).

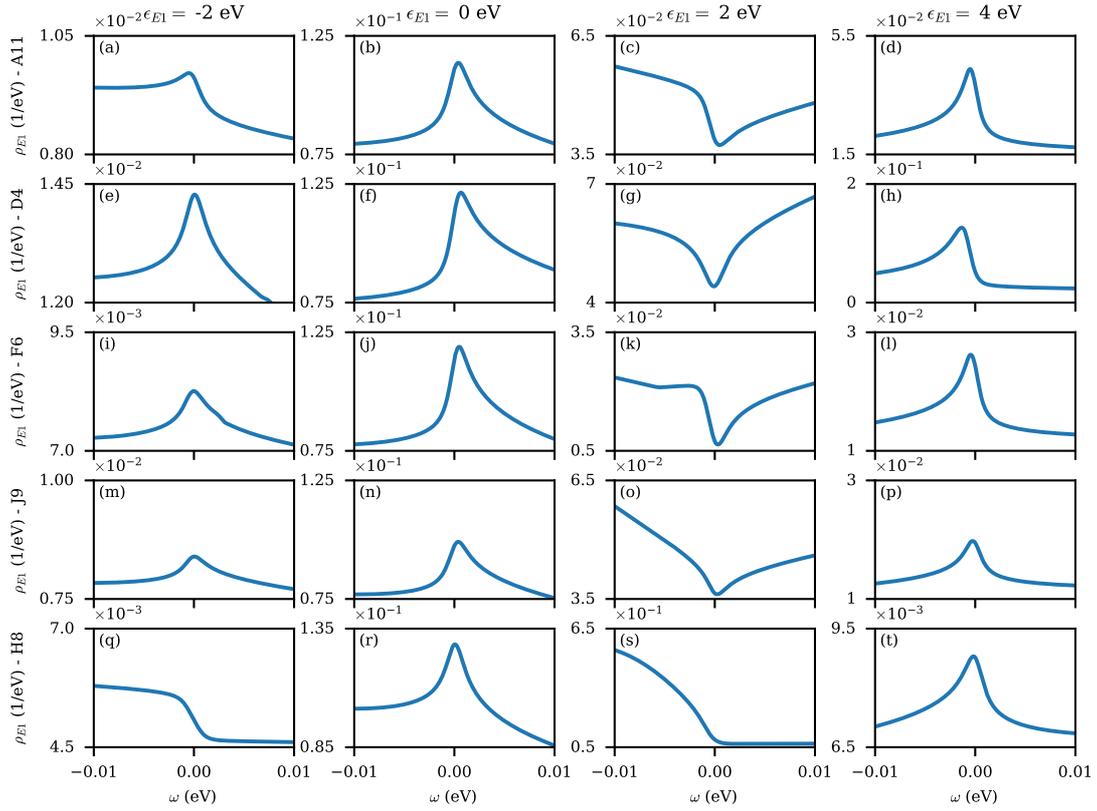
En  $\epsilon_{E1} = 2$  eV, hay un aumento importante del peso espectral de  $\rho_{E1}$  por encima de  $E_F$  (primera columna de la fig. 5.20), que también está relacionado con las resonancias principales en las densidades espectrales de los orbitales restantes,  $\rho_{E2}$  y  $\rho_{A1}$ , cruzando  $E_F$  (segunda y tercera columnas de la fig. 5.20). En esta posición del nivel de energía, las estructuras Kondo dan lugar a depresiones en el nivel de Fermi en la fig. 5.21. Esta situación corresponde a una región de transición entre los picos Kondo observados con el nivel de energía ubicado por debajo de  $E_F$  (dados por la fluctuación  $P-Q$   $E1E1-E1$ ) y las resonancias Kondo introducidas por las dos transiciones restantes ( $E1A1-A1$  y  $E1E2-E2$ ) cuando el nivel de energía está por encima de  $E_F$ .

Suficientemente por encima del nivel de Fermi, en  $\epsilon_{E1} = 4$  eV, emerge el pico Kondo relacionado con las fluctuaciones que involucran configuraciones con un hueco en los orbitales  $A1$  o  $E2$  ( $Q = A1, E2$ ). El aumento del nivel de energía  $\epsilon_{E1}$  es requerido para permitir la contribución de estas configuraciones  $Q = A1$  y  $Q = E2$ , haciendo menos favorable la ocupación de la configuración  $Q = E1$ .

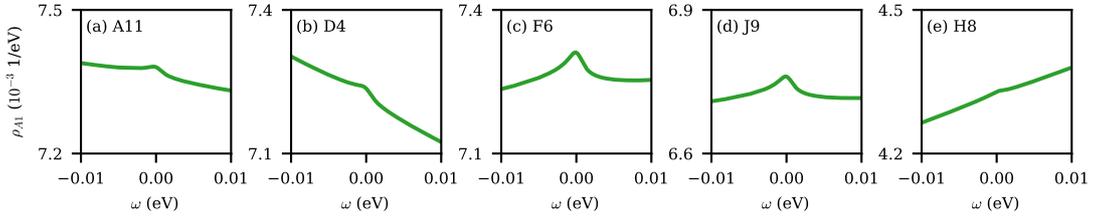
Con respecto a la densidad espectral del orbital  $A1$ , el pico Kondo emerge cuando  $\epsilon_{E1} \approx 4$  eV, mientras que presenta estructuras en forma de depresiones a niveles de energía más bajos (no mostrados). En la fig. 5.22 presentamos un zoom de  $\rho_{A1}$  cerca del  $E_F$  para cada sitio de adsorción y para  $\epsilon_{E1} = 5$  eV, donde se puede observar claramente un pico Kondo. Como en la sección 5.3.1, observamos picos Kondo bien definidos para los sitios de adsorción en los bordes,  $J9$  y  $F6$ , y estructuras menos marcadas para los sitios de valle y en la cima. En particular, la estructura correspondiente al sitio de adsorción  $H8$ , ubicado más lejos del sustrato, apenas se nota.

Como en la sección 5.3.1, calculamos las densidades espectrales a  $T = 0.5$  K y ajustamos los resultados usando la ec. (5.6) para estimar la temperatura Kondo. En la fig. 5.23 presentamos las densidades espectrales y los ajustes correspondientes para las fluctuaciones orbitales de  $E1$  en el sitio de adsorción  $J9$ . Incluimos los resultados con el nivel de energía  $\epsilon_{E1}$  a  $-2$  eV,  $0$  eV,  $4$  eV y  $5$  eV. Como antes, presentamos las contribuciones de cada fluctuación que conduce a una resonancia Kondo y la densidad espectral total. Como comentamos anteriormente, la fluctuación entre las configuraciones  $E1E1$  y  $E1$  introduce una resonancia Kondo cuando  $\epsilon_{E1}$  está por debajo de  $E_F$  (figs. 5.23(a)–(d)). Cuando el nivel de energía está por encima de  $E_F$ , el pico Kondo está relacionado con las dos fluctuaciones restantes,  $E1A1-A1$  y  $E1E2-E2$ . Teniendo en cuenta las diferentes escalas de las figs. 5.23(e)–(j), observamos que la contribución principal viene dada por la transición  $E1A1-A1$ .

Con respecto al orbital  $A1$ , en la fig. 5.24 presentamos las contribuciones parciales y la densidad espectral total considerando el nivel de energía  $\epsilon_{E1}$  a  $5$  eV. En este caso, ambas transiciones ( $E1A1-E1$  y  $E2A1-E2$ ) presentan contribuciones aproximadamente similares a la estructura Kondo total de la fig. 5.24(c), siendo ligeramente mayor la contribución de la fluctuación  $E1A1-E1$ . Como notamos en la sección 5.3.1, las estructuras son más grandes con respecto al fondo para los orbitales  $E1$  que para el orbital  $A1$ , debido al mayor ancho de Anderson correspondiente a los orbitales  $E1$ . Los valores



**Figura 5.21:** Densidad espectral del orbital  $E1$ , para cada sitio de adsorción del Co y para  $\epsilon_{E1} = -2$  eV, 0 eV, 2 eV y 4 eV.



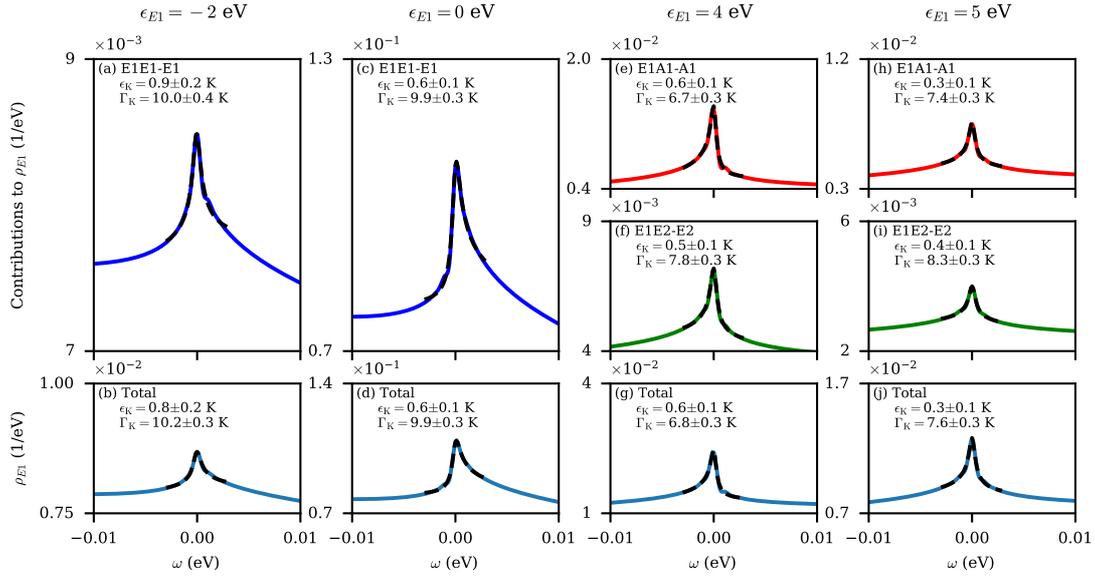
**Figura 5.22:** Densidad espectral del orbital  $A1$ , para cada sitio de adsorción del Co y para  $\epsilon_{E1} = 5$  eV.

obtenidos para  $\Gamma_K = \text{HWHM}$  son una vez más consistentes con los datos experimentales.

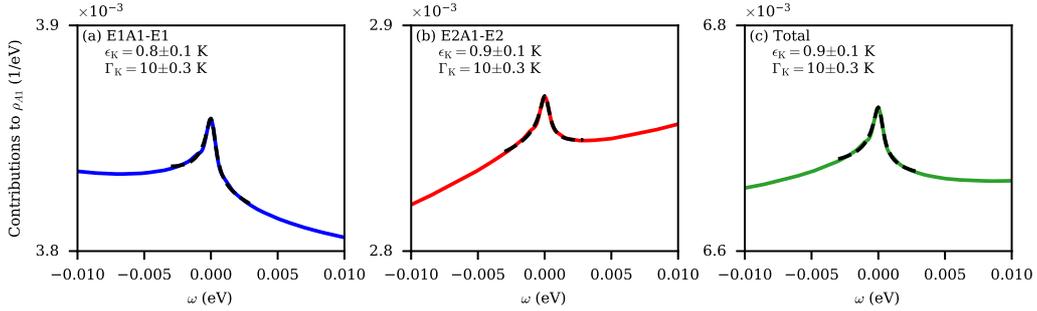
## 5.5. Conductancia

En esta sección presentamos cálculos de conductancia bajo diversas condiciones. Exploramos los resultados considerando las fluctuaciones entre configuraciones con 8 y 9 electrones ( $S = 1$  y  $s = 1/2$ ), y entre 7 y 8 electrones ( $S = 3/2$  y  $s = 1$ ). Para cada caso, consideramos la fluctuación en los orbitales  $A1$  o  $E1$  y discutimos los resultados en el marco de datos experimentales.

Calculamos la conductancia del átomo de Co en cada sitio de adsorción usando la ec. (3.90). Debido a la geometría de la punta encima del átomo de Co, el orbital  $\text{Co } d_{z^2}$  presenta el acoplamiento más favorable con la punta. Los orbitales  $E1$  también se acoplan con la punta, en menor medida. Luego, en primer lugar, consideramos que la punta solo se acopla con el orbital  $d_{z^2}$  y despreciamos su interacción con los orbitales del Co restantes [105]. Para estos cálculos, consideramos una punta con un acoplamiento plano con el orbital  $d_{z^2}$  del Co, igual a  $\Gamma_{td_{z^2}}^0 = 1 \times 10^{-4}$  eV. Cabe mencionar



**Figura 5.23:** Contribuciones a la densidad espectral del orbital  $E1$  para la fluctuación de  $S = 1$  a  $s = 1/2$  en el sitio de adsorción  $J9$ , considerando  $T = 0.5$  K y  $\epsilon_{E1} = -2$  eV, 0 eV, 4 eV y 5 eV. Ajustamos los picos Kondo de las contribuciones parciales y la densidad espectral total con la ec. (5.6) (línea discontinua), y presentamos los parámetros de ajuste relevantes en cada panel.



**Figura 5.24:** Contribuciones a la densidad espectral del orbital  $A1$  para la fluctuación de  $S = 1$  a  $s = 1/2$  en el sitio de adsorción  $J9$ , considerando  $T = 0.5$  K y  $\epsilon_{E1} = 5$  eV. Ajustamos los picos Kondo de las contribuciones parciales y la densidad espectral total con la ec. (5.6) (línea discontinua), y presentamos los parámetros de ajuste relevantes en cada panel.

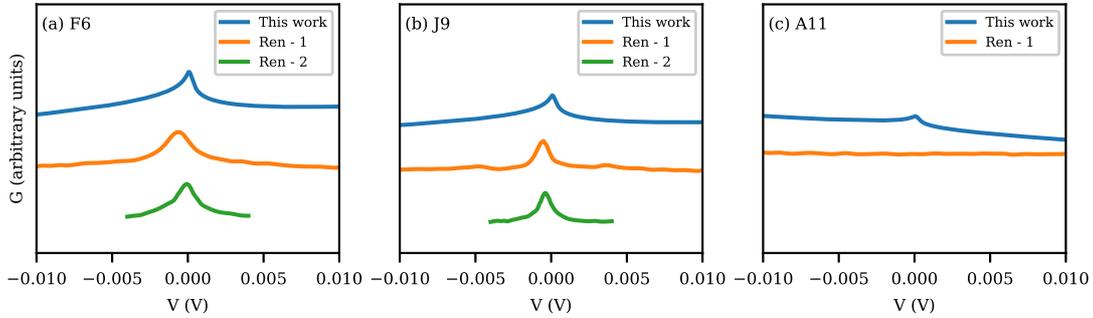
que para el sistema de Co sobre grafeno aislado (sección 4.6), se encontró que el acoplamiento efectivo entre la punta y el átomo  $\Gamma_D^{eff}$  era mayor para los orbitales  $E1$ , debido al acoplamiento despreciable del orbital  $d_{z^2}$  con el grafeno. Sin embargo, para este sistema, el valor de  $\Gamma_{A1}^0$  cerca del nivel de Fermi ( $\approx 0.02$  eV) es lo suficientemente grande como para que el acoplamiento efectivo esté dominado por el acoplamiento de  $d_{z^2}$  con la punta. Dado que la escala de las estructuras Kondo con respecto al fondo encontrada en las secciones 5.3–5.4 resulta mayor para los orbitales  $E1$ , también calculamos la conductancia al considerar los orbitales  $E1$  como canales de conducción, bajo el mismo supuesto de una punta plana.

### 5.5.1. $S = 1$

#### Orbital $d_{z^2}$ como canal de conducción

En esta sección consideramos las fluctuaciones entre 8 y 9 electrones discutidas en la sección 5.4, tomando las posiciones de los niveles de energía correspondientes a  $\epsilon_{E1} = 5$  eV. En la fig. 5.25 mostramos la conductancia para los dos sitios ubicados en las regiones de borde,  $F6$  y  $J9$ , y el sitio

A11 en la región de valle top-fcc. Comparamos nuestros resultados con espectros de conductancia experimentales STM reportados en la ref. [44], extraídos de las figs. 1 y 2 de esta referencia. Los espectros reproducidos en la fig. 5.25(a) (*F6*) fueron tomados para átomos de Co adsorbidos en la correspondiente región de borde, entre la cima y el valle top-hcp [44]. De manera similar, los espectros del panel (b) (*J9*) fueron medidos con el átomo de Co en la región de borde entre la cima y el valle top-fcc, y el del panel (c) (*A11*) con la impureza en una región de valle top-fcc [44]. Para esta comparación, los cálculos se realizaron considerando una  $T = 0.5$  K, que corresponde a la temperatura reportada en la referencia. Las curvas experimentales de las dos figuras de la ref. [44], dadas en unidades arbitrarias, están escaladas para compararlas mejor con nuestros resultados. Cabe señalar que utilizamos la misma escala para las tres curvas correspondientes a la fig. 1 de la ref. [44]. Las curvas de la fig. 2 de la misma referencia no comparten la misma escala en el trabajo citado. Además, las curvas se desplazan verticalmente para facilitar la comparación. Un criterio similar se aplica en las siguientes figuras que presentan datos experimentales.

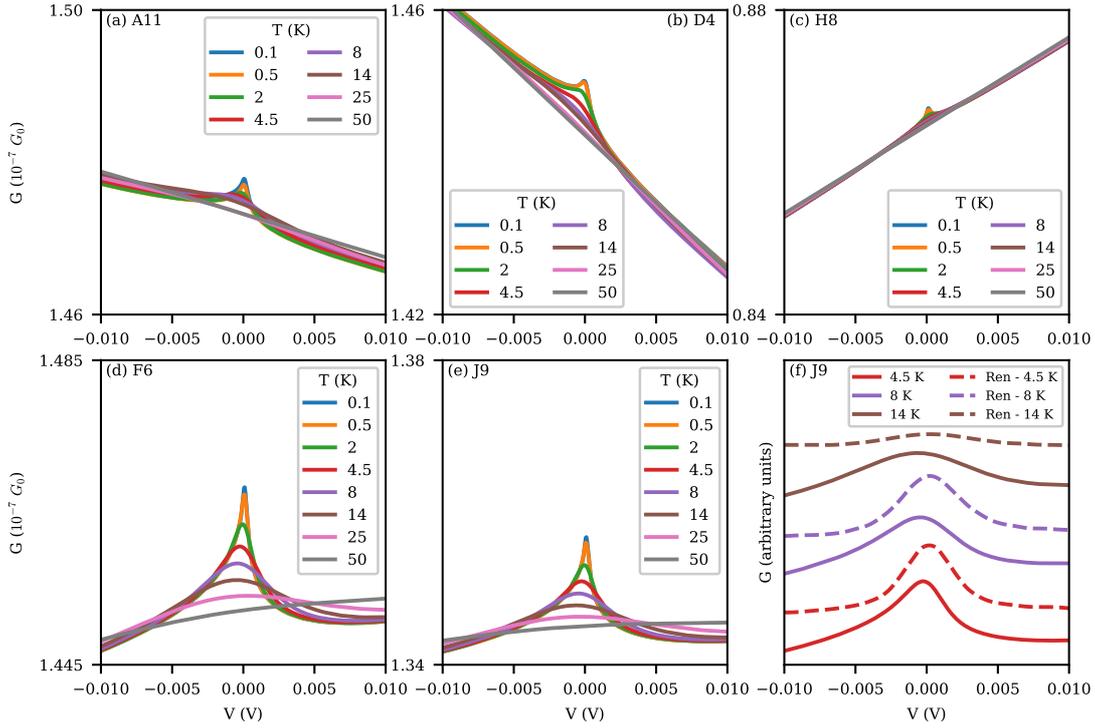


**Figura 5.25:** Conductancia calculada con una punta plana, considerando  $T = 0.5$  K y para los sitios de adsorción del Co (a) *F6*, (b) *J9* y (c) *A11*. Comparamos con los resultados de las figs. 1 (*Ren - 1*) y 2 (*Ren - 2*) de la ref. [44], medidos por STM con el átomo de Co en las regiones correspondientes de la lámina de grafeno ondulada. Escalamos las curvas experimentales para que se ajusten mejor a nuestros resultados, utilizando la misma escala para las tres curvas de la fig. 1 de la referencia. Las curvas se desplazan verticalmente para facilitar la comparación.

Nuestros cálculos muestran estructuras Kondo para los sitios de adsorción ubicados en las posiciones de borde, *J9* y *F6*, mientras que se observa una estructura considerablemente más pequeña en la posición *A11*, ubicada en una región de valle. Experimentalmente, las estructuras Kondo se encuentran en los sitios de adsorción de borde, mientras que no se observan estructuras en las posiciones de valle [44, 45]. Debemos notar que las estructuras Kondo presentadas en la referencia están levemente desplazadas a energías por debajo del nivel de Fermi. Sin embargo, los valores del corrimiento del pico varían en las diferentes figuras presentadas en la misma referencia, desde  $\approx -0.05$  mV (fig. 2a de la referencia, correspondiente a la curva etiquetada como *Ren-2* en la fig. 5.25(a)) hasta  $\approx -0.5$  mV (fig. 1 de la referencia, correspondiente a la curva etiquetada como *Ren-1* en la fig. 5.25(a)).

En la fig. 5.26 presentamos la variación de la conductancia con la temperatura. Los picos se ensanchan y reducen cuando aumenta la temperatura, lo cual es una característica de las estructuras Kondo. En la fig. 5.26(f) comparamos nuestros resultados para el sitio de adsorción *J9* a 4.5 K, 8 K y 14 K con mediciones para el átomo de Co en las correspondientes regiones de borde entre la cima y el valle top-fcc, presentadas en la información suplementaria de la ref. [44].

Podemos estimar la temperatura Kondo ajustando nuestros espectros de conductancia calculados con la función de Frota, ec. (5.6). Realizamos el ajuste de los espectros a diferentes temperaturas y obtenemos la correspondiente mitad del ancho a la mitad del máximo  $\text{HWHM} = 2.54\Gamma_F$  para cada caso. Luego, usamos la siguiente expresión para ajustar las HWHM obtenidas de los ajustes de los



**Figura 5.26:** Conductancia para la fluctuación entre 8 y 9 electrones en el orbital  $A1$ , calculada con una punta plana, para varias temperaturas y para los sitios de adsorción del Co considerados. En el panel (f) comparamos los resultados del sitio  $J9$  con resultados de Ren *et al.* [44].

espectros de conductancia en función de la temperatura [164, 165]:

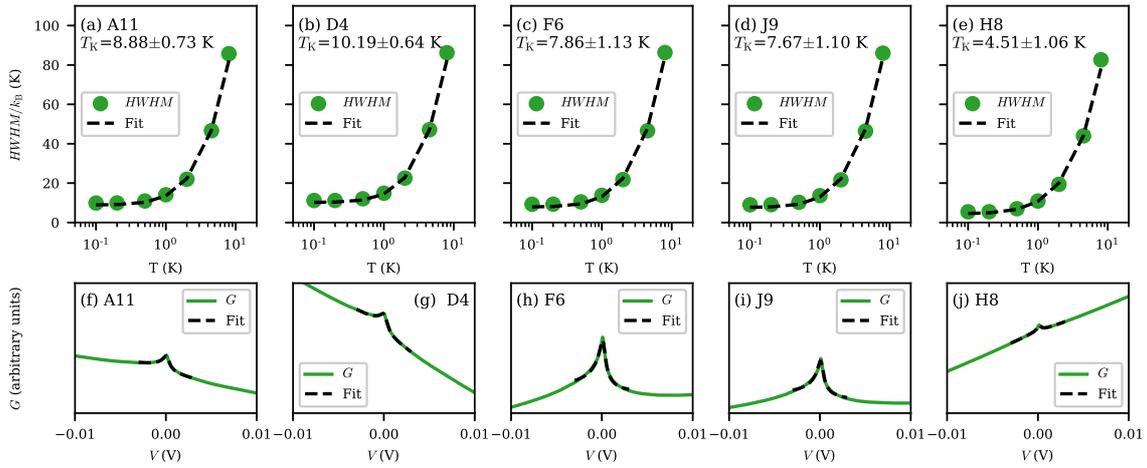
$$\text{HWHM}(T) = \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha k_B T)^2 + (2k_B T_K)^2}, \quad (5.9)$$

donde  $\alpha$  se toma como un parámetro de ajuste y  $T_K$  es la temperatura Kondo, igual a la HWHM a  $T = 0$  K. De esta forma, incluimos la HWHM obtenida a diferentes temperaturas, obteniendo una estimación más robusta de la temperatura Kondo  $T_K$ .

En la fig. 5.27 presentamos los resultados de los ajustes no lineales de mínimos cuadrados de la temperatura Kondo para cada sitio de adsorción. Las figs. 5.27(a)–(e) muestran el ajuste de la HWHM con la ec. (5.9), mientras que las figs. 5.27(f)–(j) muestran el ajuste de los espectros de conductancia a  $T = 0.1$  K con la ec. (5.6). La incerteza presentada en las temperaturas Kondo corresponde a la desviación estándar del ajuste no lineal de HWHM. Los valores de HWHM para las diferentes temperaturas también tienen desviaciones estándar asociadas con sus propios ajustes y las barras de error correspondientes son más pequeñas que los marcadores en las figs. 5.27(a)–(e).

El sitio  $H8$ , ubicado en la cima y, por lo tanto, más alejado del sustrato, presenta la  $T_K$  más baja. Al considerar las incertezas, las temperaturas Kondo obtenidas para las regiones de los valles son comparables a las de las posiciones de los bordes. Como discutimos en la sección 5.3.1, los valores obtenidos también dependen de la ventana de energía utilizada para ajustar el pico Kondo con la función de Frota [167]. En la fig. 5.27 consideramos una ventana de  $\pm 3$  mV para el ajuste, mientras que si tomamos  $\pm 5$  mV, las temperaturas Kondo resultan de  $\approx 12$  K para las regiones de borde y valle y  $\approx 8$  K para el sitio  $H8$ .

Nótese que el cálculo a  $T = 0.5$  K para el sitio  $J9$  de la sección 5.4.1 está incluido en la fig. 5.27(d) (HWHM  $\approx 10$  K). La HWHM disminuye a menores temperaturas, de manera que el ajuste con la ec. (5.9) da una temperatura Kondo de  $T_K = 7.67 \pm 1.1$  K, menor que la estimación encontrada en



**Figura 5.27:** (a)-(e) Temperatura Kondo correspondiente a cada sitio de adsorción para la fluctuación entre 8 y 9 electrones, considerando el orbital  $A1$ . El resultado es calculado a partir del ajuste de la dependencia de la HWHM con la temperatura usando la ec. (5.9). Los valores de la HWHM a cada temperatura se obtienen ajustando los espectros de conductancia con la función de Frota, ec. (5.6). Los paneles (f)-(j) muestran los ajustes correspondientes a  $T = 0.1$  K para cada sitio de adsorción.

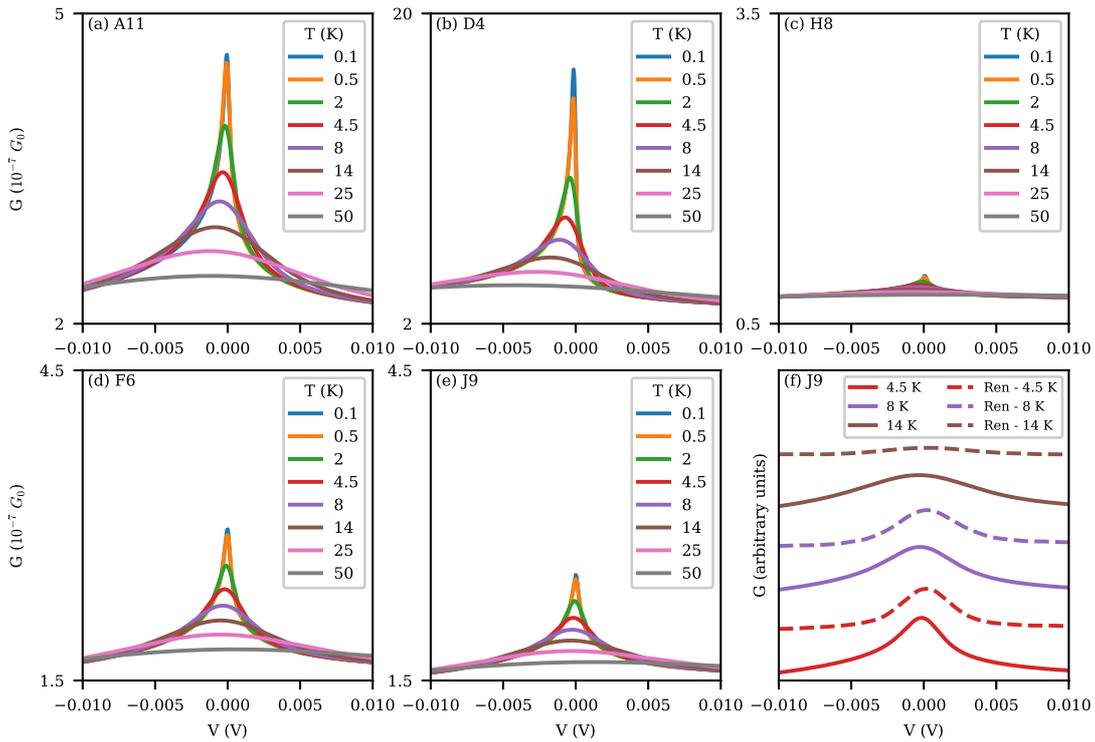
la sección 5.4.1. En la ref. [44], donde las mediciones de STM se realizaron a  $T = 0.5$  K, los autores reportan una  $T_K = 5.39 \pm 0.06$  K para la región de borde correspondiente a nuestro sitio de referencia  $J9$ , y  $T_K = 12.10 \pm 0.10$  para la región de borde de nuestro sitio  $F6$ . Teniendo en cuenta las incertezas, obtenemos en cambio valores equivalentes para las temperaturas Kondo en los sitios de adsorción  $F6$  y  $J9$ . Por otro lado, en la [45] se informa una temperatura Kondo de  $T_K = 32 \pm 1$  K, obtenida de mediciones de STM a 4.7 K. Luego, nuestras estimaciones de la temperatura Kondo están en el orden de los datos experimentales.

La diferente escala de las estructuras observadas en los sitios de adsorción de valle y borde están de acuerdo, hasta cierto punto, con los resultados experimentales, en donde solo los sitios de borde presentan picos Kondo. Sin embargo, las diferencias observadas entre ambas regiones (valle y borde) en nuestro cálculo, dadas por la ligera variación del ancho de Anderson del orbital  $A1$  en cada sitio (fig. 5.4), probablemente no son suficientes para reproducir los resultados experimentales. Luego, en lo que sigue exploramos más posibilidades.

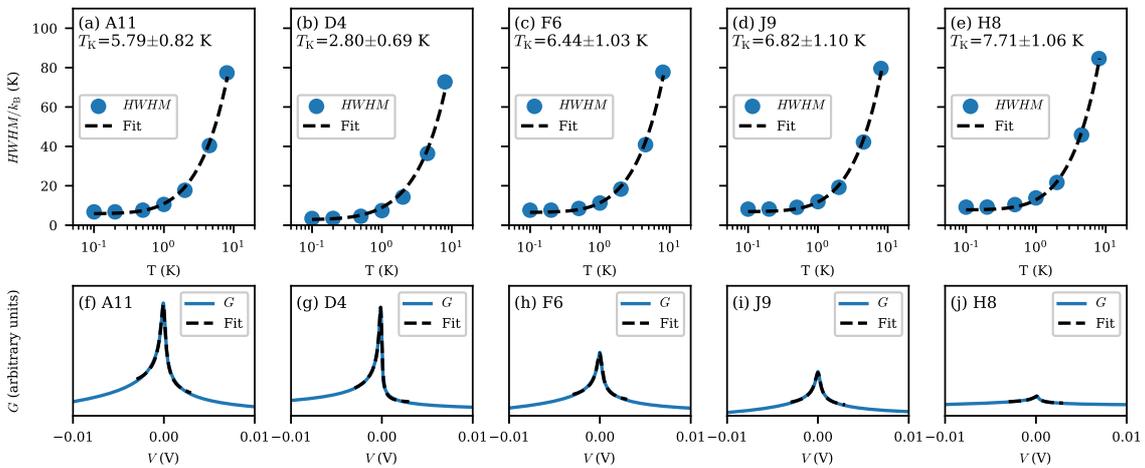
### Orbitales $E1$ como canales de conducción

Consideremos ahora la conductancia dada por los orbitales  $E1$ , usando la misma posición del nivel de energía que en el cálculo de la conductancia con el orbital  $A1$ ,  $\epsilon_{E1} = 5$  eV. En la fig. 5.28 presentamos los espectros de conductancia para varias temperaturas y para los diferentes sitios de adsorción. El cálculo de las temperaturas Kondo se realiza como antes, ajustando las HWHM de las resonancias en función de la temperatura usando la ec. (5.9). Las HWHM se obtienen usando la ec. (5.6). Presentamos los resultados en la fig. 5.29, considerando una ventana de energía de  $\pm 3$  mV. Un aumento en la ventana de energía utilizada para ajustar los espectros a  $\pm 5$  mV conduce a un aumento de  $\approx 1$ -2 K en las temperaturas Kondo.

Las estructuras obtenidas (fig. 5.29) presentan una escala mayor en comparación con los resultados considerando el orbital  $A1$  como canal de conducción (fig. 5.26) y pueden distinguirse más claramente del fondo. Como ya observamos en nuestros cálculos anteriores, la estructura en el sitio de adsorción  $H8$  (fig. 5.28(c)), más alejado del sustrato, presenta la menor escala. Una diferencia importante con los resultados obtenidos cuando consideramos el orbital  $A1$  como canal de conducción (fig. 5.26) es que en el presente caso los sitios de adsorción de valle ( $A11$  y  $D4$ ) muestran estructuras marcadas,



**Figura 5.28:** Conductancia para la fluctuación entre 8 y 9 electrones en los orbitales  $E1$ , calculada con una punta plana, para varias temperaturas y para los sitios de adsorción del Co considerados. En el panel (f) comparamos los resultados del sitio  $J9$  con resultados de Ren *et al.* [44].

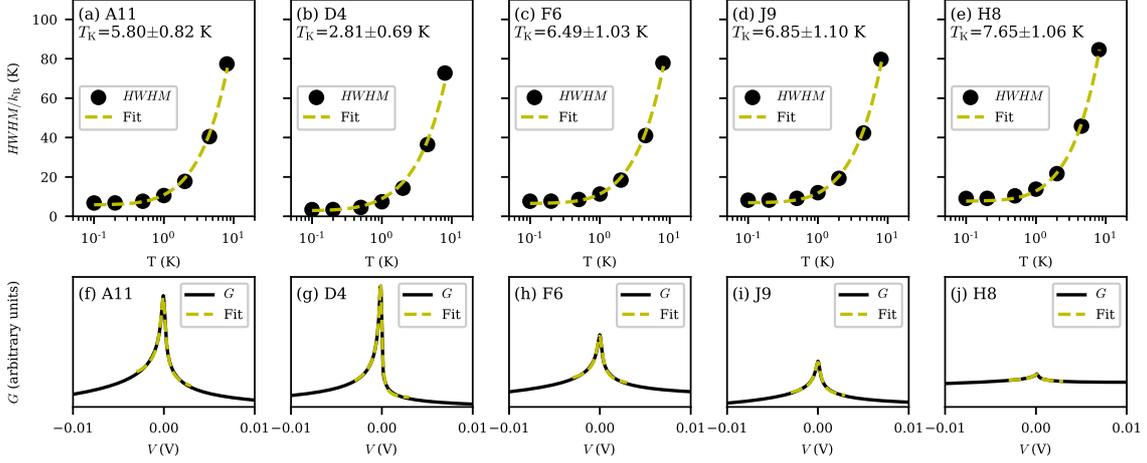


**Figura 5.29:** (a)-(e) Temperatura Kondo correspondiente a cada sitio de adsorción para la fluctuación entre 8 y 9 electrones, considerando los orbitales  $E1$ . El resultado se calcula a partir del ajuste de la dependencia de la HWHM con la temperatura usando la ec. (5.9). Los valores de la HWHM para cada temperatura se obtienen ajustando los espectros de conductancia con la función de Frota, ec. (5.6). Los paneles (f)-(j) muestran los ajustes correspondientes a  $T = 0.1$  K para cada sitio de adsorción.

más prominentes que las de las posiciones de borde  $F6$  y  $J9$ . Nuestros resultados son consistentes con los anchos Anderson más grandes encontrados en la fig. 5.3 para los orbitales  $E1$  en los sitios  $A11$  y  $D4$ . Sin embargo, estos resultados no concuerdan con los resultados experimentales, es decir, no se observan estructuras en los espectros cuando el Co se encuentra en sitios de adsorción en los valles.

Si consideramos un acoplamiento de la punta con el orbital  $A1$  aproximadamente tres veces más grande que con los orbitales  $E1$ , como era el caso con la punta considerada para el Co en el sistema de

grafeno aislado en la sección 4.6.1 (fig. 4.10(a)), el espectro de conductancia total está dominado por la mayor escala de las estructuras de  $E1$ . Esto puede observarse en la fig. 5.30, donde mostramos las temperaturas Kondo estimadas considerando ambos canales de conducción ( $E1$  y  $A1$ ) y acoplamientos con la punta de  $\Gamma_{tA1}^0 = 3\Gamma_{tE1}^0 = 3 \times 10^{-4}$  eV. Los resultados son muy similares a los de la fig. 5.29, correspondientes a considerar solo los orbitales  $E1$ .



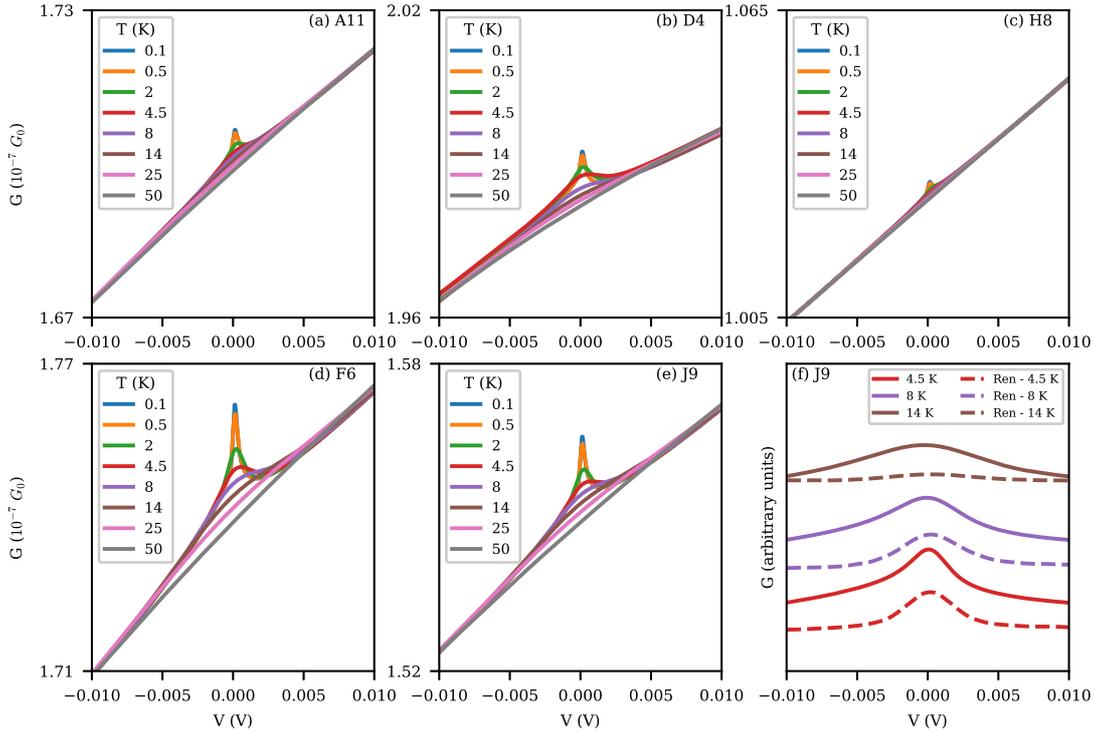
**Figura 5.30:** (a)-(e) Temperatura Kondo correspondiente a cada sitio de adsorción para la fluctuación entre 8 y 9 electrones, considerando los orbitales  $E1$  y  $A1$ , con acoplamientos con la punta de  $\Gamma_{tA1}^0 = 3\Gamma_{tE1}^0 = 3 \times 10^{-4}$  eV. El resultado se calcula a partir del ajuste de la dependencia de la HWHM con la temperatura utilizando la ec. (5.9). Los valores de la HWHM a cada temperatura se obtienen ajustando los espectros de conductancia con la función de Frota, ec. (5.6). Los paneles (f)-(j) muestran los ajustes correspondientes a  $T = 0.1$  K para cada sitio de adsorción.

### 5.5.2. $S = 3/2$

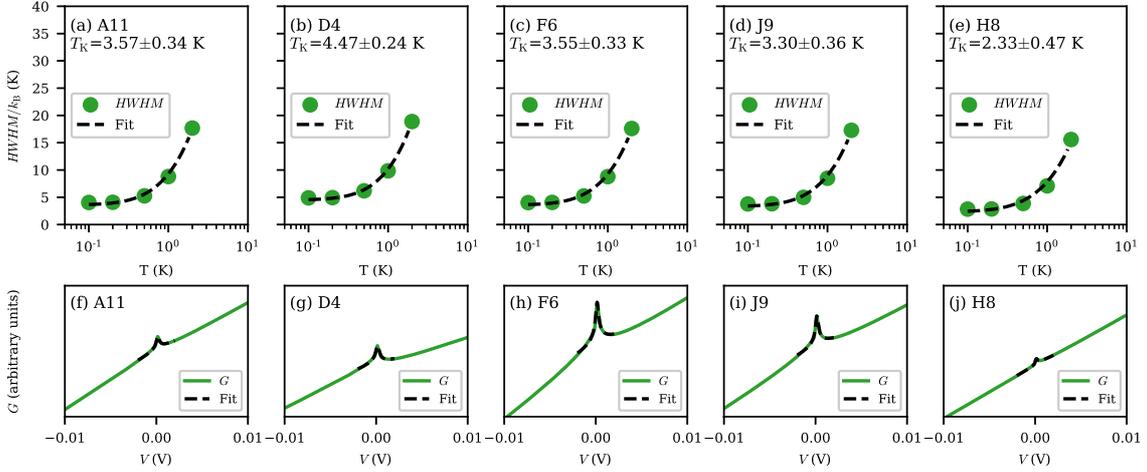
#### Orbital $d_{z^2}$ como canal de conducción

Consideramos ahora los espectros de conductancia para la fluctuación entre  $S = 3/2$  y  $s = 1$ , analizada en la sección 5.3, considerando  $A1$  como el canal de conducción. En las figs. 5.31(a)-(e) presentamos nuestros resultados para cada sitio de adsorción y considerando diferentes temperaturas, tomando las posiciones de los niveles de energía correspondientes a  $\epsilon_{E1} = 3$  eV. En la fig. 5.31(f) comparamos los espectros del sitio  $J9$  con los datos experimentales de la ref. [44], donde restamos un fondo lineal a nuestros resultados para facilitar la comparación de las curvas [105]. Observamos una mayor influencia del fondo en este caso con  $S = 3/2$  (fig. 5.31), en comparación con la situación con  $S = 1$  presentada en la fig. 5.26. Como antes, las estructuras de los sitios de adsorción de borde  $F6$  y  $J9$  están más claramente definidas.

Realizamos el ajuste de las estructuras con la función de Frota (ec. (5.6)) y ajustamos las HWHM resultantes usando la ec. (5.9) para estimar las temperaturas Kondo. Los resultados se presentan en la fig. 5.31. Para este caso, obtuvimos temperaturas Kondo aproximadamente dos veces más bajas que en el caso de la fluctuación entre 8 y 9 electrones presentado en la fig. 5.26, lo que está en línea con la disminución esperada cuando se aumenta el espín total (ec. (5.3)). Debemos notar que la variación de  $S$  no es el único efecto involucrado, ya que también estamos modificando la posición del nivel de energía y las fluctuaciones involucradas, que introducen diferentes corrimientos y anchos de energía.



**Figura 5.31:** Conductancia calculada con una punta plana para la fluctuación entre 7 y 8 electrones en el orbital A1, para varias temperaturas y para los sitios de adsorción del Co considerados. En el panel (f) comparamos los resultados para el sitio J9, después de restar un fondo lineal, con resultados de Ren *et al.* [44].



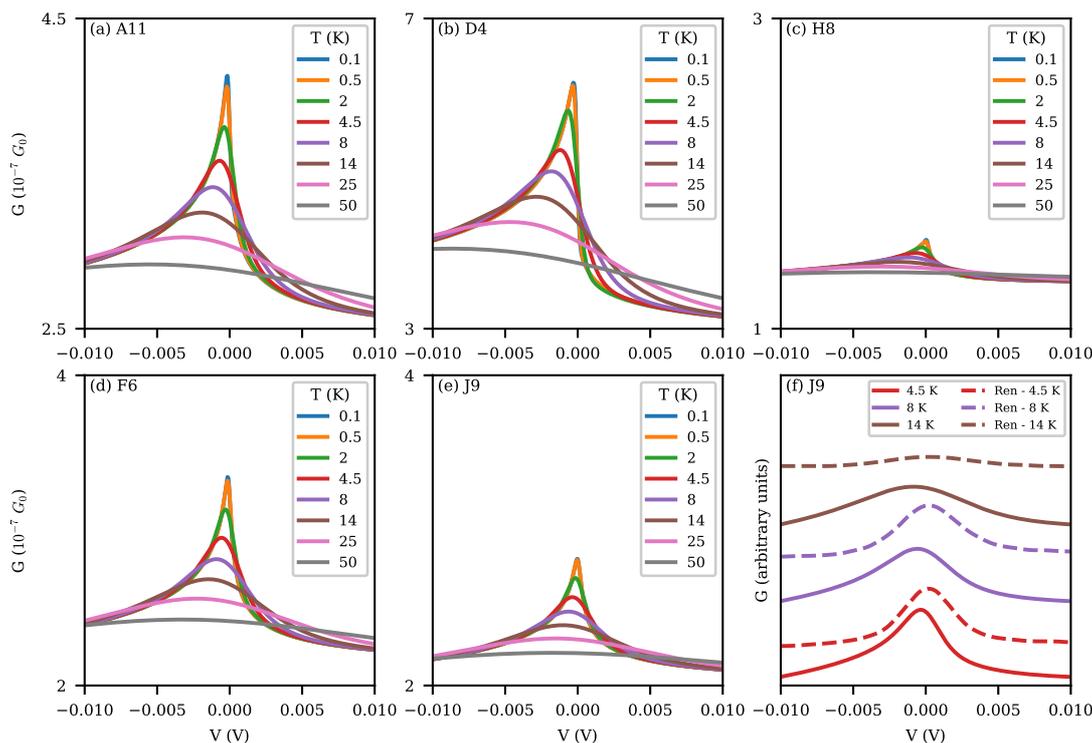
**Figura 5.32:** (a)-(e) Temperatura Kondo correspondiente a cada sitio de adsorción para la fluctuación entre 7 y 8 electrones, considerando el orbital A1. El resultado es calculado a partir del ajuste de la dependencia de la HWHM con la temperatura usando la ec. (5.9). Los valores de la HWHM para cada temperatura se obtienen ajustando los espectros de conductancia con la función de Frota, ec. (5.6). Los paneles (f)-(j) muestran los ajustes correspondientes a  $T = 0.1$  K para cada sitio de adsorción.

### Orbitales $E1$ como canales de conducción

El cálculo de la conductancia tomando los orbitales  $E1$  como canales de conducción es completamente análogo. En la fig. 5.33 presentamos la conductancia para cada sitio de adsorción y a varias temperaturas, mientras que la fig. 5.34 muestra el ajuste de las temperaturas Kondo, considerando una ventana de energía de  $\pm 3$  mV. Un aumento de la ventana de energía utilizada para ajustar los espectros a  $\pm 5$  mV conduce a un aumento de  $\approx 1-2$  K en las temperaturas Kondo obtenidas.

De manera similar a lo observado en la fig. 5.28 para la situación con  $S = 1$ , obtuvimos estructuras marcadas para los sitios de valle  $A11$  y  $D4$ . En este caso, el sitio  $H8$  ubicado en la cima de la ondulación del grafeno presenta también una estructura más claramente definida. Las temperaturas Kondo obtenidas en la presente situación con  $S = 3/2$  (fig. 5.34) son mayores que las obtenidas con  $S = 1$  en la fig. 5.29. El aumento de la temperatura Kondo en esta situación se puede entender como sigue. La expresión aproximada para este pico Kondo viene dada por la ec. (5.5a), que muestra una dependencia con  $S$  menos marcada que en el caso de un solo orbital, que aplica a  $A1$  (ec. (5.3)). Como discutimos en la sección 5.4.1, el coeficiente  $\kappa = 2S/(2(S + 1))$  afectando la relación  $\pi\epsilon_D/\Gamma_D$  en el exponente de la ec. (5.5a) cambia de 0.5 para  $S = 1$  a 0.6 para  $S = 3/2$ . Por otro lado, usamos una posición del nivel de energía  $\epsilon_{E1} = 5$  eV para el cálculo con  $S = 1$  de la fig. 5.29, mientras que para el resultado con  $S = 3/2$  de la fig. 5.34 consideramos  $\epsilon_{E1} = 3$  eV. Luego, la disminución en el valor del nivel de energía es más relevante que la variación introducida por el coeficiente  $\kappa$ , relacionado con el valor de  $S$ . Esto conduce al aumento de la temperatura Kondo observada en la fig. 5.34 cuando la comparamos con el resultado de la fig. 5.29.

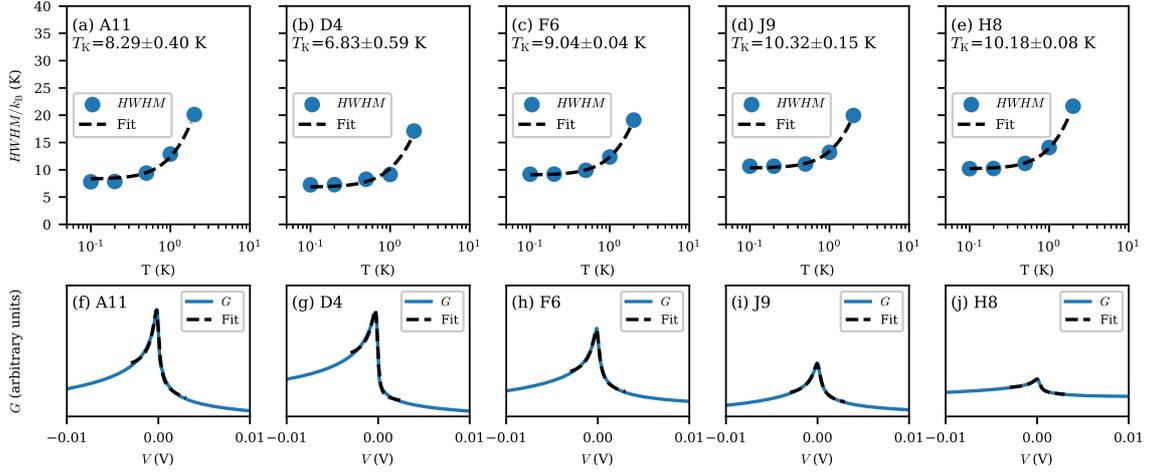
Como en la sección 5.5.1, la mayor escala de las estructuras de  $E1$  dominará los espectros de conductancia total cuando se consideren valores similares de hibridación átomo-punta para los canales  $A1$  y  $E1$ .



**Figura 5.33:** Conductancia calculada con una punta plana para la fluctuación entre 7 y 8 electrones en los orbitales  $E1$ , para varias temperaturas y para los sitios de adsorción del Co considerados. En el panel (f) comparamos los resultados del sitio  $J9$  con resultados de Ren *et al.* [44].

### 5.5.3. Espacio de configuraciones reducido y anisotropía de espín

Nuestra propuesta de un espín total  $S = 3/2$  para el átomo de Co sobre grafeno en Ru(0001) también ha sido sugerida por mediciones experimentales [45]. En ese trabajo, los autores utilizan espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) y dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD) para analizar el magnetismo de los átomos de Co adsorbidos en grafeno en Ru(0001). Los autores



**Figura 5.34:** (a)-(e) Temperatura Kondo correspondiente a cada sitio de adsorción para la fluctuación entre 7 y 8 electrones, considerando los orbitales  $E1$ . El resultado se calcula a partir del ajuste de la dependencia de la HWHM con la temperatura utilizando la ec. (5.9). Los valores de la HWHM para cada temperatura se obtienen ajustando los espectros de conductancia con la función de Frota, ec. (5.6). Los paneles (f)-(j) muestran los ajustes correspondientes a  $T = 0.1$  K para cada sitio de adsorción.

propusieron que la variación de la hibridación del grafeno con el sustrato da lugar a una variación de la anisotropía magnética del átomo de Co en los diferentes sitios de adsorción. De acuerdo con la ref. [44], las mediciones STM de átomos de Co en sitios de valle informadas en la ref. [45] no mostraron ZBA. Las técnicas XAS y XMCD revelaron grandes momentos magnéticos con marcada anisotropía uniaxial en los átomos de Co en estas posiciones. Los resultados encontrados por los autores son consistentes con un parámetro de anisotropía uniaxial  $D$  negativo para los sitios de adsorción de valle, donde no se observan ZBA con STM. Para las posiciones de borde, donde STM revela la presencia de ZBA, el momento magnético del Co es apantallado por efecto Kondo y no contribuye a la medición por XMCD [45]. Para estas posiciones, puede inferirse un parámetro de anisotropía uniaxial  $D$  positivo o nulo.

La inclusión de un término de anisotropía uniaxial  $D\hat{S}_z^2$  en nuestro modelo conduce a una dependencia de las configuraciones de la proyección de espín  $M$ , rompiendo la degeneración considerada en los desarrollos del capítulo 3. Sin embargo, todavía podemos modelar la adición del término de anisotropía restringiendo las configuraciones consideradas de manera de mantener solo la transición de menor energía.

Consideramos la configuración con dos huecos más probable,  $E1E1$ , con dos huecos en los orbitales  $E1$ , que están a mayor energía (fig. 5.10) y tienen la mayor ocupación de huecos en nuestro cálculo con  $S = 3/2$  (fig. 5.9). Consideramos la fluctuación entre esta configuración y la configuración con tres huecos  $E1E1A1$ , es decir, una transición involucrando al  $A1$  como orbital activo. El nivel de energía corrido del orbital  $A1$  permanece generalmente por encima del nivel  $E2$  (fig. 5.10), y la ocupación de huecos por orbital del primero es mayor en el rango de niveles de energía  $0 \text{ eV} \lesssim \epsilon_{E1} \lesssim 1 \text{ eV}$  (fig. 5.9). Aunque  $E1E1E2$  puede convertirse en la configuración más estable dependiendo de las posiciones de los niveles de energía (figs. 5.9–10), la configuración  $E1E1A1$  conduce a la transición en el orbital  $A1$ , que se acopla con la punta.

Luego, consideramos la transición entre la configuración  $E1E1A1$  con  $S = 3/2$ , con proyecciones de espín totales  $M = \pm 3/2$  y  $M = \pm 1/2$ , y la configuración  $E1E1$  con  $s = S - 1/2 = 1$ , con  $m = \pm 1$  y  $m = 0$ . La incorporación de la anisotropía de espín  $D\hat{S}_z^2$  rompe la degeneración de los estados, haciendo que las energías de las configuraciones dependan de la proyección del espín, es decir, que ya no sean degeneradas. Para  $D < 0$ , el estado fundamental viene dado por las mayores proyecciones

de espín, esto es, los dobletes degenerados  $M = \pm 3/2$  para el espín  $S = 3/2$  y  $m = \pm 1$  para  $s = 1$ . Por el contrario, para  $D > 0$  obtenemos  $M = \pm 1/2$  y  $m = 0$  como los estados de menor energía para cada espín. Luego, podemos reducir aún más nuestro espacio de configuraciones, manteniendo solo las configuraciones con la proyección de espín adecuada para el  $D$  de interés:  $|S = 3/2, M = \pm 3/2\rangle$  y  $|s = 1, m = \pm 1\rangle$  para  $D < 0$ ; y  $|S = 3/2, M = \pm 1/2\rangle$  y  $|s = 1, m = 0\rangle$  para  $D > 0$ . Omitimos los índices  $p$  y  $q$ , ya que estamos restringiendo nuestro espacio a una sola transición involucrando al orbital  $A1$ .

Analicemos los cambios que esta reducción del espacio introduce en nuestro modelo. Según nuestra aproximación, el Hamiltoniano del sistema es el de la ec. (3.3), donde las sumas sobre las proyecciones de espín están restringidas a los espacios discutidos anteriormente. Es directo comprobar que el desarrollo de la sección 3.2.1 sigue siendo válido siempre que modifiquemos los coeficientes introducidos en la ec. (3.43) y la multiplicidad ( $\gamma_S$  y  $\gamma_s$ ) de la ec. (3.64). Debemos modificar estos coeficientes debido a que para su cálculo realizamos las sumas sobre  $\sigma$  y  $M$  asumiendo un espacio de configuraciones con todas las proyecciones de espín permitidas por  $S$ . Los coeficientes  $g_1$  y  $g_S$  fueron calculados usando la ec. (3.43):

$$g_1 = \sum_{\sigma} \frac{S + 2\sigma M}{2S} \quad (5.10a)$$

$$g_S = \sum_{\sigma} \frac{S + 2\sigma(m + \sigma)}{2S}. \quad (5.10b)$$

Analicemos los cambios en estas ecuaciones introducidos por la restricción del espacio de configuraciones. Empezamos con el caso  $D < 0$ . En la ec. (5.10a) el valor de  $M = +3/2$  ( $M = -3/2$ ) conduce a una configuración con  $m = +1$  ( $m = -1$ ) cuando usamos  $\sigma = +1/2$  ( $\sigma = -1/2$ ), que está incluida en el espacio reducido. Dado que para este caso  $M = \pm S$ , la restricción sobre el valor opuesto de  $\sigma$  ya está implícita y, por lo tanto, el coeficiente es  $g_1 = 1$  como antes. Por otro lado, la evaluación de la ec. (5.10b) con  $m = +1$  ( $m = -1$ ) requiere que consideremos solo un único valor para el índice de espín en la suma,  $\sigma = +1/2$  ( $\sigma = -1/2$ ), en lugar de las dos posibilidades permitidas en el espacio completo. El valor restante conduciría a una configuración con  $M = 1/2$  ( $M = -1/2$ ), que ya no está incluida en el espacio reducido que estamos considerando en esta situación. Luego,  $g_S = 1$  cuando  $D < 0$ . Finalmente, el cálculo de la multiplicidad con la ec. (3.64) es directo,  $\gamma_S = \gamma_s = 2$ .

En la sección 3.4 analizamos las situaciones que conducen a estructuras de Kondo utilizando nuestro modelo. Teniendo en cuenta que para este caso consideramos un solo orbital activo, la expresión para la  $\Sigma^K$  introducida en la ec. (3.109) es

$$\Sigma^K(\omega) = (g_S - g_1)\Sigma^<(\omega). \quad (5.11)$$

Cuando  $D < 0$ , ambos coeficientes son iguales ( $g_1 = g_S = 1$ ) y no se introduce una estructura Kondo. Cabe señalar que la autoenergía total (ec. (3.69d)) cuando se considera un solo orbital activo está dada por

$$\Sigma(\omega) = g_1\Sigma^>(\omega) + g_S\Sigma^<(\omega) = g_1\Sigma^0(\omega) + (g_S - g_1)\Sigma^<(\omega), \quad (5.12)$$

y es igual a  $\Sigma^0$  en nuestra aproximación con  $D < 0$ .

Consideremos ahora el caso con  $D > 0$ . En la ec. (5.10a), cuando  $M = +1/2$  ( $M = -1/2$ ), tenemos que restringir el espín a  $\sigma = +1/2$  ( $\sigma = -1/2$ ) para permanecer en el espacio seleccionado donde el único valor permitido para  $m$  es 0. Luego,  $g_1 = 2/3$  para este caso. En la ec. (5.10b), ambos valores de  $\sigma = \pm 1/2$  están permitidos y el resultado es el mismo que en el cálculo del espacio completo,

$g_S = 4/3$ . Los diferentes coeficientes que afectan a las autoenergías mayor y menor permiten que surja una estructura Kondo (ec. (5.11)). Como antes, la multiplicidad viene dada directamente por la ec. (3.64),  $\gamma_S = 2$  y  $\gamma_s = 1$ .

Luego, calculamos la fluctuación de un hueco en el orbital  $A1$  mientras ambos orbitales  $E1$  están ocupados por huecos, considerando una anisotropía de espín negativa ( $D < 0$ ) y positiva ( $D > 0$ ). En este modelo basado en resultados experimentales [45], los sitios de adsorción en las regiones de valle tienen  $D < 0$  y no presentan una estructura Kondo, mientras que las posiciones de bordes tienen  $D > 0$  y si pueden presentarla.

Para comparar con esta aproximación, también calculamos el caso de la misma fluctuación involucrando a  $A1$  como orbital activo ( $E1E1A1-E1E1$ ), pero sin anisotropía de espín. Luego, la situación es un solo orbital activo que fluctúa entre configuraciones con espín total  $S = 3/2$  y  $s = 1$ . Los coeficientes  $g_1$  y  $g_S$  se obtienen entonces usando la ec. (3.43),  $g_1 = 1$  y  $g_S = 4/3$ .

Además, calculamos otra situación. Dado que el caso de anisotropía magnética positiva conduce a estados fundamentales con  $M = \pm 1/2$  y  $m = 0$ , podemos comparar este resultado con un modelo en el que consideramos un espín total  $S = 1/2$  que fluctúa a  $s = S - 1/2 = 0$ . Esta aproximación se basa en considerar que las ocupaciones de los orbitales  $E1$  y  $E2$  no contribuyen al espín total de las configuraciones. Luego, asumimos que solo el orbital  $d_{z^2}$  contribuye al magnetismo y analizamos un Kondo con espín efectivo  $1/2$  debido a la fluctuación en el orbital  $d_{z^2}$  de 1 a 0 huecos. Con ese objetivo, usamos las ecuaciones derivadas en el capítulo 3 y consideramos solo el orbital  $d_{z^2}$  con fluctuaciones entre  $S = 1/2$  y  $s = 0$ . Entonces, nuestro modelo en esta aproximación se reduce a una sola configuración para cada espín total: la configuración  $p = d_{z^2}$  con un hueco en el orbital  $d_{z^2}$  (correspondiente a  $S = 1/2$ ), y la configuración sin huecos,  $q = \emptyset$ , correspondiente a  $s = 0$ .

En la tabla 5.7 comparamos los coeficientes  $g_1$  y  $g_S$  para cada aproximación. La diferencia entre ambos coeficientes corresponde al prefactor que afecta la autoenergía  $\Sigma^<$  en la ec. (5.11) y determina la posibilidad de una estructura Kondo.

Modelo	$S = 1/2$	$S = 3/2$	$S = 3/2$ $M = \pm 1/2$ $m = 0$	$S = 3/2$ $M = \pm 3/2$ $m = \pm 1$
$g_1$	1	1	2/3	1
$g_S$	2	4/3	4/3	1
$g_S - g_1$	1	1/3	2/3	0

**Tabla 5.7:** Coeficientes  $g_1$  y  $g_S$  involucrados en el cálculo de la autoenergía total y su diferencia, para cada caso considerado con  $A1$  como el único orbital activo: un espín total  $S = 1/2$ ; un espín total  $S = 3/2$  sin anisotropía magnética  $D$ ;  $S = 3/2$  con  $D > 0$  y estados de menor energía con proyecciones de espín  $M = \pm 1/2$  y  $m = 0$ ; y  $S = 3/2$  con  $D < 0$  y estados de menor energía con proyecciones de espín  $M = \pm 3/2$  y  $m = \pm 1$ .

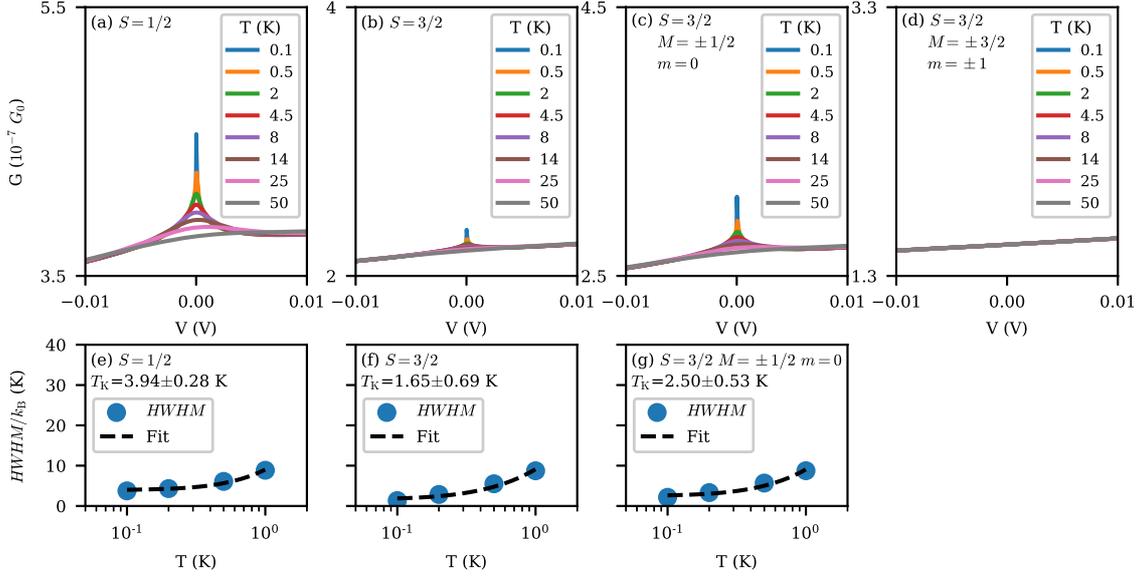
La estimación de la posición de la resonancia Kondo se puede obtener como en la sección 3.4, pero en este caso expresamos el resultado en términos de  $g_1$  y  $g_S$  para obtener:

$$\omega_D^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{\pi\epsilon_D}{(g_S - g_1)\Gamma_D}\right). \quad (5.13)$$

En las tres situaciones con  $g_S \neq g_1$  donde una resonancia Kondo es esperada,  $g_S > g_1$  (ec. (5.3)). Luego, para obtener una estructura Kondo, necesitamos que el nivel de energía del orbital activo esté por encima del nivel de Fermi. El pequeño acoplamiento del orbital  $d_{z^2}$  al nivel de Fermi ( $\approx 0.02$  eV) conduce a una relación  $\epsilon/\Gamma \gg 1$  para valores de energía superiores a  $\approx 0.2$  eV. Para nuestros cálculos, consideramos el nivel de energía en 0.6 eV, que se encuentra también en la región donde la ocupación de huecos de  $A1$  es mayor que la ocupación de huecos de  $E2$  por orbital (fig. 5.9).

En la fig. 5.35 presentamos los espectros de conductancia obtenidos para cada modelo considerando

solo las fluctuaciones en el orbital  $A1$  y  $S = 1/2$  (fig. 5.35(a));  $S = 3/2$  (fig. 5.35(b));  $S = 3/2$ ,  $M = \pm 1/2$  y  $m = 0$  (fig. 5.35(c)) y  $S = 3/2$ ,  $M = \pm 3/2$  y  $m = \pm 1$  (fig. 5.35(d)). Como estamos interesados en las diferencias entre los modelos propuestos, para nuestros cálculos consideramos el sitio  $J9$ , y usamos la misma autoenergía para estudiar los diferentes modelos. Los paneles inferiores (e)-(g) muestran las temperaturas Kondo ajustadas usando la ec. (5.9) a partir de la HWHM de la resonancia obtenida con la ec. (5.6).

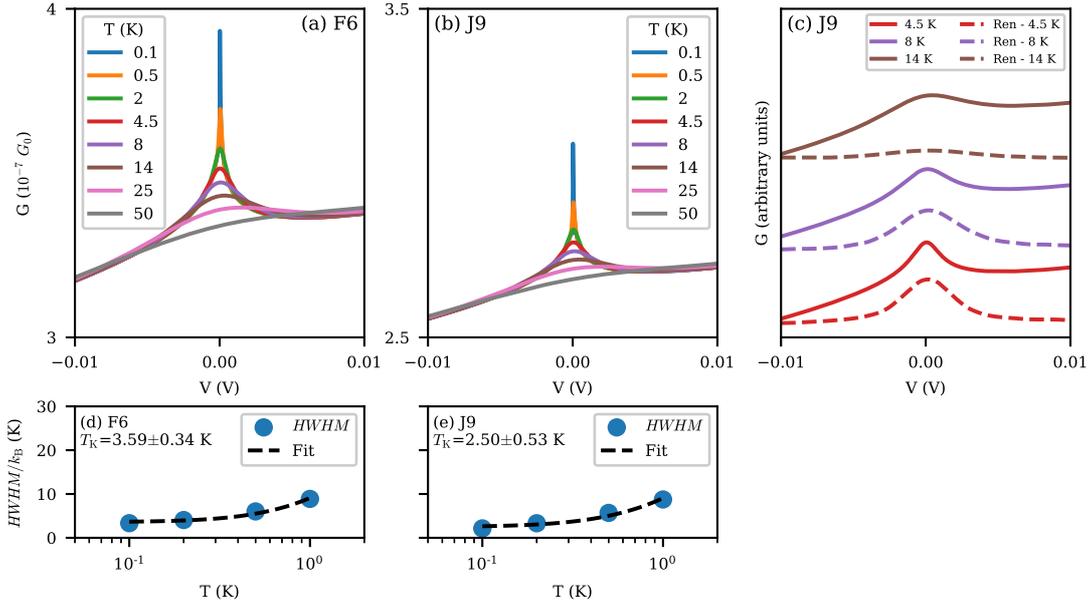


**Figura 5.35:** (a)-(d) Espectros de conductancia para el sitio  $J9$  para los cuatro modelos discutidos en el texto. (e)-(f) muestran la temperatura Kondo correspondiente a los modelos de (a)-(c), calculada a partir del ajuste de la dependencia de la HWHM con la temperatura usando la ec. (5.9).

Como era esperado, no se obtiene una estructura Kondo en la fig. 5.35(d) para la situación con  $D < 0$ . Como mencionamos anteriormente, las mediciones experimentales sugieren que esta situación corresponde a las regiones de valle. Las temperaturas Kondo obtenidas para los tres casos restantes están en línea con las diferencias entre los coeficientes presentadas en la tabla 5.7: mayores diferencias conducen a  $T_K$  más altas.

En la fig. 5.36 presentamos los espectros de conductancia considerando  $S = 3/2$ ,  $M = \pm 1/2$  y  $m = 0$  (es decir, con  $D > 0$ ) para los dos sitios de adsorción de borde,  $F6$  y  $J9$ . Los resultados correspondientes al sitio  $J9$  son los presentados en las figs. 5.35(c) y 5.35(g). Comparamos los resultados del sitio  $J9$  con los datos experimentales de la ref. [44]. Las temperaturas Kondo presentadas en los paneles (d) y (e) se obtienen como antes, ajustando la HWHM de la resonancia en función de la temperatura usando la ec. (5.9). Obtenemos una temperatura Kondo mayor para el sitio de adsorción  $F6$ , de acuerdo con el mayor ancho de Anderson para esta posición (fig. 5.4).

Nuestros resultados concuerdan cualitativamente con los resultados experimentales. Sería de interés analizar el efecto de la correlación multiorbital incluyendo anisotropía magnética, en particular las transiciones que involucran los orbitales  $E1$ . Basados en los resultados de las secciones anteriores, esto probablemente conduciría a mayores temperaturas Kondo, en mejor acuerdo con los resultados experimentales. Esto requiere la extensión de nuestro modelo derivado en el capítulo 3 para incluir el efecto de la anisotropía magnética en el tratamiento correlacionado de los múltiples orbitales, lo que podría ser objeto de estudios futuros.



**Figura 5.36:** (a)-(b) Conductancia calculada con una punta plana para la fluctuación entre 7 y 8 electrones en el orbital  $A1$ , considerando un parámetro de anisotropía magnética  $D > 0$  grande y por lo tanto las configuraciones con  $M = \pm 1/2$  y  $m = 0$ . Presentamos los resultados para diferentes temperaturas y para los sitios de adsorción de bordes  $F6$  y  $J9$ . En el panel (c) comparamos los resultados del sitio  $J9$  con resultados de Ren *et al.* [44]. Los paneles (d)-(e) muestran las temperaturas Kondo calculadas a partir del ajuste de la dependencia de la HWHM con la temperatura utilizando la ec. (5.9).

## 5.6. Conclusiones del capítulo

Estudiamos la estructura electrónica de átomos de Co adsorbidos en diferentes sitios de grafeno crecido en Ru(0001). La estructura ondulada que adquiere el grafeno debido a su interacción con el sustrato da lugar a diferentes regiones de la lámina (valle, cima y borde), que a su vez presentan diferentes propiedades electrónicas. Observamos que en el caso del grafeno ondulado, el punto de Dirac característico del grafeno aislado ya no está presente. Analizamos la estructura electrónica de los átomos de Co en cinco sitios de adsorción, dos en regiones de valle ( $A11$  y  $D4$ ), dos en posiciones de borde ( $F6$  y  $J9$ ) y uno en la cima de la ondulación ( $H8$ ). La ausencia del punto de Dirac conduce a anchos de Anderson que son en gran parte constantes alrededor del nivel de Fermi para los diferentes orbitales, en contraste con la dependencia lineal y el ancho nulo en  $E_F$  encontrados para el grafeno aislado en el capítulo 4. El cálculo de los anchos de Anderson en cada sitio de adsorción mostró que el orbital  $d_{z^2}$  presenta un acoplamiento ligeramente mayor con los átomos de C debajo del Co en las posiciones de borde, lo que fue relacionado con la geometría no plana de la lámina.

Calculamos las densidades espectrales en el sitio del Co usando nuestro modelo de muchos orbitales correlacionados en la aproximación de  $U$ -infinito. Teniendo en cuenta las ocupaciones orbitales dadas por cálculos DFT, aplicamos nuestro modelo correlacionado considerando transiciones entre 7 y 8 electrones (espín total  $S = 3/2$  y  $s = 1$ ) y entre 8 y 9 electrones (espín total  $S = 1$  y  $s = 1/2$ ). Las densidades espectrales para los diferentes orbitales activos en las transiciones entre  $S = 3/2$  y  $s = 1$  mostraron grandes contribuciones de las mismas fluctuaciones observadas para el grafeno aislado en el capítulo 4:  $E1E1E1-E1E2$  para el orbital  $E1$ ,  $E1E1E2-E1E1$  para  $E2$  y  $E1E1A1-E1E1$  para  $A1$ . Además, en la presente situación, transiciones adicionales tienen importantes contribuciones a la densidad espectral, a saber,  $E1E1A1-E1A1$  para  $E1$  y  $E1E2A1-E1A1$  para  $E2$ . Esto puede relacionarse con una mayor ocupación de huecos del orbital  $A1$ , habilitada por el mayor ancho de Anderson en comparación con los resultados del grafeno aislado. Los resultados considerando la fluctuación entre

$S = 1$  y  $s = 1/2$  mostraron una separación más clara entre los diferentes orbitales. Esto está de acuerdo con el menor número de transiciones involucradas en el caso con  $S = 1$  con respecto a la situación con  $S = 3/2$ . Para la situación con  $S = 1$ , observamos que las principales contribuciones a las densidades espectrales están dadas por las fluctuaciones entre  $E1E1-E1$  para los orbitales  $E1$ ,  $E1E2-E1$  para  $E2$  y  $E1A1-E1$  para  $A1$ . Luego, hay un predominio más claro de la ocupación de huecos en los orbitales  $E1$ , que son los más favorables energéticamente.

Para ambas fluctuaciones propuestas (entre  $S = 3/2$  y  $s = 1$  y entre  $S = 1$  y  $s = 1/2$ ), analizamos las estructuras Kondo que emergen en la densidad espectral de cada orbital bajo diferentes posiciones de los niveles de energía. Para nuestro análisis, usamos expresiones aproximadas encontradas en la sección 3.4, además de los resultados del cálculo completo. Encontramos una resonancia Kondo en la densidad espectral de  $A1$  cuando el nivel de energía está suficientemente por encima de  $E_F$ . Para el orbital  $E1$ , encontramos dos posibles estructuras Kondo usando nuestro modelo. Uno de ellos ocurre cuando el nivel de energía está suficientemente por debajo de  $E_F$ . En esta situación, un pico tipo Kondo es introducido por las fluctuaciones  $P-Q$  en las que la configuración de menor espín  $Q$  incluye un orbital  $E1$  ocupado, degenerado con el orbital activo. La otra resonancia Kondo aparece cuando el nivel de energía está suficientemente por encima de  $E_F$ , relacionada con las fluctuaciones correspondientes a las configuraciones  $Q$  sin un orbital  $E1$  ocupado.

Calculamos los espectros de conductancia en la situación cercana al equilibrio para las dos transiciones descritas y considerando los orbitales  $A1$  y  $E1$  como canales de conducción. Experimentalmente, se encuentra que el átomo de Co adsorbido en las posiciones de borde induce resonancias Kondo, mientras que no se observan estructuras Kondo en los sitios de adsorción de valle. En nuestros cálculos, observamos que cuando consideramos al orbital  $A1$  como canal de conducción y los niveles de energía por encima de  $E_F$ , las estructuras Kondo introducidas en los espectros de conductancia eran considerablemente más pequeñas para los sitios de adsorción de valle y en la cima, en comparación con las posiciones de borde. Esta observación está directamente relacionada con el ancho de Anderson ligeramente mayor del orbital  $A1$  observado para los sitios de adsorción de borde (fig. 5.4). Sin embargo, la pequeña escala con respecto al fondo de las estructuras encontradas y las diferencias observadas entre las regiones de valle y de borde muestran que nuestros resultados no reproducen completamente los datos experimentales. Por otro lado, cuando calculamos los espectros de conductancia considerando los orbitales  $E1$  como canales de conducción, encontramos grandes estructuras Kondo tanto en los sitios de adsorción de valle como de borde. En todos los casos analizados, el sitio de adsorción  $H8$  presentó las estructuras Kondo más pequeñas, dado que es la posición más alejada de la influencia del sustrato y presenta los menores anchos de Anderson para los diferentes orbitales (fig. 5.4).

Resultados experimentales sugieren que el átomo de Co adsorbido en las regiones de valle responde a una configuración electrónica con  $S = 3/2$ . En estos sitios de adsorción, el átomo presenta una anisotropía magnética negativa,  $D < 0$ , y no se observa ZBA. En las posiciones de borde, donde no se puede medir la anisotropía magnética pero se observan ZBA, se infiere un  $D$  positivo. Modificamos nuestro modelo para incluir la anisotropía magnética en una primera aproximación, reduciendo el espacio de configuraciones a las configuraciones de menor energía. En nuestro modelo, las configuraciones de menor energía corresponden a dos huecos en el orbital  $E1$  y fluctuaciones de un hueco en el orbital  $A1$ . Para  $D < 0$ , el espacio reducido incluye solo las configuraciones con proyecciones de espín  $M = \pm 3/2$  y  $m = \pm 1$ , por lo que no se espera efecto Kondo para esta transición. Por otro lado, para  $D > 0$  las configuraciones de menor energía son aquellas con  $M = \pm 1/2$  y  $m = 0$ , lo que puede dar lugar a una resonancia Kondo. Las estructuras obtenidas coincidieron cualitativamente con los resultados experimentales. La extensión del modelo derivado en el capítulo 3 para incluir la anisotropía magnética en el tratamiento correlacionado de los múltiples orbitales podría conducir a una mejora en la descripción del sistema.

## Capítulo 6

# Co adsorbido sobre superficies de Cu

*“God made the bulk; surfaces were invented by the devil.”*

— Wolfgang Pauli

En este capítulo analizamos efectos de correlación en átomos de Co adsorbidos en Cu(111) y Cu(100). Experimentalmente, mediciones STM de Co en Cu(111) y Cu(100) en el régimen túnel muestran la presencia de estructuras Fano en los espectros de conductancia [168–173]. Estas estructuras son diferentes en cada superficie: la conductancia medida por una punta ubicada encima de Co en Cu(111) presenta una depresión a voltaje cero, mientras que en Cu(100) presenta una estructura asimétrica correspondiente a un factor Fano  $q \approx 1$ . Existen diversos trabajos teóricos que modelan estos sistemas en diferentes grados de aproximación [105, 117, 174–177]. Sin embargo, una comprensión completa del comportamiento correlacionado de átomos de Co en Cu(111) y Cu(100) requiere más investigación [105, 117].

La forma de línea Fano se atribuye a un mecanismo de interferencia, que se ha asociado con el acoplamiento de la punta y los estados  $d$  del átomo magnético con los estados localizados y de *bulk* de la superficie [105, 174, 178–180]. Aunque experimentalmente, el *tunnelling* directo a los estados superficiales localizados de Cu(111) ha sido descartado [168], se encontró que los estados superficiales desempeñan un papel importante en la descripción de los espectros de conductancia de átomos adsorbidos en superficies metálicas (111) [177, 180].

La densidad de estados proyectada en el orbital  $4s$  del Co, calculada por DFT, muestra una estructura plana extendida con un valor apreciable alrededor del nivel de Fermi. Esta observación induce nuestra propuesta de considerar que el proceso de interferencia ocurre en el átomo de Co, entre los niveles  $3d$  correlacionados y el orbital  $4s$ , despreciando la interacción directa de la punta con la superficie [104, 105]. El orbital  $4s$  del Co, que está fuertemente hibridado con los estados de la superficie de Cu, está en una posición favorable para interactuar con la punta en el régimen túnel, lo que permite una interacción indirecta de la punta con la superficie de Cu.

En la sección 6.1 extendemos nuestro modelo correlacionado para incorporar el orbital  $4s$  como un canal de conducción no correlacionado. Después de discutir aspectos generales de cada sistema en la sección 6.2, procedemos a calcular los parámetros del Hamiltoniano en la sección 6.3. Discutimos brevemente las ocupaciones resultantes del átomo de Co en la sección 6.4 y presentamos cálculos de conductancia del átomo de Co adsorbido en Cu(111) y en Cu(100) en la sección 6.5. Las conclusiones del capítulo se presentan en la sección 6.6.

## 6.1. Extensión del modelo: incorporación de un orbital no correlacionado

Incorporamos el orbital 4s del Co, tratado en una aproximación de electrón independiente, a nuestro modelo de orbitales  $d$  correlacionados dado por el Hamiltoniano (3.3). Con ese objetivo, añadimos los términos de energía  $\epsilon_s$  y acoplamiento átomo-banda  $V_{\mathbf{k}s}$  del orbital  $s$  a la ec. (3.3) para obtener

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \sum_{M,p} E_{Sp} |S, M\rangle_p \langle S, M|_p + \sum_{m,q} E_{S-\frac{1}{2}q} |S - \frac{1}{2}, m\rangle_q \langle S - \frac{1}{2}, m|_q + \sum_{\sigma} \epsilon_s \hat{n}_{s\sigma} \\ & + \left( \sum_{\mathbf{k},\sigma} \sum_{M,p,q} V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |S - \frac{1}{2}, M - \sigma\rangle_q \langle S, M|_p + h.c. \right) + \left( \sum_{\mathbf{k},\sigma} V_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{s\sigma} + h.c. \right). \end{aligned} \quad (6.1)$$

Mantenemos la descripción basada en operadores fermiónicos para la descripción del orbital  $s$  y consideramos la energía orbital  $\epsilon_s$  como independiente de la proyección de espín. De este modo, el orbital  $s$  no contribuye a la polarización de espín del átomo de Co adsorbido. Para evitar confusión con la notación, usamos  $S - 1/2$  en lugar de  $s$  (usado en el capítulo 3) para denotar el espín total de los estados con  $N - 1$  huecos.

Como en los sistemas estudiados en los capítulos 4 y 5, los anchos de Anderson no diagonales de los orbitales  $d$ ,  $\Gamma_{d_i d_j}^0$ , son despreciables. Por lo tanto, para los orbitales  $d$  consideramos las funciones de Green diagonales  $G_{pq}$ . Además, tenemos que considerar las funciones de Green relacionadas con el orbital  $s$ , por lo que las funciones a calcular son

$$G_{pq}(t', t) = i\theta(t' - t) \langle \{ |S, M\rangle_p \langle S - \frac{1}{2}, M - \sigma|_q(t'), |S - \frac{1}{2}, m\rangle_q \langle S, M|_p(t) \} \rangle \quad (6.2a)$$

$$G_{ss}(t', t) = i\theta(t' - t) \langle \{ c_{s\sigma}^\dagger(t'), c_{s\sigma}(t) \} \rangle \quad (6.2b)$$

$$G_{pq}^{ss}(t', t) = i\theta(t' - t) \langle \{ |S, M\rangle_p \langle S - \frac{1}{2}, M - \sigma|_q(t'), c_{s\sigma}(t) \} \rangle \quad (6.2c)$$

$$G_{ss}^{pq}(t', t) = i\theta(t' - t) \langle \{ c_{s\sigma}^\dagger(t'), |S - \frac{1}{2}, m\rangle_q \langle S, M|_p(t) \} \rangle. \quad (6.2d)$$

El cálculo de las funciones de Green es completamente análogo al del capítulo 3. En equilibrio, las  $G_{pq}$  de la ec. (6.2a) están dadas por

$$(\mathbf{W} - \Sigma) \cdot \mathbf{G} = (\mathbf{O} + \mathbf{X}). \quad (6.3)$$

En ausencia del orbital  $s$ , las expresiones para los términos de la ec. (6.3) estaban dadas por las ecs. (3.69a-e). La presencia del orbital  $s$  introduce los siguientes nuevos términos que se añaden a las autoenergías y a las contribuciones derivadas de los términos átomo-banda:

$$(\tilde{\Sigma})_{pq} = +g_1 \sum_{q' \in p} \sigma_{sd(p,q')} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p,q')}^{d(p,q)}) \Sigma_{sd(p,q')}^{>} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p,q')}^{d(p,q)}) \quad (6.4a)$$

$$+ g_S \sum_{p' \ni q} \sigma_{sd(p',q)} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)}) \Sigma_{sd(p',q)}^{<} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)})$$

$$(\tilde{\mathbf{X}})_{pq} = +g_1 \sum_{q' \in p} \Xi [\Sigma_{sd(p,q')}^0, G_{pq'}^{ss}] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p,q')}^{d(p,q)}) - g_S \sum_{p' \ni q} \Xi [\Sigma_{sd(p',q)}^0, G_{p'q}^{ss}] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)}) \quad (6.4b)$$

$$+ g_1 \sum_{q' \in p} \sigma_{sd(p,q')} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p,q')}^{d(p,q)}) \left( \Xi [\Sigma_{sd(p,q')}^0, G_{pq'}] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p,q')}^{d(p,q)}) + \Xi [\Sigma_s^0, G_{pq'}^{ss}] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p,q')}^{d(p,q)}) \right)$$

$$- g_S \sum_{p' \ni q} \sigma_{sd(p',q)} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)}) \left( \Xi [\Sigma_{sd(p',q)}^0, G_{p'q}] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)}) + \Xi [\Sigma_s^0, G_{p'q}^{ss}] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)}^{d(p,q)}) \right).$$

Las autoenergías totales están dadas entonces por la ec. (3.69d) más la ec. (6.4a), de manera que  $\Sigma \rightarrow \Sigma + \tilde{\Sigma}$ . De la misma forma, las contribuciones átomo-banda corresponden a la ec. (3.69e) más la ec. (6.4b),  $\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X} + \tilde{\mathbf{X}}$ .

Las autoenergías se definen como antes,

$$\Sigma_{ab}^{[0/ </ >]}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}a}^* V_{\mathbf{k}b}}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} f_{[0/ </ >]}(\epsilon_{\mathbf{k}}), \quad (6.5)$$

con  $a, b = s/d_i$ ,  $f_0 = 1$  y  $\Sigma_a \equiv \Sigma_{aa}$ . Los términos derivados de los de átomo-banda están dados por el operador  $\Xi$  definido en la ec. (3.56). Los cambios introducidos por el orbital  $s$  están relacionados con el factor

$$\sigma_{sd_i}(\omega) = \Sigma_{sd_i}^0(\omega) G_{ss}^0(\omega), \quad (6.6)$$

que involucra la autoenergía no diagonal  $\Sigma_{sd_i}^0$  entre los orbitales  $s$  y  $d_i$ , y la función de Green de partícula independiente  $G_{ss}^0$  dada por

$$G_{ss}^0(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_s - \Sigma_s^0(\omega)}. \quad (6.7)$$

La función Green de partícula independiente del orbital  $s$  es modificada por la presencia de los orbitales  $d$  correlacionados, y la función Green para el orbital  $s$ , ec. (6.2b), resulta

$$G_{ss}(\omega) = G_{ss}^0(\omega) + \frac{\gamma_S}{2} \sum_{p', q'} \sigma_{sd(p'q')}(\omega) G_{ss}^{p'q'}(\omega), \quad (6.8)$$

donde  $\gamma_S = 2S + 1$ .

La función de Green de la ec. (6.2c), que involucra operadores de los orbitales  $s$  y  $d$ , está dada por

$$G_{p'q'}^{ss} = \sigma_{sd(p'q')}(\omega) G_{p'q'}(\omega) = G_{ss}^0(\omega) \Sigma_{sd(p'q')}^0(\omega) G_{p'q'}(\omega) \quad (6.9a)$$

y una expresión similar se encuentra para la ec. (6.2d).

Las funciones de Green que definen las densidades espectrales por orbital, obtenidas a partir de las funciones de Green definidas utilizando la ec. (3.63), están dadas por

$$G_{d_i}(\omega) = \gamma_S \sum_{p, q \in p} \delta_{d(p, q) d_i} G_{pq}(\omega) \quad (6.10a)$$

$$G_s(\omega) = 2G_{ss}^0(\omega) + G_s^{(c)}(\omega), \quad (6.10b)$$

donde la expresión para la  $G_s^{(c)}$  introducida en la ec. (6.10b) es:

$$G_s^{(c)}(\omega) = \sum_{d_i} \sigma_{sd_i}(\omega) G_s^{d_i}(\omega). \quad (6.10c)$$

En las ecs. (6.10a–c) sumamos sobre el índice de espín. Las funciones  $G_{d_i}^s$  y  $G_s^{d_i}$  se definen de manera análoga a la ec. (6.10a).

Para el cálculo de la conductancia usamos la ec. (3.94) y agrupamos las contribuciones de los

diferentes canales de conducción (ec. (3.95)) en

$$T_d(\omega) = \sum_{d_i} \Gamma_{d_i}^{eff}(\omega) \text{Im}G_{d_i}(\omega) \quad (6.11a)$$

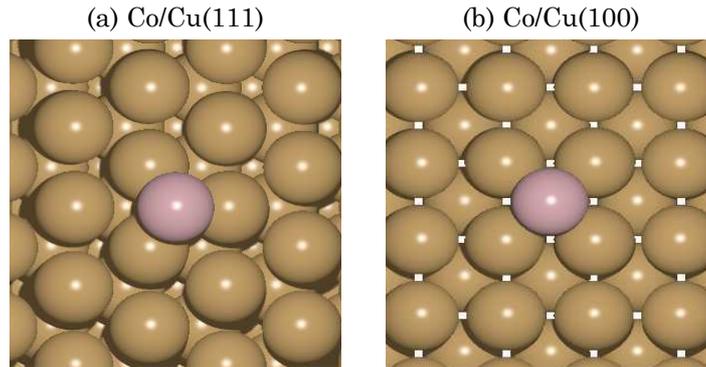
$$T_s(\omega) = \Gamma_s^{eff}(\omega) \text{Im}G_s(\omega) \quad (6.11b)$$

$$T_{sd}(\omega) = \sum_{d_i} \Gamma_{d_i s}^{eff}(\omega) \text{Im}G_{d_i}^s(\omega) + \sum_{d_i} \Gamma_{d_i s}^{eff}(\omega) \text{Im}G_s^{d_i}(\omega), \quad (6.11c)$$

donde  $\Gamma^{eff}$  está definido en la ec. (3.91) y usamos la misma notación que con las autoenergías que involucran un único orbital,  $\Gamma_a \equiv \Gamma_{aa}$ .

## 6.2. Consideraciones de geometría y simetría

Realizamos cálculos DFT para obtener la estructura de las superficies de Cu analizadas. Como antes, usamos el código SeqQuest con el funcional PBE y un criterio de convergencia para las fuerzas de 0.01 eV/Å. El parámetro de red obtenido para Cu *bulk* fue 3.62 Å, de acuerdo con valores de referencia [181]. Luego, calculamos *slabs* de las superficies (111) y (100), usando 9 y 8 capas atómicas, respectivamente, y agregando 15 Å de vacío para asegurar el desacoplamiento entre superficies. Finalmente, realizamos cálculos de superceldas de  $4 \times 4$  de las superficies, incluyendo al átomo de Co y relajando el sistema. Para el cálculo de la supercelda de Cu(111) redujimos el número de capas del *slab* de Cu a cinco. En ambas superficies, encontramos que el sitio de adsorción preferencial es *on hollow*, de acuerdo con trabajos anteriores [117, 182]. Encontramos una altura de adsorción del Co de 1.69 Å en Cu(111) y de 1.43 Å en Cu(100). Estos valores son aproximadamente 5% menores que los reportados en la ref. [182] para los mismos sistemas pero usando un código DFT diferente (CASTEP [183]) y un funcional también diferente (LDA). En la fig. 6.1 presentamos un esquema del átomo de Co adsorbido en Cu(111) y Cu(100).



**Figura 6.1:** Co adsorbido en (a) Cu(111) y (b) Cu(100).

Para el caso de Cu(111), la simetría  $C_{3v}$  separa a los orbitales  $d$  en los mismos grupos que en el grafeno:  $E1$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ),  $E2$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ) y  $A1$  ( $d_{z^2}$ ). Para el sistema de Cu(100), con simetría  $C_{4v}$ , los orbitales se separan en cuatro grupos:  $E1$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ),  $B1$  ( $d_{x^2-y^2}$ ),  $B2$  ( $d_{xy}$ ) y  $A1$  ( $d_{z^2}$ ). En la tabla 6.1 presentamos las ocupaciones orbitales por espín obtenidas de los cálculos DFT para cada grupo y superficie.

Las ocupaciones de la capa  $d$  obtenidas sugieren fluctuaciones entre configuraciones con 7 y 8 electrones, como en el caso de Co en grafeno aislado del capítulo 4, y de acuerdo con cálculos anteriores [143, 182]. Luego, consideraremos estados con espines totales  $S = 3/2$  y  $S - 1/2 = 1$ . Por lo tanto, las posibles configuraciones del Co sobre Cu(111) son las mismas que en el grafeno aislado, presentadas en

Sistema	$E1$	$E2$	$B1$	$B2$	$A1$	capa $d$	$s$	$p_x/p_y$	$p_z$	capa $sp$
Cu(111)	0.77	0.78	-	-	0.77	7.74	0.25	0.07	0.05	0.88
Cu(100)	0.77	-	0.70	0.87	0.81	7.84	0.25	0.10	0.05	1.00

**Tabla 6.1:** Ocupaciones orbitales de Co adsorbido en superficies de Cu(111) y Cu(100).

la tabla 4.2. Las mismas corresponden a las cinco posibilidades no equivalentes en las que los orbitales de los estados con  $S = 3/2$  ( $P$ ) se pueden llenar con tres huecos, y las cinco posibilidades de llenar los orbitales  $d$  con dos huecos para construir las configuraciones  $S - 1/2 = 1$  ( $Q$ ). De la misma manera, las 11 fluctuaciones no equivalentes (NEF) y las correspondientes funciones  $G_{PQ}$  son las de la tabla 4.3. Para Cu(100), la separación de los orbitales  $d$  en cuatro grupos admite siete posibilidades para cada espín total,  $S = 3/2$  ( $P$ ) y  $S - 1/2 = 1$  ( $Q$ ). Las posibles configuraciones están dadas en la tabla 6.2. Las mismas generan 18 NEF, que son presentadas en la tabla 6.3.

$P$	$w_P$	$Q$	$w_Q$
$E1E1B1$	1	$E1E1$	1
$E1E1B2$	1	$E1B1$	2
$E1B1B2$	2	$E1B2$	2
$E1E1A1$	1	$B1B2$	1
$E1B1A1$	2	$E1A1$	2
$E1B2A1$	2	$B1A1$	1
$B1B2A1$	1	$B2A1$	1

(a)  $S = 3/2$                       (b)  $s = 1$

**Tabla 6.2:** Las siete posibilidades no equivalentes para (a)  $S = 3/2$  ( $P$ ) y (b)  $S = 1$  ( $Q$ ) de llenar los orbitales de los cuatro grupos de simetría:  $E1$ ,  $B1$ ,  $B2$  y  $A1$ .  $w_P$  ( $w_Q$ ) es el número de configuraciones equivalentes en cada conjunto.

## 6.3. Parámetros del Hamiltoniano

### 6.3.1. Autoenergías

Calculamos los parámetros del Hamiltoniano utilizando el modelo de enlace de a pares. Los datos correspondientes a las superficies de Cu se obtuvieron a partir de cálculos DFT de *slabs* de  $1 \times 1$  de cada superficie de Cu, con 9 (para Cu(111)) y 8 (para Cu(100)) capas atómicas y una separación de vacío de 15 Å para asegurar el desacoplamiento entre los *slabs*. Usamos  $100 \times 100$  puntos  $\mathbf{k}$  para el cálculo de las estructuras de bandas y las matrices densidad.

Nuestro enfoque para calcular las autoenergías de Anderson nos permite identificar claramente la contribución de los estados superficiales que aparecen en cada superficie de Cu. En las figs. 6.2–3 mostramos la estructura de bandas y los acoplamientos átomo-banda  $|V_{\mathbf{k}a}|^2$  (obtenidos usando la ec. (2.104)) para cada superficie. Las regiones sombreadas corresponden a las bandas *bulk* del Cu, proyectadas en la superficie correspondiente. Las mismas se obtuvieron a partir de cálculos *bulk* de cada sistema, utilizando como supercelda los mismos *slabs* que para los cálculos de superficie, sin el vacío adicional entre las repeticiones de *slabs*. Para los cálculos *bulk* usamos la misma malla de puntos  $\mathbf{k}$  usada en el cálculo de los *slabs* en el plano de la superficie y un solo punto  $\mathbf{k}$  en la dirección normal, [111] o [100].

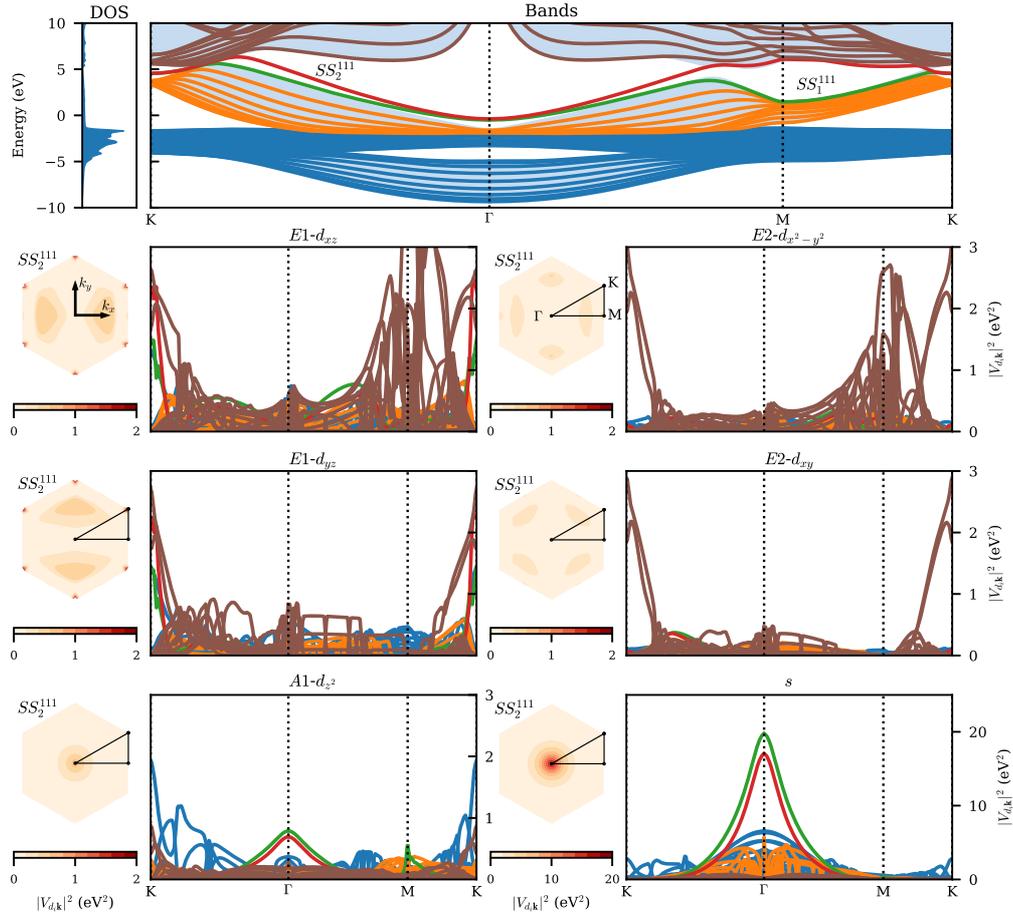
En ambas superficies, el acoplamiento del orbital  $s$  del Co con las bandas es aproximadamente diez veces mayor que el correspondiente acoplamiento de los orbitales  $d$  (notar el cambio de escala).

Fluctuación	1	2	3	4	5	6
$P$	$E1E1B1$	$E1E1B2$	$E1B1A1$	$E1B2A1$	$E1E1A1$	$E1B1B2$
$Q$	$E1B1$	$E1B2$	$B1A1$	$B2A1$	$E1A1$	$B1B2$
$D(P, Q)$	$E1$	$E1$	$E1$	$E1$	$E1$	$E1$
$w_{PQ}$	1	1	1	1	1	1
Fluctuación	7	8	9	10	11	12
$P$	$E1E1B1$	$E1B1A1$	$B1B2A1$	$E1B1B2$	$E1B1A1$	$E1E1A1$
$Q$	$E1E1$	$E1A1$	$B2A1$	$E1B2$	$E1B1$	$E1E1$
$D(P, Q)$	$B1$	$B1$	$B1$	$B1$	$A1$	$A1$
$w_{PQ}$	1	2	1	2	2	1
Fluctuación	13	14	15	16	17	18
$P$	$E1E1B2$	$E1B2A1$	$B1B2A1$	$E1B1B2$	$E1B2A1$	$B1B2A1$
$Q$	$E1E1$	$E1A1$	$B1A1$	$E1B1$	$E1B2$	$B1B2$
$D(P, Q)$	$B2$	$B2$	$B2$	$B2$	$A1$	$A1$
$w_{PQ}$	1	2	1	2	2	1

**Tabla 6.3:** Fluctuaciones no equivalentes entre los siete conjuntos de configuraciones con tres huecos ( $P$ ) y los siete con dos huecos ( $Q$ ) de los orbitales del Co. La simetría del orbital activo involucrado en la transición está indicada por  $D(P, Q)$  y el número de transiciones equivalentes para el orbital activo por  $w_{PQ}$ .

En la fig. 6.2, identificamos claramente los estados Shockley superficiales  $SS_1^{111}$  y  $SS_2^{111}$  [4]. Estos estados se acoplan fuertemente con el orbital  $s$  y tienen un acoplamiento relativamente grande con el orbital  $d_{z^2}$  alrededor del punto  $\Gamma$ , como se puede observar en los paneles correspondientes de la fig. 6.2. Observamos que, para el orbital  $4s$ , los acoplamientos con los estados superficiales en el *gap* de la banda  $sp$  son los más importantes, en comparación con los acoplamientos con las otras bandas. Dado que el acoplamiento  $|V_{\mathbf{k}\alpha}|^2$  con los estados superficiales está fuertemente localizado alrededor del punto  $\Gamma$ , su influencia en la función de hibridación se verá principalmente a la energía de las bandas de los estados superficiales correspondientes en  $\Gamma$ , que están a  $-0.4$  eV. Para los orbitales  $E1$ , hay un acoplamiento localizado con los estados Shockley en los puntos  $K$ , donde las bandas correspondientes están a  $4.6$  eV. Luego, esperamos observar la influencia de los estados superficiales en la función de hibridación a esta energía. A partir de la DOS total se desprende que la mayoría de los estados se encuentran entre  $-5$  eV y  $-1$  eV, lo que corresponde a las bandas  $d$  del Cu *bulk*.

La gran contribución de las bandas  $d$  del *bulk* entre  $-5$  eV y  $-1$  eV se observa también en la DOS de la superficie de Cu(100), presentada en la fig. 6.3. Para este sistema, indicamos dos conjuntos de estados superficiales dados por nuestro cálculo,  $SS_1^{100}$  y  $SS_2^{100}$  debajo del nivel de Fermi, y  $SS_3^{100}$  y  $SS_4^{100}$  por encima de  $E_F$ . Las bandas de los estados superficiales  $SS_1^{100}$  y  $SS_2^{100}$  se encuentran a  $-1.1$  eV en el punto  $M$  y caen a  $-1.5$  eV, dentro de las bandas del *bulk*, cerca del punto  $\Gamma$  [184]. Estos estados se acoplan preferentemente con el orbital  $B2$  en el punto  $X$ , como se puede observar en el panel del  $|V_{\mathbf{k}\alpha}|^2$  correspondiente. Los estados superficiales  $SS_3^{100}$  y  $SS_4^{100}$  presentan un gran acoplamiento con los orbitales  $E1$  alrededor de los puntos  $X$  siguiendo la simetría orbital, es decir,  $d_{xz}$  muestra un gran acoplamiento en el punto  $X$  ubicado en el eje  $k_x$ , mientras que  $d_{yz}$  se acopla con los estados superficiales en los puntos  $X$  en el eje  $k_y$  (gráficos de contorno de los orbitales  $E1$  en la fig. 6.3). En el punto  $X$ , estas bandas de los estados superficiales están ubicadas a  $5$  eV, por lo que esperamos que tengan una influencia significativa en el ancho de Anderson a esta energía. En este sistema, el orbital  $4s$  muestra un acoplamiento importante con las bandas  $sp$  y, en menor medida, con el estado superficial  $SS_3^{100}$ . Luego, mientras que en Cu(111) el orbital  $4s$  del Co se acopla preferentemente con los estados Shockley superficiales en el *gap* de la banda  $sp$ , en Cu(100) el mayor acoplamiento de este orbital es con la banda  $sp$ . En ambos sistemas, el acoplamiento es más importante en el punto  $\Gamma$ ,



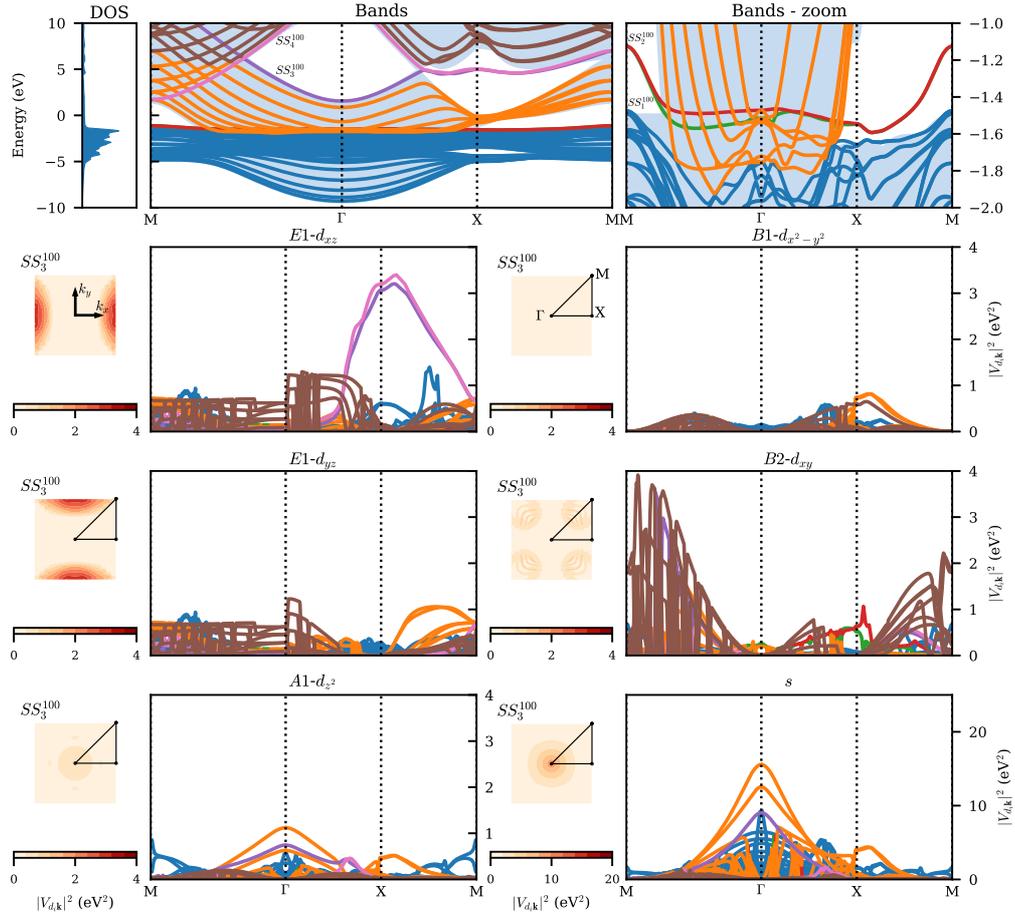
**Figura 6.2:** Estructura de bandas del Cu(111) y  $|V_{\mathbf{k}\alpha}|^2$  de cada orbital para Co en Cu(111) *on hollow* a 1.69 Å. Las regiones sombreadas corresponden a las bandas *bulk* del Cu proyectadas en la superficie. Los colores muestran la correspondencia entre las bandas y los  $|V_{\mathbf{k}\alpha}|^2$ . Se indican dos estados superficiales,  $SS_1$  (verde) y  $SS_2$  (rojo).

mostrando una localización más grande en Cu(111).

En la fig. 6.4 mostramos los anchos de Anderson  $\Gamma_D^0$  para cada superficie y grupo orbital. Debido a la simetría, solo el orbital  $d_{z^2}$  se acopla con el orbital 4s a través de las bandas de la superficie. Entonces, el único ancho no diagonal que no es despreciable es  $\Gamma_{sd_{z^2}}^0 = \Gamma_{d_{z^2}s}^0$ , mostrado en la fig. 6.4(e) para Cu(111) y en la fig. 6.4(j) para Cu(100).

Los anchos de Anderson de ambas superficies presentan un gran peso entre  $\omega = -3$  eV y  $\omega = -1$  eV, en la región energética donde se ubican las bandas  $d$  del Cu *bulk* (ver figs. 6.2–3). Teniendo en cuenta la posición de los estados Shockley superficiales en cada estructura de bandas de las superficies y su acoplamiento con los orbitales del Co, podemos identificar su influencia en las funciones de hibridación átomo-banda  $\Gamma_D^0$ . En la fig. 6.4(a), el ancho  $\Gamma_{E1}^0$  del Co en Cu(111) presenta un pico en  $\omega = 4.6$  eV, que podemos asociar con el acoplamiento de los estados Shockley  $SS_1^{111}$  y  $SS_2^{111}$  con los orbitales  $E1$  del Co en los puntos  $K$ . Los mismos estados Shockley son responsables de las estructuras que aparecen en los anchos de los orbitales  $A1$ ,  $s$  y  $sd_{z^2}$  en  $\omega = -0.4$  eV, la posición de las bandas en el punto  $\Gamma$  donde los acoplamientos de  $SS_1^{111}$  y  $SS_2^{111}$  con los orbitales  $d_{z^2}$  y  $s$  son mayores. Volveremos sobre este punto en la sección 6.5.2.

Consideremos ahora los anchos de Anderson para la superficie de Cu(100), que se muestran en la segunda columna de la fig. 6.4. El gran acoplamiento de los estados superficiales  $SS_3^{100}$  y  $SS_4^{100}$  con los orbitales  $E1$  en los puntos  $X$ , donde la energía de las bandas es  $\approx 5$  eV, introduce una estructura localizada en  $\Gamma_{E1}^0$ , que puede observarse en la fig. 6.4(f). Nótese que el orbital  $B2$ , fig. 6.4(g),

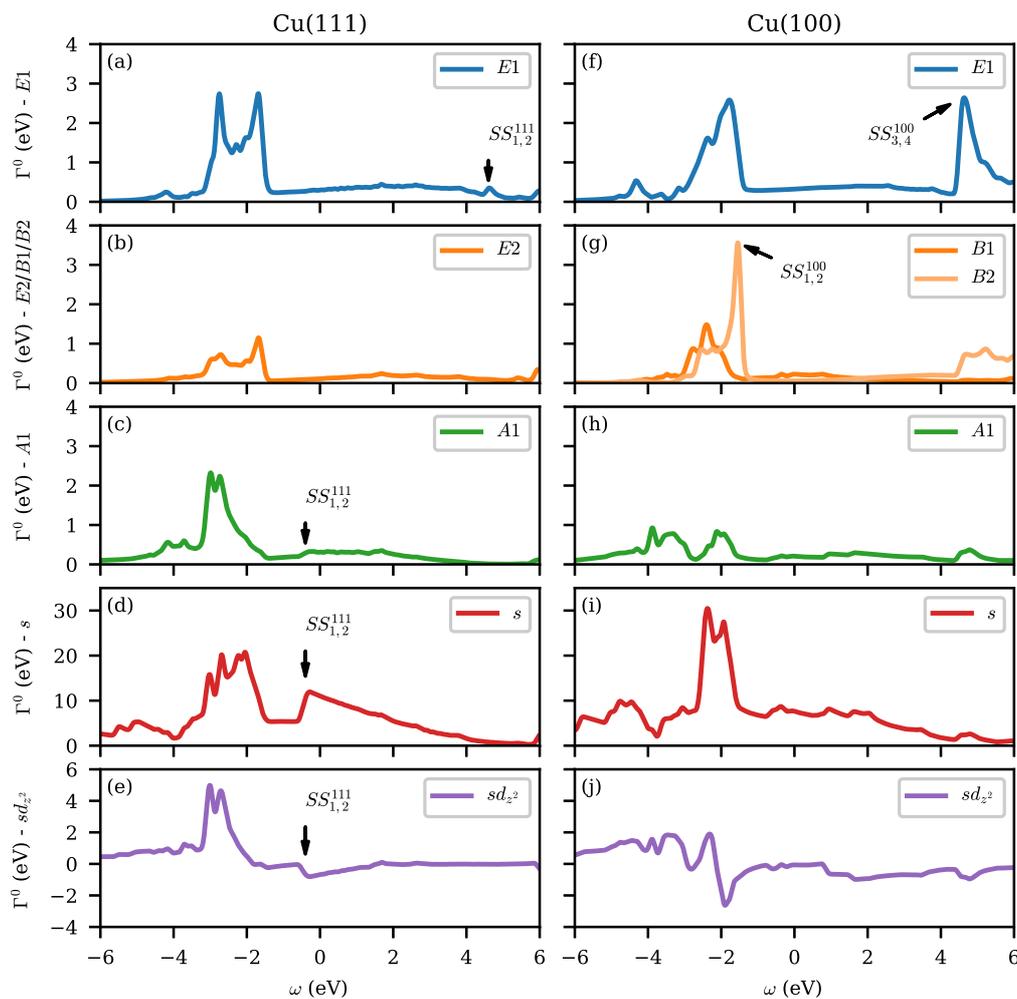


**Figura 6.3:** Estructura de bandas del Cu(100) y  $|V_{ka}|^2$  de cada orbital para Co en Cu(100) *on hollow* a 1.43 Å. Las regiones sombreadas corresponden a las bandas *bulk* del Cu proyectadas en la superficie. Los colores muestran la correspondencia entre las bandas y los  $|V_{ka}|^2$ . Se indican los estados superficiales  $SS_1^{100}$  (verde),  $SS_2^{100}$  (rojo),  $SS_3^{100}$  (violeta) y  $SS_4^{100}$  (rosa).

también presenta una marcada estructura alrededor de  $\omega = 5$  eV, que podemos relacionar con el fuerte acoplamiento con la banda de conducción a altas energías y parcialmente al acoplamiento con el estado superficial  $SS_3^{100}$  (ver el panel B2 de la fig. 6.3). Sin embargo, debido a su posición muy por encima del nivel de Fermi, no se espera que estas estructuras en los orbitales E1 y B2 tengan un efecto importante en los cálculos. Por otro lado, podemos asociar el pico agudo en  $\Gamma_{B2}^0$  a  $\omega = -1.5$  eV (fig. 6.4(g)) con los estados superficiales  $SS_1^{100}$  y  $SS_2^{100}$ , que se acoplan preferentemente con este orbital en los puntos X. En contraste con la estructura localizada observada en la fig. 6.4(d) para el orbital *s* del Co en Cu (111), obtenemos una dependencia energética bastante plana alrededor del nivel de Fermi para Cu(100) (fig. 6.4(i)), que puede asociarse con el acoplamiento de este orbital con las bandas *sp* extendidas del Cu(100).

### 6.3.2. Niveles de energía

El cálculo de los niveles de energía se realiza como antes utilizando el modelo de enlace de a pares. Los valores obtenidos a la distancia de adsorción del Co para cada superficie se presentan en la tabla 6.4. Para nuestros cálculos, consideramos valores de función trabajo de 4.94 eV y 4.59 eV para Cu(111) y Cu(100), respectivamente [185]. La contribución del potencial imagen se tuvo en cuenta considerando una distancia de empalme del potencial imagen con las interacciones de corto alcance de  $z_c = 4.2$  Å para ambas superficies y el plano imagen a 1.05 Å para Cu(111) y a 0.9 Å



**Figura 6.4:** Anchos de Anderson  $\Gamma^0$  para Co en Cu(111) (primera columna) y Cu(100) (segunda columna), a la distancia de adsorción calculada. Se indica la influencia de los estados superficiales  $SS$  mostrados en las figs. 6.2–3.

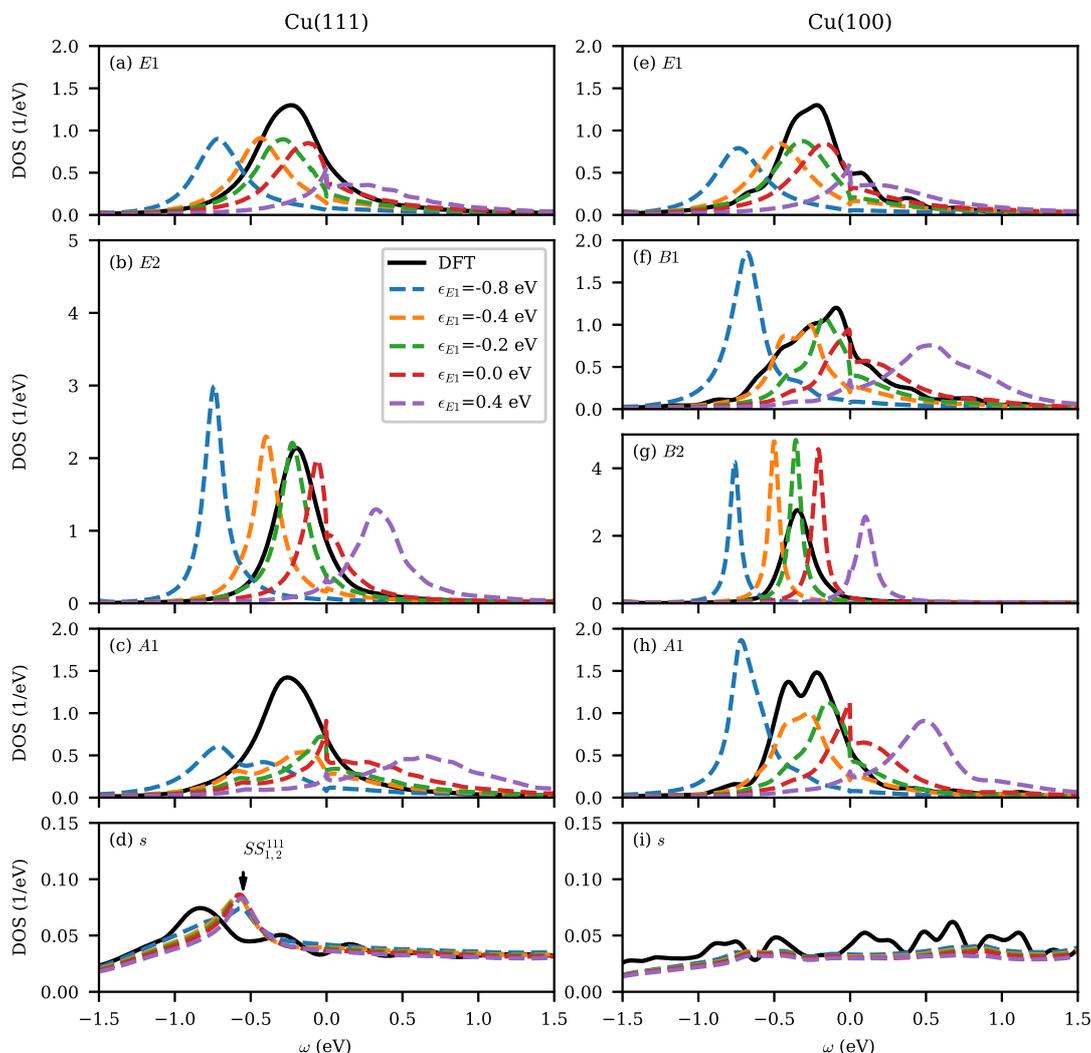
para Cu(100) [55, 123, 186, 187]. Como en la sección 4.4, los niveles asintóticos con respecto al vacío se obtuvieron teniendo en cuenta datos experimentales de las energías de las configuraciones iónica y neutra excitadas [149].

Sistema	$E1$	$E2$	$B1$	$B2$	$A1$	$s$
Cu(111)	-2.6	-2.5	-	-	-2.5	+2.5
Cu(100)	-2.9	-	-2.8	-2.9	-2.8	+2.7

**Tabla 6.4:** Niveles de energía calculados con el modelo de enlace de a pares, con respecto al nivel de Fermi y en eV.

Los niveles de energía obtenidos para los orbitales  $d$  se encuentran considerablemente por debajo del nivel de Fermi. Como método alternativo para estimar los niveles de energía, utilizamos el modelo NC introducido en la sección 4.4.2. Recordemos que consiste en calcular las densidades espectrales despreciando la correlación multiorbital. Luego, consideramos los orbitales como independientes, aunque mantenemos la condición de normalización para las probabilidades de ocupación. Para el cálculo de las densidades espectrales de los orbitales  $d$  bajo nuestra aproximación NC, mantenemos solo los términos con  $q' = q$  y  $p' = p$  en las ecs. (3.69d–e). Por otro lado, para el orbital  $s$  obtenemos la densi-

dad espectral directamente de la función de Green de partícula independiente, ec. (6.7). Comparamos las densidades espectrales obtenidas utilizando el modelo NC y diversos corrimientos de los niveles de energía, manteniendo la separación entre niveles dada por el cálculo del modelo de enlace de a pares, con la DOS parcial dada por DFT. Los resultados se presentan en la fig. 6.5.



**Figura 6.5:** Densidades espectrales para cada grupo orbital calculadas con el modelo NC (líneas discontinuas), en comparación con las DOS parciales calculadas con DFT (línea llena). Realizamos cálculos para diferentes posiciones de los niveles de energía, considerando las separaciones obtenidas con el cálculo de enlace de a pares. Se indica la influencia de los estados Shockley  $SS_{1,2}^{111}$  y  $SS_2^{111}$  en las densidades espectrales de A1 y s para Cu(111).

La fig. 6.5 muestra una buena concordancia entre la PDOS calculada con DFT y las densidades espectrales del modelo NC cuando usamos las posiciones de los niveles de energía correspondientes a  $\epsilon_{E1} \approx -0.4 / -0.2$  eV. Luego, los valores de  $\epsilon_{E1}$  para los cuales los resultados NC coinciden aproximadamente con las PDOS se desplazan  $\approx 2.4$  eV para Cu(111) y  $\approx 2.7$  eV para Cu(100) con respecto a los valores dados por el modelo de enlace de a pares (tabla 6.4). De esta manera, se encuentra un acuerdo para valores similares de las posiciones de los niveles de energía para ambas superficies, con  $\epsilon_{E1} \approx -0.2$  eV. Este tipo de incerteza en los niveles de energía está presente en diversos enfoques para calcularlos [39, 41, 115, 117], y corrimientos rígidos de los niveles de energía o potencial químico son típicamente introducidos para mejorar la descripción de los resultados experimentales. Por lo tanto, presentaremos cálculos para diferentes niveles de energía, considerándolos como parámetros ajustables de nuestro modelo. Como en los capítulos 4 y 5, utilizamos el criterio de mantener la separación

entre niveles obtenida con el modelo de enlace de a pares. De esta forma, para Cu(111) consideramos separaciones en energía de  $\epsilon_{E2} - \epsilon_{E1} = 0.1$  eV,  $\epsilon_{A1} - \epsilon_{E1} = 0.1$  eV, y  $\epsilon_s - \epsilon_{E1} = 5.0$  eV. De manera similar, para Cu(100) consideramos  $\epsilon_{B1} - \epsilon_{E1} = 0.1$  eV,  $\epsilon_{B2} - \epsilon_{E1} = 0.0$  eV,  $\epsilon_{A1} - \epsilon_{E1} = 0.1$  eV, y  $\epsilon_s - \epsilon_{E1} = 5.5$  eV. Para ambos sistemas, usamos como referencia la posición del nivel de energía  $\epsilon_{E1}$ .

Debemos notar que aunque nuestro modelo NC desprecia la correlación entre múltiples configuraciones, incluye la correlación en un orbital dado. Luego, las densidades espectrales de los orbitales  $d$  obtenidos con este cálculo (figs. 6.5(a)–(c) para Cu(111) y figs. 6.5(f)–(h) para Cu(100)) muestran estructuras en el nivel Fermi.

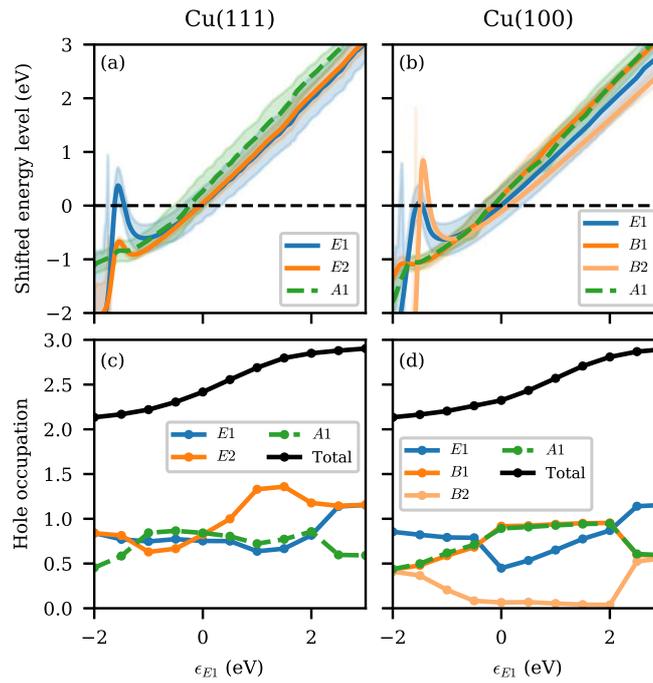
Nótese la diferencia entre las densidades espectrales de los orbitales  $B1$  y  $B2$  en el caso de Cu(100), que se muestra en las figs. 6.5(f)–(g). La densidad espectral del orbital  $B2$  está más localizada y bien definida por debajo de  $E_F$  en el resultado DFT.

La correspondiente posición del nivel de energía  $s$  varía entre 4.2 eV y 5.4 eV para Cu(111) y entre 4.7 eV y 5.9 eV para Cu(100). En contraste con los resultados de los orbitales  $d$ , las densidades espectrales del  $4s$  para ambas superficies, presentadas en la fig. 6.5(d) para Cu(111) y en la fig. 6.5(i) para Cu(100), prácticamente no se ven afectadas por los corrimientos de los niveles de energía. Además, esencialmente no poseen estructura, con la excepción de un pico en  $\omega \approx -0.5$  eV observado para Cu(111) en el cálculo NC (fig. 6.5(d)). El pico parece desplazarse a menores energías en la PDOS dada por DFT. Esta estructura, introducida por la autoenergía de Anderson en la función de Green de partícula independiente de la ec. (6.7), está relacionada con los estados Shockley  $SS_1^{111}$  y  $SS_2^{111}$ , y también se puede notar (en una menor escala) en la densidad espectral correspondiente al orbital  $A1$  de la misma superficie, fig. 6.5(c). Notemos que estamos usando una supercelda para el cálculo DFT, mientras que para el modelo NC estamos usando las autoenergías calculadas con el modelo de enlace de a pares, que incluye los datos de la superficie de Cu sin efectos de supercelda. Entonces, esperamos que la influencia de los estados Shockley en la densidad espectral esté mejor descrita por los cálculos NC y de múltiples orbitales correlacionados.

## 6.4. Ocupaciones orbitales

En la fig. 6.6 presentamos los niveles de energía no interactuantes corridos  $\tilde{\epsilon}_D = \epsilon_D + \Lambda_D^0(\epsilon_D)$ , ensanchados por el ancho no interactuante  $\Gamma_D^0(\epsilon_D)$  y las ocupaciones por grupo orbital (ecs. (3.106a–b)). Presentamos los resultados en función de  $\epsilon_{E1}$ , siendo las posiciones de energía de los otros orbitales determinadas por la separación obtenida del modelo de enlace de a pares. Cuando  $\epsilon_{E1} \lesssim -2$  eV todas las energías orbitales están bien definidas por debajo de  $E_F$ , de manera que la ocupación de todos los orbitales  $d$  es la misma. Una situación similar, con todos los niveles de energía bien definidos por encima de  $E_F$  ocurre para  $\epsilon_{E1} \gtrsim 3$  eV. Para  $\epsilon_{E1} \gtrsim -1$  eV, los niveles de energía corridos (figs. 6.6(a)–(b)) presentan una dependencia aproximadamente lineal con el nivel de energía original  $\epsilon_{E1}$ .

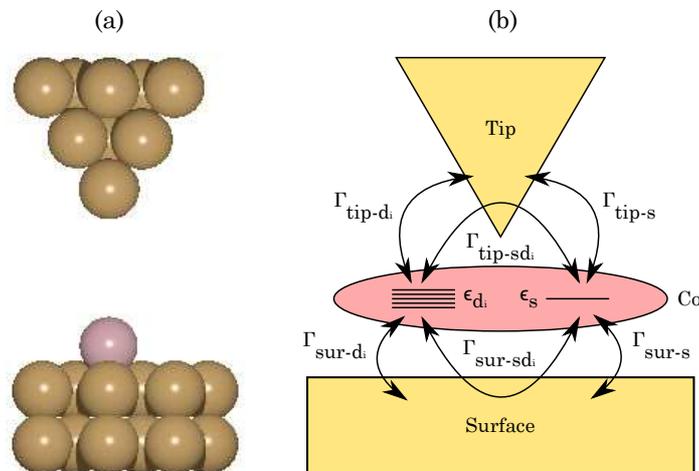
Para Cu(111) (figs. 6.6(a) y 6.6(c)), el nivel de energía corrido  $A1$  está por encima de los demás y, por lo tanto, su ocupación de huecos es grande comparada con la de los grupos restantes,  $E1$  y  $E2$ , cada uno de ellos con dos orbitales degenerados. Para Cu(100), el grupo  $E2$  de Cu(111) se divide en  $B1$  y  $B2$ . Notar que el  $\tilde{\epsilon}_{B1}$  resultante es prácticamente igual al  $\tilde{\epsilon}_{A1}$ , y también lo son las ocupaciones de ambos orbitales. Por el contrario,  $\tilde{\epsilon}_{B2}$  se desplaza a menores energías y, como resultado, está mayormente vacío de huecos. El orbital  $s$  (no mostrado) tiene un nivel de energía mayor que los restantes, por lo que está mayormente ocupado por huecos. Sin embargo, su ancho de energía permite que se vacíe parcialmente (es decir, que quede parcialmente ocupado por electrones). Su ocupación de electrones varía linealmente entre 0.30 y 0.14 en el rango de energía de la fig. 6.6 (desde  $-2$  eV a 3 eV) para ambas superficies, que está de acuerdo con el valor de 0.25 obtenido en el cálculo DFT (tabla 6.1).



**Figura 6.6:** Niveles de energía de los orbitales  $d$ , corridos por la parte real de las autoenergías no interactuantes y ensanchados por su parte imaginaria, para (a) Cu(111) y (b) Cu(100), en función de  $\epsilon_{E1}$ . (c) y (d) muestran las ocupaciones de huecos para cada grupo orbital, para (c) Cu(111) y (d) Cu(100).

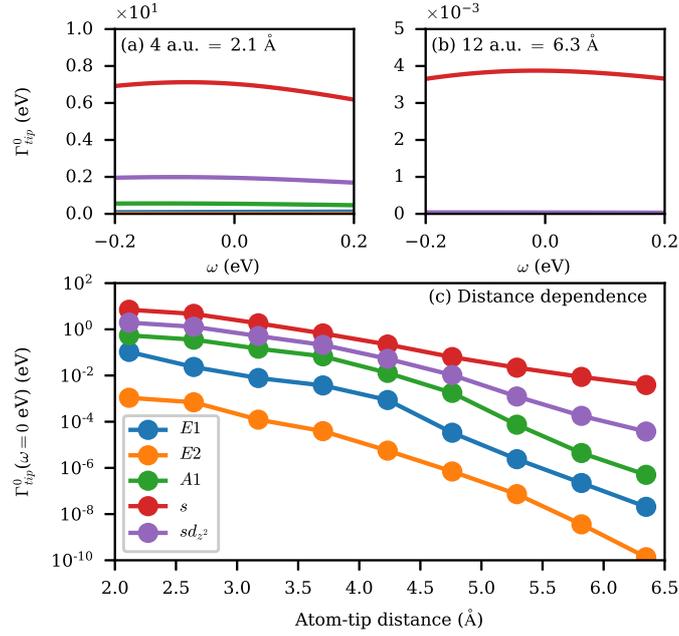
## 6.5. Cálculos de conductancia

Consideramos la conductancia a través del átomo de Co cuando se coloca una punta sobre él. Con ese objetivo calculamos una punta de Cu con la misma geometría que la de la sección 4.6.1, es decir, una pirámide de tres capas sobre un *slab* de  $4 \times 4 \times 6$  de Cu(111). El cálculo de los acoplamientos átomo-punta  $\Gamma_{tip}^0$  se realiza como antes: calculamos los acoplamientos diméricos átomo-átomo y luego construimos el  $\Gamma_{tip}^0$  usando la matriz densidad de la punta de Cu. En la fig. 6.8 presentamos esquemas de la geometría del sistema superficie-átomo-punta, mostrando las funciones de hibridación involucradas.



**Figura 6.7:** (a) Geometría y (b) acoplamientos implicados en el sistema superficie-átomo-punta.

Las funciones de hibridación del Co con la punta se presentan en la fig. 6.8. Presentamos la dependencia del  $\Gamma_{tip}^0$  evaluado al nivel de Fermi con la distancia de la punta al átomo de Co, así como  $\Gamma_{tip}^0(\omega)$  cuando la punta está cerca (2.1 Å) y lejos (6.3 Å) del átomo de Co.



**Figura 6.8:** Acoplamiento átomo-punta  $\Gamma_{tip}^0$  para distancias Co-punta de (a) 2.1 Å y (b) 6.3 Å, para cada orbital. (c) muestra la dependencia de  $\Gamma_{tip}^0$  en el nivel de Fermi con la distancia de la punta al átomo de Co.

Es directo ver que la fuerza de hibridación sigue consideraciones de simetría: el orbital extendido  $s$  presenta el mayor acoplamiento, mientras que el orbital  $A1$  se ve favorecido debido a que la punta está ubicada encima del átomo de Co. Los orbitales  $E1$  tienen un acoplamiento considerablemente menor, mientras que el acoplamiento de los orbitales  $E2$ , ubicados en el plano de la superficie, es despreciable. A grandes distancias entre la punta y el átomo, aumenta el acoplamiento relativo del orbital  $s$  con respecto a los restantes. Luego, cuando la punta está lejos del átomo, la conductancia está dominada por el orbital  $s$ , es decir, por el término  $T_s$  dado por la ec. (6.11b), mientras que la transmisión a través de los orbitales  $d$  (ec. (6.11a)) resulta despreciable [104, 177]. En este caso, si hay una anomalía de polarización cero (ZBA) en los espectros de conductancia introducidos por el canal de conducción  $4s$  del Co, esta será la dominante.

Es importante señalar que para nuestros cálculos consideramos al átomo de Co en su posición de equilibrio sin la punta, es decir, usamos las funciones de hibridación presentadas en la sección 6.3.1 para el acoplamiento átomo-superficie y no calculamos la geometría relajada incluyendo la punta.

### 6.5.1. Efecto del orbital $d_{z^2}$ en la densidad espectral del orbital $s$

La conductancia del orbital  $s$ , calculada a partir de la ec. (6.11b), tiene dos contribuciones: el término de partícula independiente dado por  $G_{ss}^0$  y el término introducido por la interacción con los orbitales  $d$  correlacionados,  $G_s^{(c)}$  [104]. Reemplazando las ecs. (6.10b) y (6.10c) en la ec. (6.11b) obtenemos

$$\begin{aligned}
 T_s(\omega) &= 2\Gamma_s^{eff}(\omega)\text{Im}G_{ss}^0(\omega) + \Gamma_s^{eff}(\omega)\text{Im}G_s^{(c)}(\omega) \\
 &= 2\Gamma_s^{eff}(\omega)\text{Im}G_{ss}^0(\omega) + \Gamma_s^{eff}(\omega)\text{Im}\left((\sigma_{sd_i}(\omega))^2 G_{d_i}(\omega)\right) \\
 &= 2\Gamma_s^{eff}(\omega)\text{Im}G_{ss}^0(\omega) + \Gamma_s^{eff}(\omega)\left(\text{Re}\left((\sigma_{sd_i}(\omega))^2\right)\text{Im}G_{d_i}(\omega) + \text{Im}\left((\sigma_{sd_i}(\omega))^2\right)\text{Re}G_{d_i}(\omega)\right),
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

donde

$$(\sigma_{sd_i}(\omega))^2 = \left( \frac{\Sigma_{sd_i}^0(\omega)}{\omega - \epsilon_s - \Sigma_s^0(\omega)} \right)^2. \quad (6.13)$$

Claramente, cualquier posible anomalía de polarización cero en los espectros de conductancia del orbital  $s$  será introducida por el segundo término de la ec. (6.12), dado que el primer término corresponde a una aproximación de electrones independientes. Entonces,  $\sigma_{sd_i}(\omega)$  introduce una interferencia entre las partes real e imaginaria de la función de Green correspondiente. De entre las funciones de hibridación no diagonales entre los orbitales  $s$  y  $d$ , solo  $\Gamma_{sd_{z_2}}$  es no nula. Luego,  $G_{d_{z_2}}$  puede introducir estructuras en los espectros de conductancia  $s$  a través de  $\sigma_{sd_{z_2}}$ .

Analicemos el efecto de  $\sigma_{sd_{z_2}}$  en  $T_s$ . Con ese objetivo, asumimos que  $G_{d_{z_2}}$  viene dada por una función de Green hipotética  $G_d$ ,

$$G_d(\omega) = \frac{A}{\omega - i\Gamma_K} = \frac{A}{\Gamma_K} \left( \frac{\omega/\Gamma_K}{(\omega/\Gamma_K)^2 + 1} + i \frac{1}{(\omega/\Gamma_K)^2 + 1} \right), \quad (6.14)$$

cuya parte imaginaria corresponde a un pico Lorentziano de ancho  $\Gamma_K$  centrado en  $\omega = 0$  eV. Utilizando la ec. (6.14) para  $G_d$ , evaluamos las estructuras que aparecen en  $T_s$  (ec. (6.12)) a través de  $(\sigma_{sd_{z_2}})^2$ , que a su vez es calculado a partir de las autoenergías dadas por el modelo de enlace de a pares usando la ec. (6.13). Podemos escribir la contribución de  $\text{Im}G_s^{(c)}(\omega)$  en la ec. (6.12) como una función tipo Fano [104]. Reemplazando las ecs. (6.13–14) en la ec. (6.12) y después de un poco de álgebra obtenemos

$$\text{Im}G_s^{(c)}(\omega) = \frac{A}{\Gamma_K} (\text{Im}\sigma_{sd_{z_2}}(\omega))^2 \left( \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} - 1 \right), \quad (6.15)$$

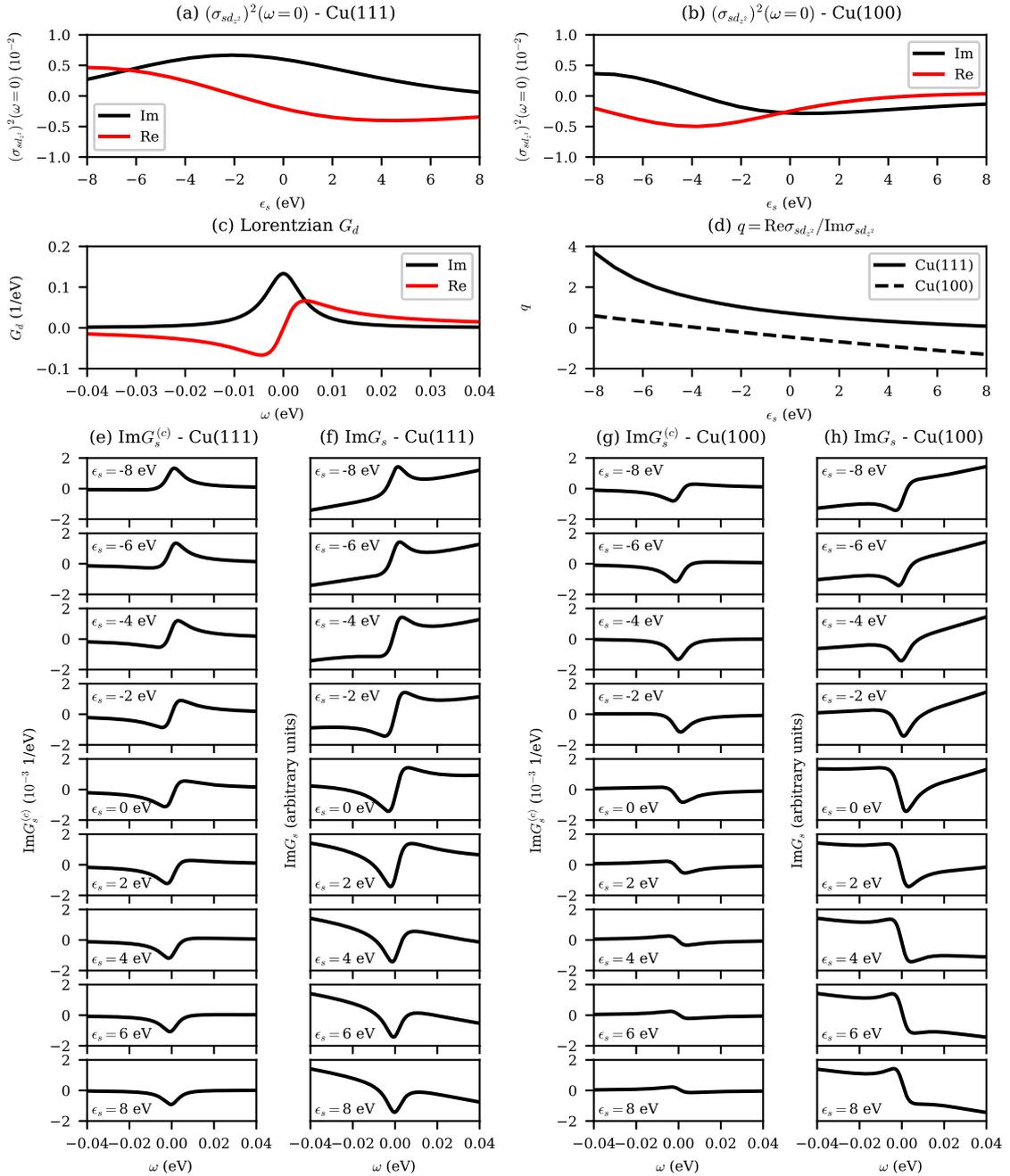
donde  $\epsilon = \omega/\Gamma_K$  y el factor Fano  $q$  está dado por

$$q = \frac{\text{Re}\sigma_{sd_{z_2}}(\omega)}{\text{Im}\sigma_{sd_{z_2}}(\omega)}. \quad (6.16)$$

La dependencia de  $\sigma_{sd_{z_2}}(\omega)$  con  $\omega$  en la región cercana al nivel de Fermi donde las estructuras de interferencia son relevantes ( $|\omega| \lesssim -0.04$  V) es despreciable, y podemos considerar su valor en  $\omega = 0$  eV para calcular  $q$ . Presentamos los resultados obtenidos en la fig. 6.9.

Las figs. 6.9(a)–(b) muestran el parámetro  $(\sigma_{sd_{z_2}})^2$  evaluado en  $\omega = 0$  eV y en función del nivel de energía del orbital  $s$ ,  $\epsilon_s$ , para Cu(111) y Cu(100), respectivamente. Este factor se calcula a partir de la ec. (6.13) utilizando las autoenergías obtenidas. En la fig. 6.9(c), mostramos la  $G_d$  teórica dada por la ec. (6.14), donde tomamos  $A = 6 \times 10^{-4}$  y  $\Gamma_K = 4.5 \times 10^{-3}$  eV, que corresponde a una temperatura Kondo de  $T_K \approx 54$  K, estimada a partir de mediciones de Co sobre Cu(111) [171]. Las partes real e imaginaria de  $(\sigma_{sd_{z_2}})^2$  varían con  $\epsilon_s$  y, junto con  $G_d$ , producen diferentes estructuras de interferencia que aparecen en la densidad espectral del orbital  $s$ , introducidas por  $\text{Im}G_s^{(c)}$  (ec. (6.15)). La contribución de  $\text{Im}G_s^{(c)}$  a la densidad espectral se muestra en la fig. 6.9(e) para Cu(111), y en la fig. 6.9(g) para Cu(100), para diferentes valores de  $\epsilon_s$ . La forma de las estructuras de interferencia responde al factor  $q$  definido en la ec. (6.16), que se muestra en la fig. 6.9(d) en función de  $\epsilon_s$ , para cada superficie. En la fig. 6.9(f), la contribución de la función de Green de electrones independientes  $\text{Im}G_{ss}^0$  se suma a la  $\text{Im}G_s^{(c)}$  para obtener la  $\text{Im}G_s$  total para Cu(111), que define la densidad espectral. Lo mismo se hace en la fig. 6.9(h) para el sistema de Cu(100).

Para Cu(111),  $\text{Re}((\sigma_{sd_{z_2}})^2) \approx \text{Im}((\sigma_{sd_{z_2}})^2)$  cuando  $\epsilon_s = -6$  eV (fig. 6.9(a)), de manera que la estructura tiene contribuciones similares de las partes real e imaginaria de  $G_d$  a este valor de  $\epsilon_s$ . En



**Figura 6.9:** (a)-(b) Parámetro  $(\sigma_{sd_z})^2$  calculado usando la ec. (6.13) a partir de las autoenergías obtenidas y evaluado en  $\omega = 0$  eV, para Cu(111) y Cu(100), en función de la energía del orbital  $s$ ,  $\epsilon_s$ . (c)  $G_d$  teórica dada por la ec. (6.14), con parte imaginaria Lorentziana. (d) Factor Fano  $q$  para cada superficie, calculado usando la ec. (6.16) y en función de  $\epsilon_s$ . Los paneles de (e) muestran la contribución a la densidad espectral  $s$  dada por la interacción con el orbital  $d_{z^2}$  a través de las bandas de la superficie,  $\text{Im}G_s^{(c)}$ , considerando la  $G_d$  teórica del panel (c) y el parámetro  $(\sigma_{sd_z})^2$  de la superficie de Cu(111), para varios valores de  $\epsilon_s$ . (f) corresponde a la  $\text{Im}G_s$  total para Cu(111), que incluye la contribución de (e) y la contribución de electrones independientes,  $G_{ss}^0$ . (g) y (h) muestran lo mismo que (e) y (f) para el sistema Cu(100).

la fig. 6.9(d) podemos ver que esta situación corresponde a un factor Fano  $q \approx 2$ , dando lugar a una forma de línea ligeramente asimétrica. La relación cambia cuando  $\epsilon_s$  se desplaza a mayores energías. En particular, a  $\epsilon_s = -2$  eV,  $\text{Re}((\sigma_{sd_z})^2)$  se vuelve negativa, por lo que el pico en  $\text{Im}G_d$  se transforma en una depresión. La depresión se define mejor cuando  $\epsilon_s$  se desplaza más a energías aún mayores, dado que  $\text{Re}((\sigma_{sd_z})^2)$  se acerca a cero. De la misma manera,  $q$  tiende a 0 cuando  $\epsilon_s$  aumenta, en

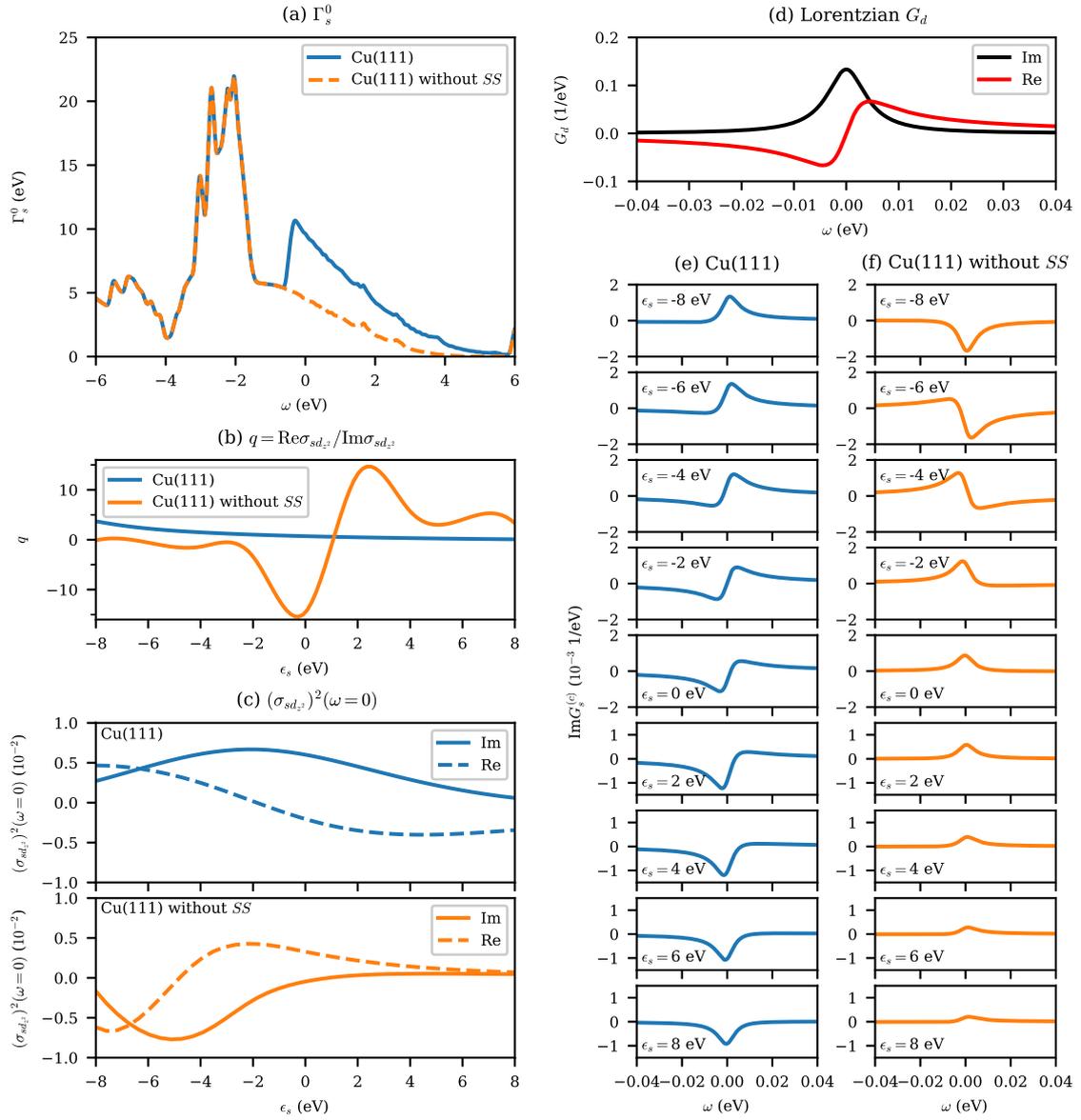
correspondencia con la forma de tipo depresión. Por otro lado, el patrón para Cu(100) cambia de una forma asimétrica correspondiente a un factor Fano  $q > 0$  en  $\epsilon_s = -8$  eV, mostrando una estructura tipo depresión en  $\epsilon_s = -4$  eV ( $q \approx 0$ ), y una forma de línea asimétrica con  $q < 0$  para valores más grandes de  $\epsilon_s$ . Comparando la fig. 6.9(e) con la fig. 6.9(f) y la fig. 6.9(g) con la fig. 6.9(h) podemos observar que el efecto de la función de Green de electrones independientes  $G_{ss}^0$  en ambas superficies es añadir un fondo aproximadamente lineal a la densidad espectral total del orbital  $s$ . La pendiente de esta contribución es positiva para  $\epsilon_s \lesssim -2$  eV y negativa para  $\epsilon_s \gtrsim 2$  eV.

Considerando los factores Fano extraídos de mediciones experimentales de conductancia de Co sobre Cu(111) ( $q = 0.18 \pm 0.03$ ) y Cu(100) ( $q = 1.13 \pm 0.06$ ) [171], podemos encontrar el valor de  $\epsilon_s$  que da el correspondiente factor  $q$  para cada superficie usando la ec. (6.16). Para Cu(111) encontramos que  $\epsilon_s = 6.2$  eV lleva a un  $q = 0.18$ , mientras que para Cu(100) el valor requerido para obtener un  $q = 1.13$  es  $\epsilon_s = -11.5$  eV. La posición del nivel  $\epsilon_s$  obtenida para Cu(111) está de acuerdo con nuestra estimación dada por el cálculo de enlace de a pares del nivel de energía incluyendo el corrimiento sugerido por los resultados DFT, que posicionan el nivel  $s$  por encima del nivel de Fermi (ver sección 6.3.2). Esta posición del nivel de energía da una ocupación de electrones del orbital  $s$  de 0.18, que también es consistente con los resultados DFT. Por otro lado, el valor  $\epsilon_s = -11.5$  eV requerido para obtener el factor  $q$  experimental para el sistema Cu(100) no puede ser justificado. Por lo tanto, concluimos que el valor de  $\epsilon_s$  obtenido para el sistema Cu(111) es una buena indicación de la posición del nivel, y el  $\epsilon_s$  para el sistema Cu(100) debería estar cerca de este valor. El nivel  $\epsilon_s$  requerido para que el factor  $q$  de Cu(100) coincida con el experimental puede indicar que se deben considerar canales de interferencia adicionales en este sistema, como los orbitales  $p$  del Co o interacciones directas punta-superficie.

### 6.5.2. Influencia de los estados superficiales del Cu(111)

Se ha encontrado que una descripción adecuada de los estados superficiales puede ser relevante en el cálculo de los espectros de conductancia de átomos adsorbidos en superficies metálicas (111) [177, 180]. En esta sección, analizamos la influencia del acoplamiento del átomo de Co con los estados superficiales del Cu(111) en la descripción del sistema. Nuestro enfoque para calcular los parámetros del Hamiltoniano nos permite realizar el ejercicio teórico de despreciar el acoplamiento de los estados superficiales en el cálculo de las autoenergías de Anderson a partir de los resultados de DFT. Recordemos que el cálculo del ancho de Anderson se realiza utilizando la ec. (2.105b), en la que identificamos la contribución de cada banda a la función de hibridación total. Luego, es posible despreciar el acoplamiento con los estados Shockley  $SS_1^{111}$  y  $SS_2^{111}$  en la ec. (2.105b), con el fin de obtener un ancho de Anderson hipotético sin la contribución de los estados superficiales. En la fig. 6.10 comparamos los resultados obtenidos en la sección 6.5.1 para Co sobre Cu(111) con los resultados sin incluir los estados superficiales en el cálculo de las autoenergías de Anderson. Comparamos el ancho de Anderson original para el orbital  $s$  con el correspondiente resultado sin incluir los acoplamientos de los estados superficiales. Además, presentamos el factor Fano resultante  $q$  (ec. (6.16)), el parámetro  $(\sigma_{sd_{z^2}})^2$  (ec. (6.13)) y la contribución a la densidad espectral  $s$  dada por la interacción con el orbital  $d_{z^2}$  ( $\text{Im}G_s^{(c)}$ , ec. (6.15)) considerando la  $G_d$  teórica utilizada en la sección 6.5.1 (ec. (6.14)).

La fig. 6.10(a) muestra claramente la contribución de los estados superficiales del Cu(111) a  $\Gamma_s^0$ . Como se discutió en la sección 6.3.1, los estados superficiales muestran un gran acoplamiento localizado alrededor del punto  $\Gamma$  (fig. 6.2). Luego, contribuyen a  $\Gamma_s^0$  en la energía de las bandas correspondientes alrededor de este punto del espacio recíproco. Debemos notar que los acoplamientos  $\Gamma_{d_{z^2}}^0$  y  $\Gamma_{sd_{z^2}}^0$  también se modifican en la misma región energética, mientras que la influencia sobre el resto orbitales es despreciable. En las figs. 6.10(b)–(c) podemos observar que la modificación de los anchos de Anderson



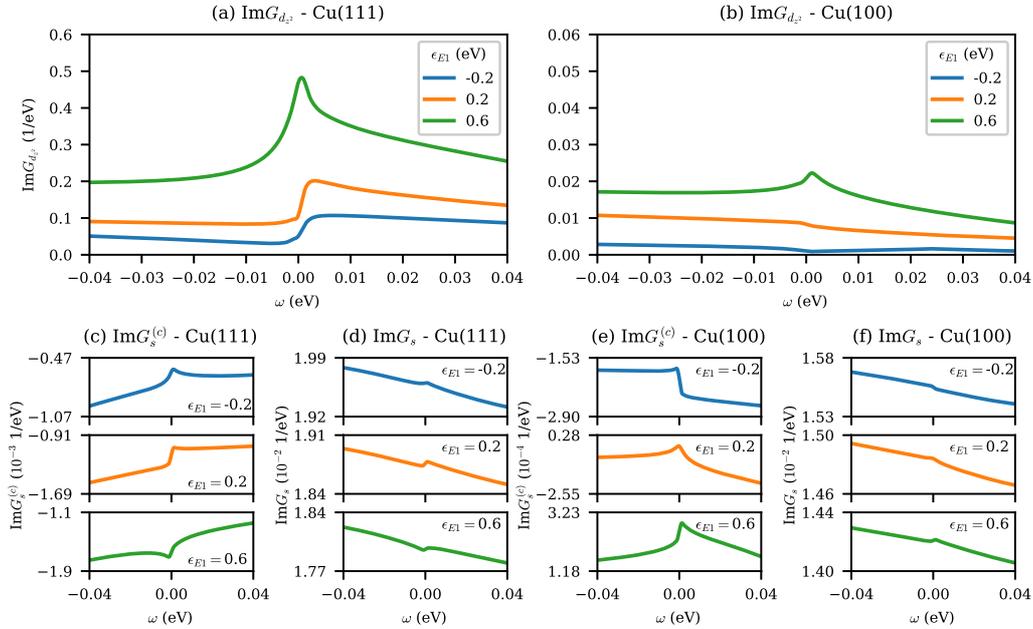
**Figura 6.10:** Comparación entre Co en Cu(111) y en una superficie teórica de Cu(111) en la que se desprecia el acoplamiento con los estados superficiales (*without SS*). (a) Ancho de Anderson del orbital  $s$  para la superficie de Cu(111) con y sin los estados superficiales. (b) Factor Fano  $q$  para cada caso, calculado usando la ec. (6.16) y en función de la energía del orbital  $s$ ,  $\epsilon_s$ . (c)  $(\sigma_{sd_{z^2}})^2$  calculado usando la ec. (6.13) a partir de las autoenergías obtenidas y evaluado en  $\omega = 0$  eV, en función de  $\epsilon_s$ . (d)  $G_d$  teórica dada por la ec. (6.14), con parte imaginaria Lorentziana. (e) contribución a la densidad espectral  $s$  dada por la interacción con el orbital  $d_{z^2}$  a través de la banda de la superficie,  $\text{Im}G_s^{(c)}$ , considerando la  $G_d$  teórica del panel (d) y la magnitud  $(\sigma_{sd_{z^2}})^2$  de la superficie de Cu(111), para varios valores de  $\epsilon_s$ . (f) igual que (e) pero para Cu(111) sin considerar el acoplamiento de los estados superficiales.

inducida por la exclusión de los acoplamientos de los estados superficiales modifica fuertemente los parámetros que determinan la forma de línea de interferencia,  $(\sigma_{sd_{z^2}})^2$  y  $q$ . Las estructuras introducidas en la densidad espectral del orbital  $s$  por la presencia de una resonancia Kondo en el orbital  $d_{z^2}$  (modelada usando el pico teórico con parte imaginaria Lorentziana dado por la ec. (6.14)) se muestran en las figs. 6.10(e)–(f). Cuando el nivel de energía  $s$  se ubica a  $2 \text{ eV} \lesssim \epsilon_s \lesssim 8 \text{ eV}$ , la depresión obtenida en el cálculo original de la superficie de Cu(111) cambia a un pico cuando se desprecia la contribución del estado superficial ( $q > 1$ , panel (b)). Entre  $-2 \text{ eV} \lesssim \epsilon_s \lesssim 1 \text{ eV}$ ,  $q < -1$  y también se obtiene una estructura tipo pico. Solo para un gran valor negativo de  $\epsilon_s = -8 \text{ eV}$  obtenemos una

estructura similar a una depresión. Como mencionamos en la sección anterior, esta posición del nivel de energía  $\epsilon_s$ , muy por debajo del nivel de Fermi, no puede ser justificada. Luego, al no incluir el acoplamiento del átomo de Co con los estados superficiales del Cu(111), la estructura con forma de depresión obtenida en los valores esperados de  $\epsilon_s$  se transforma en una estructura en forma de pico. Este resultado muestra que los estados superficiales localizados juegan un papel clave en los espectros de conductancia a través de la fuerte hibridación con el orbital 4s del Co. Luego, una descripción correcta de los estados superficiales es especialmente importante en este sistema.

### 6.5.3. Espectros de conductancia

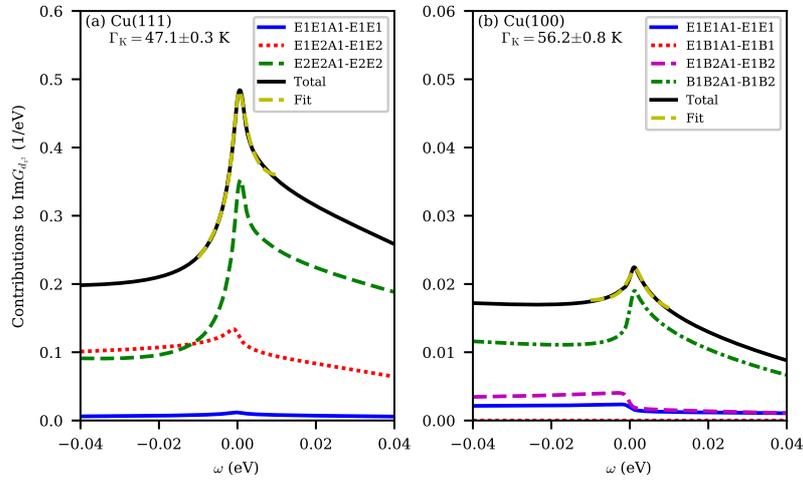
Pasamos ahora a las funciones de Green dadas por nuestro cálculo correlacionado. Los cálculos se realizaron con la separación de energía calculada utilizando el modelo de enlace de a pares, presentado en la sección 6.3.2 y para diferentes corrimientos de energía. Consideramos una temperatura  $T = 4.2$  K. En la fig. 6.11 presentamos el resultado para  $\text{Im}G_{d_{z^2}}$  para diferentes posiciones del nivel de energía entre  $\epsilon_{E1} = -0.2$  eV y  $\epsilon_{E1} = 0.6$  eV, junto con las  $\text{Im}G_s^{(c)}$  y  $\text{Im}G_s$  resultantes para cada superficie. Recordemos que el valor  $\epsilon_{E1} = -0.2$  eV es sugerido por la comparación entre nuestro modelo NC y los resultados DFT en la sección 6.3.2. Podemos ver en las figs. 6.11(a)–(b) que obtenemos una estructura mejor definida en ambos sistemas cuando desplazamos las posiciones de los niveles de energía a  $\epsilon_{E1} = 0.6$  eV. Los paneles (c) y (e) muestran las diferentes estructuras en  $\text{Im}G_s^{(c)}$  para los niveles de energía considerados, para las superficies de Cu(111) y Cu(100), respectivamente. Las estructuras varían con los niveles de energía y cambian de una forma tipo pico a una forma tipo depresión para Cu(111), y de una forma tipo escalón a una asimétrica para Cu(100). Teniendo en cuenta las formas de línea experimentales [171], nuestros cálculos en las posiciones de los niveles de energía correspondientes a  $\epsilon_{E1} = 0.6$  eV reproducen cualitativamente los resultados experimentales para ambas superficies de Cu.



**Figura 6.11:** (a)-(b)  $\text{Im}G_{d_{z^2}}$  correlacionada, para diferentes posiciones de los niveles de energía. (c)-(d)  $\text{Im}G_s^{(c)}$  resultantes dadas por la  $\text{Im}G_{d_{z^2}}$  y el factor  $(\sigma_{sd_{z^2}})^2$  calculado.

En la fig. 6.12 presentamos las contribuciones de las posibles fluctuaciones a  $\text{Im}G_{d_{z^2}}$  para cada superficie, considerando  $\epsilon_{E1} = 0.6$  eV. Observamos que las contribuciones apreciables tienen forma

de pico. Las estructuras mostradas en la fig. 6.12(a) indican que para la superficie de Cu(111) el pico Kondo se define principalmente por la fluctuación  $E2E2A1-E2E2$ . De manera similar, para Cu(100) (fig. 6.12(b)) la principal contribución viene dada por  $B1B2A1-B1B2$ . En la misma figura presentamos el ajuste usando la función de Frota (ec. (5.6)), a partir de la cual estimamos la temperatura Kondo usando  $\Gamma_K = \text{HWHM}$  (ver sección 5.3.1). El valor obtenido para Cu(111) ( $\Gamma_K \approx 47$  K) está de acuerdo con estimaciones experimentales de la temperatura Kondo para este sistema, correspondientes a  $T_K \approx 54$  K [171]. Para Co sobre Cu(100) obtenemos una temperatura Kondo estimada de  $\Gamma_K \approx 56$  K, mayor que la de Co sobre Cu(111). Esta tendencia también fue observada experimentalmente, aunque el valor estimado experimentalmente para la temperatura Kondo ( $T_K \approx 88$  K [171]) resulta mayor a nuestro resultado.



**Figura 6.12:** Contribuciones de las posibles fluctuaciones a la  $\text{Im}G_{d_z^2}$  alrededor del nivel de Fermi, para cada superficie. Se muestra también el ajuste de la  $\text{Im}G_{d_z^2}$  total con la ec. (5.6) y se indica la  $\Gamma_K$  obtenida para cada caso.

Podemos estimar las estructuras Kondo esperadas usando la ec. (3.114), como discutimos en la sección 3.4. Nótese que para Cu(111) obtuvimos niveles de energía  $\epsilon_{A1} = \epsilon_{E2}$ , mientras que para Cu(100) obtuvimos  $\epsilon_{A1} = \epsilon_{B1}$ . Luego, para Cu(111) tenemos los grupos  $E2$  y  $A1$  con el mismo nivel de energía original, y las expresiones correspondientes para las posiciones de la resonancia Kondo pueden estimarse evaluando la ec. (3.114) o, de manera equivalente, a partir de la tabla 3.4:

$$\omega_{A1,Q=E1E1}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{A1}}{\Gamma_{A1} + 2(2S+1)\Gamma_{E2}}\right) \quad (6.17a)$$

$$\omega_{A1,Q=E1E2}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{A1}}{\Gamma_{A1} + 2S\Gamma_{E2}}\right) \quad (6.17b)$$

$$\omega_{A1,Q=E2E2}^{KS} = W \times \exp\left(+\frac{2S\pi\epsilon_{A1}}{4S\Gamma_{E2} - \Gamma_{A1}}\right). \quad (6.17c)$$

En este caso, los anchos de Anderson (presentados en la fig. 6.4) evaluados al nivel de Fermi corresponden a  $\Gamma_{A1} \approx 3\Gamma_{E2} \approx 0.3$  eV. En el caso de Cu(100), tenemos dos orbitales con el mismo nivel de energía pero diferentes anchos de Anderson ( $A1$  y  $B1$ ). Luego, las expresiones para las posiciones de

la resonancia Kondo están dadas por las ecs. (3.120a–b):

$$\omega_{A1,Q=E1E1/E1B2}^{KS} = W \times \exp\left(-\frac{2S\pi\epsilon_{A1}}{\Gamma_{A1} + (2S+1)\Gamma_{B1}}\right) \quad (6.18a)$$

$$\omega_{A1,Q=E1B1/B1B2}^{KS} = W \times \exp\left(+\frac{2S\pi\epsilon_{A1}}{2S\Gamma_{B1} - \Gamma_{A1}}\right). \quad (6.18b)$$

Para esta superficie, los anchos de Anderson (fig. 6.4) evaluados al nivel de Fermi resultan  $\Gamma_{A1} \approx \Gamma_{B1} \approx 0.2$  eV. Vale la pena señalar que el valor obtenido para  $\Gamma_{A1}$  está de acuerdo con resultados previos [117, 169, 188].

En la tabla 6.5 presentamos las estimaciones de las posiciones de la resonancia Kondo dadas por las ecs. (6.17–18), donde tenemos en cuenta el corrimiento en energía introducido por la parte real de la autoenergía total de cada transición (ver sección 5.3.1). Observamos que, al considerar el corrimiento correspondiente a cada transición, todas las fluctuaciones disponibles para el orbital  $A1$  permiten que aparezca un pico Kondo, dado que los niveles de energía desplazados se ubican por debajo o por encima de  $E_F$ , según lo requerido por las ecs. (6.17–18).

$P-Q$	$\tilde{\epsilon}_{A1}$ (eV)	$\omega_{A1}^K(\tilde{\epsilon}_{A1})$ (K)	$P-Q$	$\tilde{\epsilon}_{A1}$ (eV)	$\omega_{A1}^K(\tilde{\epsilon}_{A1})$ (K)
$E1E1A1-E1E1$	1.0	22	$E1E1A1-E1E1$	0.6	407
$E1E2A1-E1E2$	0.4	217	$E1B2A1-E1B2$	0.4	2681
$E2E2A1-E2E2$	-0.2	217	$E1B1A1-E1B1$	-0.2	1045
			$B1B2A1-B1B2$	-0.4	9

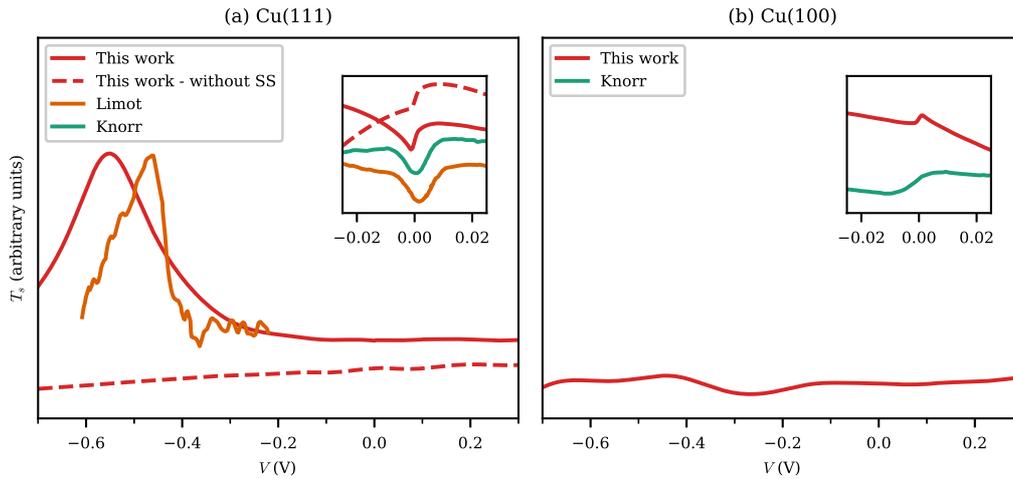
(a) Cu(111)

(b) Cu(100)

**Tabla 6.5:** Posición estimada de la resonancia Kondo obtenida usando las ecs. (6.17–18) para las transiciones de  $A1$ . Consideramos el nivel de energía corrido por la parte real de las autoenergías (ec. (3.103)),  $\tilde{\epsilon}_{A1} = \epsilon_{A1} + \text{Re}\Sigma_{PQ}(\epsilon_{A1})$ . Usamos un ancho de banda de  $W = 10$  eV.

Lejos de la superficie, la contribución dominante a la conductancia viene dada por  $T_s$ , ec. (6.11b). En la fig. 6.13 presentamos  $T_s$  calculada considerando  $\epsilon_{E1} = 0.6$  eV y la separación de niveles dada por el modelo de enlace de a pares. A modo de comparación, incluimos el resultado obtenido sin incluir los estados Shockley superficiales en el cálculo de las autoenergías para el caso de Cu(111), como se analiza en la sección 6.5.2. Consideramos para el cálculo un  $\Gamma_{tip-s}^0$  prácticamente plano, con una pendiente ligeramente negativa, ajustada a partir del resultado del  $\Gamma_{tip-s}^0$  lejos del átomo de Co (fig. 6.8). Comparamos los resultados con datos experimentales disponibles para cada sistema, medidos por STM [171, 189]. Las curvas experimentales, dadas en unidades arbitrarias, se escalan para compararlas con nuestros cálculos.

Los cálculos mostrados en la fig. 6.13 concuerdan aceptablemente con los datos experimentales. Para Cu(111) obtenemos una estructura en forma de depresión, como se observa en las mediciones. Esto también está de acuerdo con la forma obtenida cuando se usa la  $G_d$  Lorentziana (ver fig. 6.9). Por otro lado, para Cu(100) la concordancia de la estructura obtenida con los datos experimentales es más pobre, aunque mejor que cuando asumimos un pico Kondo Lorentziano para describir  $G_d$ . Como señalamos antes, estas ZBA al nivel de Fermi son introducidas por  $G_s^{(c)}$ , y están dadas por la interferencia de las estructuras en la función de Green del orbital  $d_{z^2}$  con el canal de conducción no correlacionado dado por el orbital  $s$ . La estructura similar a una resonancia en  $\omega \approx -0.55$  eV en los espectros de Cu(111) corresponde a la interacción del orbital  $s$  con los estados Shockley superficiales. Este pico se hizo notar en el cálculo sin considerar la correlación multiorbital, fig. 6.5, y es introducido por la parte de electrones independientes de la función de Green del orbital  $s$ ,  $G_{ss}^0$  (ec. (6.7)). En la fig. 6.13(a), observamos que despreciar la contribución de los estados superficiales en el cálculo de Co

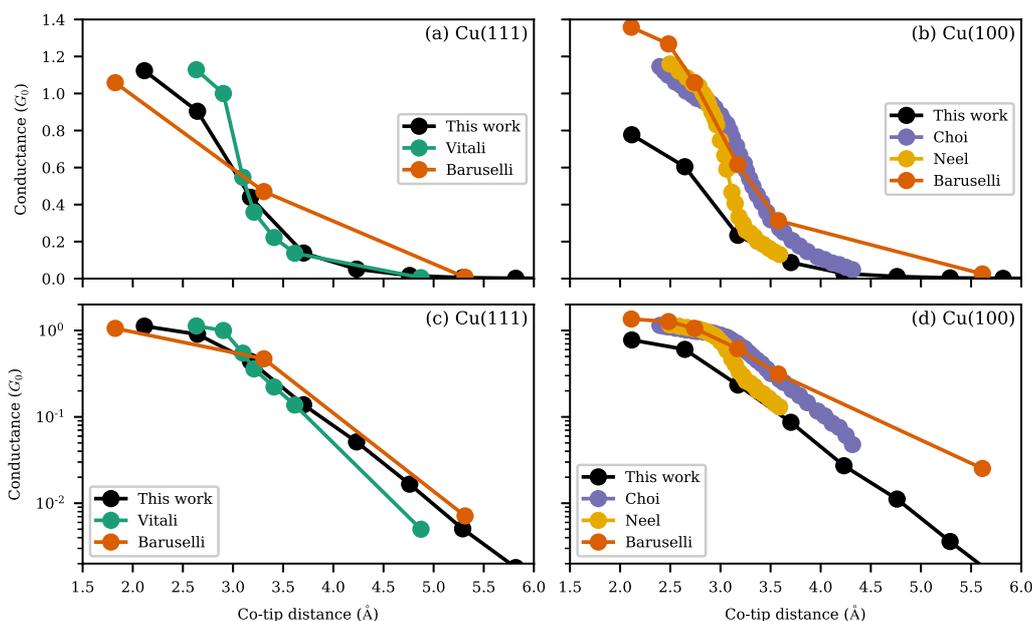


**Figura 6.13:** Conductancia calculada de un átomo de Co adsorbido en (a) Cu(111) y (b) Cu(100). Consideramos la punta lejos de la superficie, de manera que la conductancia está dominada por el orbital  $s$ . Comparamos nuestros resultados con datos experimentales de Limot *et al.* [189] y Knorr *et al.* [171]. En (a) presentamos a modo de comparación la conductancia calculada sin incluir los estados superficiales en el cálculo de las autoenergías correspondientes al Co en Cu(111) (ver sección 6.5.2).

sobre Cu(111) cambia por completo los espectros de conductancia. Primero, la estructura resonante en  $\omega \approx -0.55$  eV está ausente, ya que está directamente dada por la influencia de los estados superficiales en los anchos de Anderson (ver fig. 6.10(a)). Además, la estructura tipo depresión al nivel de Fermi se pierde, de acuerdo con la variación observada en la sección 6.5.2. Ambas observaciones muestran la importancia de una descripción adecuada de los estados superficiales del Cu(111) en el cálculo.

En la fig. 6.14 mostramos la conductancia en función de la distancia de la punta al átomo de Co, comparándola con datos experimentales [169, 170, 172] y teóricos [117] disponibles. Dado que las distancias experimentales son relativas, corrimos rígidamente las curvas a lo largo del eje de la distancia Co-punta para ajustarlas mejor a nuestro cálculo [117]. Cabe mencionar que los datos experimentales y teóricos referenciados fueron comparados en la ref. [117]. Los resultados teóricos de la ref. [117] se calcularon utilizando un enfoque de DFT+NRG. Los autores usan el código DFT Quantum ESPRESSO [190] y el funcional PBE para obtener la conductancia a través del átomo de Co utilizando un enfoque de supercelda. Los resultados se utilizan luego para estimar los parámetros del modelo de la impureza de Anderson en el límite de banda ancha, haciendo coincidir los resultados de DFT con la solución del modelo de Anderson en la aproximación de Hartree-Fock, y luego se resuelve el Hamiltoniano de Anderson utilizando NRG e incluyendo dos canales de conducción [117].

Observamos un acuerdo general entre nuestros resultados y los datos disponibles, en particular para el sistema Cu(111). En el caso de Cu(100), nuestro resultado subestima las medidas. No obstante, de la gráfica logarítmica se desprende claramente que nuestros resultados reproducen bien la dependencia exponencial típica del régimen túnel. El hecho de que la conductancia del átomo de Co sobre Cu(100) en la fig. 6.14 esté subestimada refuerza la observación hecha en la sección 6.5.1, que pueden ser necesarios otros canales de conducción para una descripción más adecuada de este sistema. Otra fuente importante de discrepancia puede ser introducida por la variación de la geometría del sistema cuando la punta está más cerca del átomo de Co. Estudios previos han demostrado que si bien la relajación del átomo de Co debido a la punta es despreciable en Cu(111), esta puede ser importante en la superficie de Cu(100) [117, 172]. El átomo de Co está más cerca de la superficie en Cu(100) que en Cu(111) (ver sección 6.2), y la relajación de la geometría del sistema punta-átomo-superficie conduce a cambios más marcados en la hibridación entre el átomo adsorbido y la superficie para el caso de Cu(100) [172]. Luego, el hecho de que de la conductancia del átomo de Co sobre Cu(100) este



**Figura 6.14:** (a)-(b) conductancia calculada para un átomo de Co en Cu(111) y Cu(100) en función de la distancia de la punta al átomo, comparada con datos experimentales de Vitali *et al.* [172], Choi *et al.* [170] y Néel *et al.* [169] y resultados teóricos de Baruselli *et al.* [117]. (c)-(d) muestran los mismos datos en escala logarítmica.

subestimada puede estar relacionado con nuestra aproximación de despreciar la relajación inducida por la punta, que es incluida en el enfoque de la ref. [117]. Con respecto al sistema Cu(111), destacamos la importancia de una descripción correcta de los estados superficiales para dar cuenta de la forma de línea de la ZBA (sección 6.5.2). De hecho, en la ref. [117] se encuentra una forma de pico para la ZBA del Co sobre Cu(111), y esta desviación de los resultados experimentales se relaciona con una descripción pobre de los estados superficiales del Cu(111). Enfoques típicos para calcular los parámetros del Hamiltoniano, como el utilizado en la ref. [117] requieren grandes superceldas en el cálculo DFT para mejorar la descripción de los estados superficiales, y generalmente no se consideran debido al costo computacional asociado. Nuestra descripción de los parámetros del Hamiltoniano nos permite describir correctamente el acoplamiento del orbital  $s$  del Co con los estados superficiales del Cu(111), lo que lleva a un acuerdo aceptable con los resultados experimentales de la forma de línea de la ZBA y la dependencia de la conductancia con la distancia entre la punta y la superficie.

## 6.6. Conclusiones del capítulo

Calculamos los espectros de conductancia de un átomo de Co adsorbido en Cu(111) y en Cu(100) a partir de primeros principios. Consideramos los orbitales  $3d$  del Co dentro de un modelo multiorbital correlacionado e introdujimos el orbital  $4s$  en una aproximación de partícula independiente.

Entre los orbitales  $d$ , solo  $d_{z^2}$  se acopla con el orbital  $s$  a través de las bandas de la superficie. Por lo tanto, el orbital  $s$  afecta el canal de conducción  $d_{z^2}$  introduciendo nuevas autoenergías en su función de Green, aunque su influencia es menor. Por otro lado, la influencia del orbital  $d_{z^2}$  en el canal de conducción  $s$  introduce una anomalía de polarización cero en su contribución al espectro de conductancia. De esta manera, ambos canales de conducción ( $s$  y  $d_{z^2}$ ) interfieren para producir una estructura Fano en la contribución del orbital  $s$  al espectro de conductancia, que domina la conductancia total cuando la punta está lejos de la superficie. Nuestros espectros de conductancia están relativamente de acuerdo con datos experimentales, con mejores resultados obtenidos para la

superficie de Cu(111). En este sistema, identificamos la influencia del estado Shockley superficial del Cu(111), que introduce un pico similar a una resonancia en el espectro de conductancia alrededor de  $-0.5$  eV. Mostramos la importancia de una descripción adecuada de la interacción del átomo de Co con los estados superficiales presentes en el Cu(111). Despreciar la contribución de estos estados en los anchos de Anderson cambia completamente la forma de la anomalía de polarización cero, de una estructura en forma de depresión a una estructura en forma de pico.

Evaluamos el acoplamiento del átomo de Co con la punta a varias distancias átomo-punta y obtuvimos la dependencia de la conductancia con este parámetro. Obtuvimos una buena descripción de la dependencia exponencial medida en el régimen túnel. Los resultados para la superficie de Cu(111) concuerdan mejor con resultados previos y datos experimentales. Teniendo en cuenta cálculos teóricos previos, relacionamos este acuerdo con una descripción adecuada de los estados superficiales del Cu(111), lo que suele ser una tarea desafiante. En el caso de Cu(100), la inclusión de canales de conducción adicionales puede ser necesaria para una descripción más precisa de este sistema. Además, la relajación de la geometría inducida por la punta, que fue despreciada en nuestro cálculo, es probablemente una fuente importante de las discrepancias obtenidas para este sistema al compararlo con los datos disponibles. Finalmente, la descripción de la resonancia Kondo está limitada por nuestro cálculo aproximado basado en el método de ecuaciones de movimiento cerrado hasta un segundo orden en el acoplamiento átomo-banda.



## Capítulo 7

# Transferencia de carga en colisiones de protones con diferentes superficies

*“He fell swiftly, like a bullet, like a pebble, like an iron weight, objective, objective all of the time now, not sad or happy or anything, but only wishing he could do a good thing now that everything was gone, a good thing for just himself to know about.*

*When I hit the atmosphere, I'll burn like a meteor.*

*‘I wonder,’ he said, ‘if anyone’ll see me?’*

*The small boy on the country road looked up and screamed.*

*‘Look, Mom, look! A falling star!’*

*The blazing white star fell down the sky of dusk in Illinois.*

*‘Make a wish,’ said his mother. ‘Make a wish.’”*

— Ray Bradbury - Kaleidoscope

En este capítulo consideramos la transferencia de carga en colisiones de protones con tres superficies: Cu(111), una monocapa de C<sub>60</sub> en Cu(111) y una tricapa de C<sub>60</sub> en Cu(111). La carga final del hidrógeno tras la colisión con cada superficie ha sido medida en el laboratorio de física de superficies del IFIS-Litoral [191]. Aquí nos enfocamos en el cálculo teórico del proceso de transferencia de carga, con particular interés en los efectos introducidos por la estructura electrónica de la superficie a través de los términos de acoplamiento átomo-banda, y discutimos los resultados en el contexto de los datos experimentales disponibles. Comparamos los resultados de los sistemas analizados con un estudio similar desarrollado para protones dispersados por grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), un sistema medido previamente en el mismo laboratorio [61].

En la sección 7.1 presentamos una introducción incluyendo una descripción general de la técnica experimental y de los sistemas analizados. El enfoque teórico se discute en la sección 7.2. En la sección 7.3 analizamos los resultados teóricos, comparándolos con los datos experimentales. Discutimos el efecto del ensanchamiento de los niveles del proyectil y los acoplamientos átomo-banda en las fracciones de iones finales. Las conclusiones del capítulo se presentan en la sección 7.4.

## 7.1. Introducción

La transferencia de electrones durante colisiones entre iones y superficies es un fenómeno ampliamente estudiado y constituye una de las bases del análisis de superficies [192–196]. Experimentalmente, el estado de carga final de un proyectil dado dispersado por una superficie depende de dos factores controlados de forma independiente: la energía incidente del proyectil y la configuración geométrica (ángulo de entrada/salida) del sistema. Estos parámetros determinan las componentes normal y paralela de la velocidad del proyectil con respecto a la superficie. La velocidad paralela permite detectar las diferentes características de la estructura electrónica de bandas de la superficie y la topología de la superficie del objetivo [197–200], mientras que la velocidad perpendicular determina la duración de la interacción con la superficie.

Analizamos proyectiles de  $H^+$  dispersados por tres superficies diferentes: Cu(111), una monocapa (ML) de  $C_{60}$  en Cu(111), y una tricapa (TL) de  $C_{60}$  en Cu(111). Los sistemas se referenciarán respectivamente como Cu,  $C_{60}$ -ML y  $C_{60}$ -TL. A modo de comparación, incluimos en nuestro análisis los resultados de un estudio previo de  $H^+$  dispersado por una superficie de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) [61].

Debido a las posiciones de los niveles del proyectil con respecto a los estados de bandas de las superficies, en los sistemas analizados el intercambio de carga ocurre a través de un mecanismo resonante basado en el *tunneling* de electrones a través de la barrera de potencial de la superficie. El sustrato de Cu(111) presenta una estructura electrónica con dos características distintivas principales: la existencia de un estado superficial inmerso en el *L-gap* y una marcada dispersión en la componente paralela del número de onda,  $k_{\parallel}$  [4]. Por otro lado, las propiedades electrónicas de una capa de fullereno dependen en gran medida de su grosor y de las propiedades físicas del sustrato donde se deposita [201, 202]. Se ha observado que la estructura electrónica de bandas de una monocapa de  $C_{60}$  está fuertemente influenciada por el sustrato de Cu(111), en comparación con la de una capa gruesa de  $C_{60}$  [203–205].

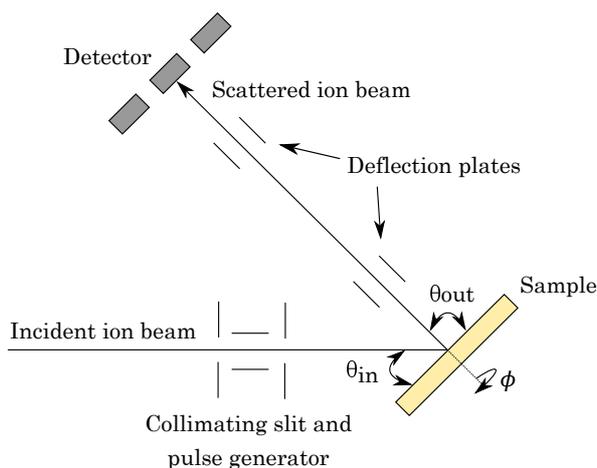
El estado de carga final de los iones de hidrógeno dispersados (negativo, positivo y neutro) fue determinado previamente [191] utilizando la técnica de dispersión de iones de baja energía (LEIS) (ver sección 2.2.1). Las mediciones se realizaron para energías incidentes de entre 2 keV y 8 keV y para dos geometrías de colisión con ángulos de entrada/salida en relación con la superficie de:  $45^\circ/90^\circ$  y  $67.5^\circ/67.5^\circ$ , de manera que el ángulo de *backscattering* se fijó en  $135^\circ$  [191].

### 7.1.1. Técnica experimental

En esta sección presentamos una descripción general del método experimental utilizado para obtener las fracciones de iones presentadas en la ref. [191]. Los experimentos se realizaron utilizando un espectrómetro de dispersión de iones de baja energía de tiempo de vuelo (TOF). Un esquema de la configuración experimental se muestra en la fig. 7.1.

La detección por TOF consiste en medir el tiempo transcurrido desde que un ión del proyectil dado colisiona con la superficie del objetivo hasta que llega al detector. La distribución del tiempo de vuelo de los proyectiles dispersados positivos, negativos y neutros que llegan al detector se registra finalmente como un histograma (espectro TOF) por un procesador y luego se determinan experimentalmente las fracciones finales de iones positivos, negativos y totales.

Dado que el enfoque teórico utilizado para describir los resultados experimentales supone una colisión binaria entre el proyectil y el átomo objetivo que actúa como centro dispersor, las fracciones de iones experimentales se determinan considerando solo un intervalo de TOF en la vecindad del pico elástico. De esta manera, ignoramos los procesos de intercambio de carga provenientes de colisiones múltiples. Este es un tema clave cuando se trabaja con proyectiles  $H^+$ , que son muy penetrantes y,



**Figura 7.1:** Configuración experimental empleada para medir las fracciones de iones positivos, negativos y totales utilizando la técnica TOF-LEIS. Indicamos los ángulos de incidencia y salida ( $\theta_{in}/\theta_{out}$ ) y el ángulo azimutal  $\phi$ .

por lo tanto, propensos a múltiples colisiones. Para cada energía, los resultados finales se obtienen después de realizar conjuntos independientes de experimentos, que a su vez implican la medición de varios espectros positivos, negativos, totales y neutros. Las barras de error en los datos experimentales representan el error estadístico del conjunto de medidas.

Las muestras se montan en un manipulador convencional que permite la variación de los ángulos incidente ( $\theta_{in}$ ), de salida ( $\theta_{out}$ ) y azimutal ( $\phi$ ). Las películas de  $C_{60}$  se depositaron mediante sublimación al vacío de  $C_{60}$  en un monocristal de Cu(111). Experiencias previas [206] permiten identificar el tiempo necesario para hacer crecer de una a tres monocapas de  $C_{60}$  en la superficie de Cu(111).

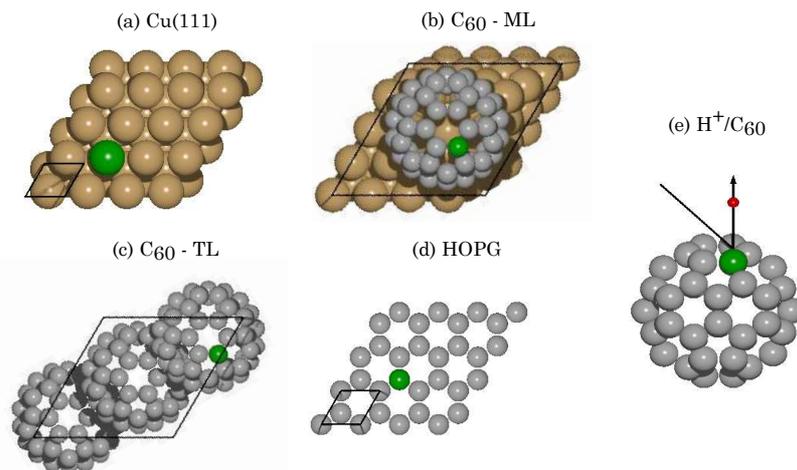
Los experimentos de Cu se realizaron para diferentes ángulos azimutales  $\phi$ , y se determinó que las fracciones de iones no dependen de la orientación azimutal de la superficie. La misma observación se realizó para el sistema  $C_{60}$ -TL. Aunque se seleccionó un solo ángulo azimutal para las películas de  $C_{60}$ -ML, los resultados de los otros dos sistemas y la banda plana característica de las películas de  $C_{60}$  (ver sección 7.3.2) llevan a la conclusión de que no se esperan cambios relevantes en las fracciones de iones si se exploran otras direcciones azimutales.

### 7.1.2. Sistemas analizados

En la fig. 7.2 presentamos un esquema de las cuatro superficies analizadas: Cu(111),  $C_{60}$ -ML,  $C_{60}$ -TL y HOPG. La dispersión de un proyectil de  $H^+$  se ilustra en el panel (e).

La matriz densidad utilizada para los cálculos teóricos dinámicos fue obtenida previamente utilizando el código DFT FIREBALL [207], que utiliza una base de orbitales numéricos de tipo atómico. Para la superficie de Cu(111), el cálculo se realizó considerando un *slab* de 6 capas en una supercelda de  $5 \times 5$ . Para el sistema  $C_{60}$ -ML, resultados previos de DFT [208] y STM [209] mostraron que las moléculas de  $C_{60}$  se unen con uno de sus lados hexagonales hacia la superficie de Cu(111), de manera que el hexágono opuesto queda expuesto a la irradiación. Se consideró un *slab* de Cu(111) de seis capas para modelar el sustrato, en el que las moléculas de  $C_{60}$  se ordenan en una superred de  $4 \times 4$  [210–213]. Se espera que las capas de  $C_{60}$  subsiguientes se unan con la misma simetría hexagonal que la primera monocapa. Luego, para la superficie de  $C_{60}$ -TL, se asumió que las moléculas de  $C_{60}$  tenían un lado hexagonal expuesto a la irradiación (paralelo a la superficie del sustrato). En este caso, el sistema se modeló con un *slab* de tres capas de  $C_{60}$  con la misma red que en la monocapa. Finalmente, se modeló la superficie de HOPG con una lámina de grafeno.

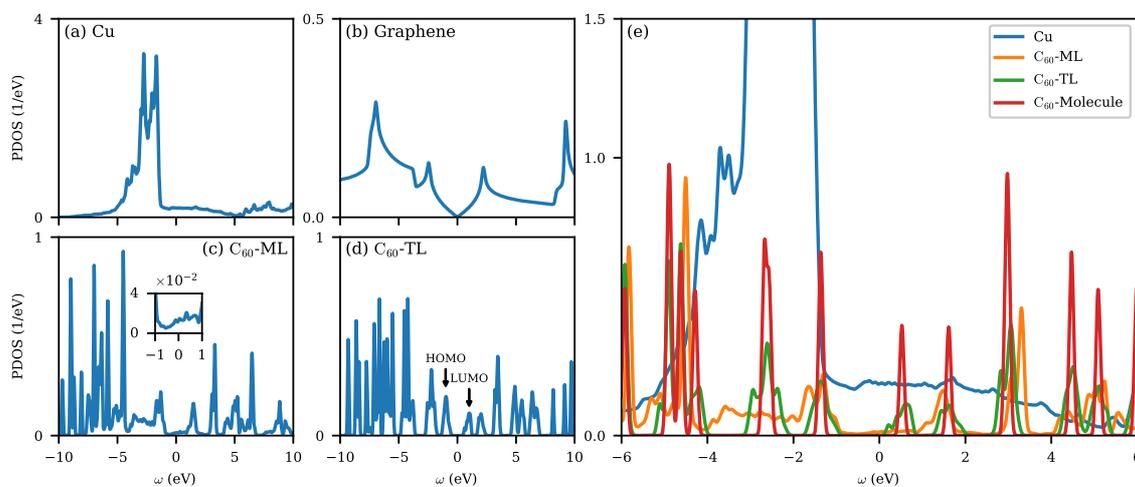
Reprodujimos el cálculo DFT de FIREBALL usando el código SeqQuest, modelando los sistemas



**Figura 7.2:** (a)-(d) Vista superior de la geometría de Cu(111), una monocapa de  $C_{60}$  en Cu(111), una tricapa de  $C_{60}$  y HOPG. Un centro dispersor se muestra en verde. (e) Dispersión de un ion de  $H^+$  por una molécula de  $C_{60}$ .

como se describió anteriormente, aunque con algunas modificaciones. Para Cu(111), usamos un *slab* con una celda de  $1 \times 1$ . De manera similar, se utilizó una celda primitiva para modelar la lámina de grafeno. En estos sistemas, obtuvimos los elementos requeridos de la matriz densidad que involucran diferentes átomos usando la ec. (2.95). Los acoplamientos átomo-banda presentados en la sección 7.3.2, que permiten ganar una mejor comprensión de las fracciones iónicas teóricas y experimentales, se obtuvieron del cálculo con SeqQuest. Cabe mencionar que comparamos las matrices densidad obtenidas con SeqQuest con los resultados obtenidos previamente con FIREBALL, encontrando una buena concordancia. Además, los resultados de los cálculos dinámicos no muestran variaciones significativas cuando utilizamos la matriz densidad obtenida con SeqQuest.

En la fig. 7.3 presentamos la densidad de estados parcial (PDOS) correspondiente al centro dispersor indicado en la fig. 7.2 para cada sistema. Además, la fig. 7.3(e) muestra una comparación de las PDOS correspondientes a Cu,  $C_{60}$ -ML,  $C_{60}$ -TL y una molécula de  $C_{60}$  aislada.



**Figura 7.3:** (a)-(d) DOS parcial en el átomo dispersor indicado en la fig. 7.2 para cada sistema, referido a la energía de Fermi de cada superficie. El recuadro de (c) muestra un zoom alrededor del nivel de Fermi, donde se evidencia la metalización de  $C_{60}$ -ML. En (d) etiquetamos el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) para  $C_{60}$ -TL. (e) muestra una comparación de las PDOS en el centro dispersor entre los sistemas Cu,  $C_{60}$ -ML,  $C_{60}$ -TL y una molécula de  $C_{60}$  aislada, referidas a la energía de Fermi de la superficie de Cu.

En la fig. 7.3(e), podemos observar que la PDOS del sistema  $C_{60}$ -TL mantiene en gran medida la estructura molecular de la molécula de  $C_{60}$  aislada. El orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) se etiquetan en la fig. 7.3(d). La PDOS de  $C_{60}$ -ML (paneles (c) y (e)) muestran la influencia del sustrato de Cu. La hibridación con los estados de banda del Cu(111) da lugar a un ensanchamiento y corrimiento de los picos en la PDOS. Además, la PDOS revela la presencia de estados en las proximidades del nivel de Fermi (recuadro de la fig. 7.3(c)), lo que lleva a una metalización de la película. Esto ha sido asociado al llenado parcial del LUMO de  $C_{60}$  debido a la transferencia de carga entre el adsorbato y el sustrato [214, 215]. Observamos una modificación importante de la PDOS correspondiente a  $C_{60}$ -ML con respecto al resultado de  $C_{60}$ -TL en la región de energía donde la PDOS del Cu es más grande, correspondiente a la posición de las bandas  $d$  del Cu. La influencia del sustrato en el sistema  $C_{60}$ -ML ciertamente no es menor, y esperamos observar diferencias entre las fracciones de iones resultantes de ambas películas de  $C_{60}$  analizadas.

## 7.2. Método teórico

El proyectil de hidrógeno tiene un orbital  $s$ , que puede tener cero, uno o dos electrones. Describimos el sistema interactuante utilizando el Hamiltoniano de Anderson con un único orbital  $a$  (ec. (2.46)):

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \left( \epsilon_I + \frac{U}{2} \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \right) \hat{n}_{a\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left( V_{\mathbf{k}a} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a\sigma} + h.c. \right). \quad (7.1)$$

En la ec. (7.1),  $\epsilon_I$  es el nivel de energía de un electrón, que corresponde al nivel de ionización cuando el proyectil está a una distancia infinita de la superficie. De manera similar, definimos  $\epsilon_A = \epsilon_I + U$ , que corresponde al nivel de afinidad en la misma condición (ver sección 2.1.1). Los términos restantes de la ec. (7.1) fueron introducidos en el capítulo 2:  $U$  es la interacción de Coulomb en el orbital  $a$ ,  $\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}$  es el operador de número y  $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$  ( $\hat{c}_{a\sigma}$ ) crea (destruye) una partícula con proyección de espín  $\sigma = \pm 1/2$  en el estado  $\mathbf{k}$  ( $a$ ), siendo  $\bar{\sigma} = -\sigma$ . La energía del estado de banda  $\mathbf{k}$  es  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ , mientras que  $V_{\mathbf{k}a}$  es el término de acoplamiento átomo-banda y  $h.c.$  indica el Hermítico conjugado.

En la situación dinámica, los niveles de energía y los términos de acoplamiento dependen de la posición del proyectil con respecto a la superficie,  $\mathbf{R}(t)$ , que es una función del tiempo  $t$  en el proceso de colisión debido a la velocidad del átomo,  $\mathbf{v}$ . Consideramos para nuestros cálculos una trayectoria normal al plano de la superficie, con una velocidad de entrada (salida)  $\mathbf{v}_{in(out)}$  dada por la componente de la velocidad del proyectil normal a la superficie en la geometría experimental. La velocidad de salida se calcula teniendo en cuenta la transferencia de energía durante la colisión elástica, ec. (2.8). Como se describió anteriormente, en la configuración experimental se consideraron dos geometrías de colisión. En la configuración experimental de  $45^\circ/90^\circ$ , el supuesto de trayectoria normal del cálculo teórico se satisface en la trayectoria de salida, mientras que la condición especular del cálculo teórico se mantiene en la configuración experimental de  $67.5^\circ/67.5^\circ$ .

En este capítulo usamos unidades atómicas (ver apéndice A.2), a menos que se indique lo contrario. Tomamos el origen de las coordenadas,  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ , en el átomo dispersor y elegimos  $t = 0$  como el instante de mayor acercamiento del proyectil al átomo dispersor. Luego,  $\mathbf{R}(0) = \mathbf{R}_{tp}$  es el punto de retorno en la trayectoria del proyectil, que se describe por  $\mathbf{R}_{in(out)}(t) = \mathbf{R}_{tp} + \mathbf{v}_{in(out)}t$ . De esta forma, el proyectil comienza en un tiempo inicial  $t_0 < 0$ , con una componente normal de la velocidad  $v_{\perp in} < 0$ , se acerca a la superficie para tiempos  $t_0 < t < 0$ , colisiona a  $t = 0$  y se aleja de la superficie para tiempos  $t > 0$  con  $v_{\perp out} > 0$ .

La situación dinámica requiere considerar el cambio en el momento y la energía cinética del electrón que pasa de la superficie del sólido al ion proyectil y viceversa. La condición asintótica correcta del

estado atómico centrado en el ion proyectil que se mueve con velocidad constante en relación con la superficie objetivo se obtiene multiplicando la función de onda atómica por el factor de traslación [187, 216], de manera que la función de onda atómica corregida viene dada por

$$\phi_a^c(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)) = \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t))e^{i(\mathbf{v}\cdot\mathbf{r} - v^2t/2)}, \quad (7.2)$$

en unidades atómicas. El término de acoplamiento átomo-banda  $V_{\mathbf{k}a}$  en la situación dinámica se obtiene reemplazando el estado atómico corregido de la ec. (7.2) en la expresión para el término de acoplamiento átomo-átomo  $V_{\alpha sa}$  de la ec. (2.99):

$$V_{\alpha sa}(t) = \langle \tilde{\chi}_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) | \hat{V} e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{r}} | \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-iv^2t/2}. \quad (7.3)$$

Luego, el término de acoplamiento átomo-banda  $V_{\mathbf{k}a}$  de la ec. (2.98) queda

$$V_{\mathbf{k}a}(t) = \sum_{\alpha, s} \tilde{c}_{\alpha b(s)}^{\mathbf{k}*} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}_{l(s)}} \langle \tilde{\chi}_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) | \hat{V} e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{r}} | \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-iv^2t/2}. \quad (7.4)$$

Recordemos que los coeficientes  $\tilde{c}_{\alpha b(s)}^{\mathbf{k}}$  definen la matriz densidad de la superficie en la base simétricamente ortogonalizada (ec. (2.95)). El índice  $s$  etiqueta los átomos en el sólido, ubicados en  $\mathbf{R}_s = \mathbf{L}_{l(s)} + \mathbf{B}_{b(s)}$ . Cada átomo de la superficie se encuentra en la posición  $b(s)$  de la celda unidad  $l(s)$ , y tiene orbitales atómicos  $\tilde{\chi}_\alpha$  (ver sección 2.9.1). De acuerdo a la ec. (7.4), la modulación dada por el factor  $e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{r}}$  cambia el peso de cada término en la suma. Insertando los factores  $e^{\pm i\mathbf{v}\cdot\mathbf{R}_s}$  podemos escribir la ec. (7.4) como

$$V_{\mathbf{k}a}(t) = \sum_{\alpha, s} \tilde{c}_{\alpha b(s)}^{\mathbf{k}*} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{v})\cdot\mathbf{L}_{l(s)}} e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{B}_{b(s)}} \langle \tilde{\chi}_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) | \hat{V} e^{i\mathbf{v}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_s)} | \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-iv^2t/2}. \quad (7.5)$$

Notar que estamos considerando una superficie, de manera que las direcciones periódicas se encuentran en el plano de la superficie, mientras que la normal a la superficie es la dirección no periódica. Luego, el factor  $e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{v})\cdot\mathbf{L}_{l(s)}} = e^{-i(\mathbf{k}_\parallel - \mathbf{v}_\parallel)\cdot\mathbf{L}_{\parallel l(s)}}$ , donde escribimos explícitamente los vectores bidimensionales paralelos al plano de la superficie, parece indicar que la componente paralela de la velocidad desplaza en  $\mathbf{v}_\parallel$  el acoplamiento  $V_{\mathbf{k}a}$  esperado en la situación estática (cuando  $\mathbf{v} = 0$ ). Este efecto puede verse como una forma de explorar diferentes regiones de la estructura de bandas, dada por los coeficientes  $\tilde{c}_{\alpha b(s)}^{\mathbf{k}}$ . En nuestro cálculo, asumimos  $e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{r}} = 1$ , despreciando la dependencia explícita de los acoplamientos con la velocidad del proyectil. Basamos esta aproximación en los grandes ángulos de entrada/salida utilizados en el experimento, que conducen a una componente paralela de la velocidad del proyectil ( $\approx 0.1$  u.a.) mucho menor que las velocidades típicas de los electrones de valencia ( $\approx 1$  u.a.). Esta suposición también está respaldada por cálculos anteriores que desprecian la dependencia explícita de los acoplamientos con la velocidad del proyectil, lo que llevó a una buena descripción de los resultados experimentales en sistemas como H y He dispersados por HOPG [59, 61] y Li dispersado por Cu para ángulos de dispersión grandes [50, 57, 58]. En todos estos sistemas la transferencia de carga está completamente definida en la trayectoria de salida, normal a la superficie en la mayoría de los casos.

Estudios previos de la dispersión de protones por una superficie de HOPG [61, 217, 218] llevaron a la conclusión de que la incerteza en energía introducida por la velocidad del protón ( $\Delta E_v \approx v_\perp/2$ , en unidades atómicas [219]) reduce fuertemente la repulsión de Coulomb electrón-electrón efectiva  $U$ , invalidando la idea de niveles de ionización y afinidad del proyectil claramente separados y variando adiabáticamente debido a la interacción con la superficie. Por el contrario, la suposición de niveles de energía constantes condujo a una descripción adecuada del problema. [61]. Un punto clave es la baja masa atómica del proyectil de hidrógeno, que incluso en el régimen de bajas energías (2-8 keV), da

lugar a una gran velocidad del proyectil, introduciendo una gran incerteza en energía. Por lo tanto, para nuestros cálculos asumimos niveles de energía constantes.

La incerteza en energía da lugar a la definición de un parámetro de correlación efectivo  $U^* = U - 2\Delta E_v$  [61]. Luego, los diferentes regímenes de correlación introducidos en la sección 2.6 se identifican con la relación entre el parámetro efectivo  $U^*$  y el ancho de Anderson evaluado en el nivel de energía,  $\Gamma_a = \Gamma_a^0(\epsilon_I)$  (ec. (2.105)):

$$\Gamma_a^0(\epsilon, \mathbf{R}) = \pi \sum_{\alpha\beta st} \rho_{\alpha\beta st}(\epsilon) V_{\alpha sa}^*(\mathbf{R}) V_{\beta ta}(\mathbf{R}), \quad (7.6)$$

que depende de la posición del proyectil  $\mathbf{R}$ . Para distancias proyectil-superficie donde la interacción es efectiva ( $\Gamma_a > 0$ ), y dado el gran ancho dinámico inherente del proyectil de H ( $\Delta E_v$ ), esperamos que el límite de *U-pequeño* describa adecuadamente la transferencia de carga de los protones dispersados por las diferentes superficies para todo el rango de energía analizado. Por lo tanto, usamos la aproximación de *U-pequeño*, en la que el Hamiltoniano de Anderson que describe el sistema interactuante (ec. (7.1)) se resuelve aplicando un tratamiento perturbativo de segundo orden de la repulsión Coulombiana en el proyectil [91–93]. Este modelo con sus aproximaciones ha logrado describir el proceso de intercambio de carga de proyectiles de  $H^+$  interactuando con objetivos de HOPG [56, 61].

La solución se encuentra separando la ec. (7.1) en un término de Hartree-Fock dependiente del tiempo  $\hat{H}_0$  y el término residual que contiene la interacción de dos partículas, dado por  $\hat{H}_p = \hat{H} - \hat{H}_0$ :

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} E_{a\sigma} \hat{n}_{a\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left( V_{\mathbf{k}a} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{a\sigma} + h.c. \right) - \frac{U}{2} \sum_{\sigma} \langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \rangle \quad (7.7a)$$

$$\hat{H}_p = \frac{U}{2} \sum_{\sigma} (\hat{n}_{a\sigma} - \langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle) (\hat{n}_{a\bar{\sigma}} - \langle \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \rangle), \quad (7.7b)$$

donde  $E_{a\sigma} = \epsilon_I + U \langle \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \rangle^{HF}$ , calculado con el valor esperado de la ocupación al nivel de Hartree-Fock. Los valores esperados de las ocupaciones se obtienen de las funciones de Green-Keldysh introducidas en la sección 2.8.1:

$$G_{a\sigma}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t) \} \rangle \quad (7.8a)$$

$$F_{a\sigma}(t, t') = i \langle [ \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t) ] \rangle. \quad (7.8b)$$

La evolución de la ec. (7.8) (en la representación de Heisenberg) se calcula computando la ecuación de movimiento (EOM) con el Hamiltoniano (7.1), separado en  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p$  (ec. (7.7)). La EOM de la función de Green  $G_{a\sigma}$  resulta

$$i \frac{dG_{a\sigma}}{dt}(t, t') = \delta(t' - t) + E_{a\sigma} G_{a\sigma}(t, t') + \sum_{\mathbf{k}} V_{a\mathbf{k}} G_{a\sigma}^{\mathbf{k}\sigma}(t, t') + U G_{a\sigma}^{an\bar{\sigma}}(t, t'), \quad (7.9)$$

donde introducimos las funciones de Green

$$G_{a\sigma}^{\mathbf{k}\sigma}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}(t) \} \rangle \quad (7.10a)$$

$$G_{a\sigma}^{an\bar{\sigma}}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \hat{c}_{a\sigma}(t) \} \rangle. \quad (7.10b)$$

Al calcular la EOM de  $G_{a\sigma}^{\mathbf{k}\sigma}$  recuperamos la  $G_{a\sigma}$  original, cerrando el sistema. Por otro lado, la EOM de  $G_{a\sigma}^{an\bar{\sigma}}$  conduce a funciones de Green de órdenes superiores. Por lo tanto, para esta función transformamos el valor esperado en la representación de Heisenberg a la representación de interacción

y hacemos uso de la expansión perturbativa del operador de evolución para calcularla hasta el segundo orden en  $U$  (ver apéndice B.3). Un procedimiento análogo se realiza con la función de Keldysh  $F$ .

Las expresiones resultantes para las funciones de Green-Keldysh y las probabilidades de ocupación [91, 93] están dadas en el apéndice B.5. Un parámetro clave en el proceso dinámico es el término de la autoenergía introducida por la interacción átomo-superficie, ec. (B.68a). En la situación estacionaria, este término corresponde a la autoenergía de Anderson y su parte imaginaria corresponde al ancho de Anderson dado por la ec. (7.6). La naturaleza localizada de la interacción entre el proyectil y los átomos de la superficie ( $V_{\alpha sa}$ ) y las características de la estructura de bandas introducidas por  $\rho_{\alpha\beta st}$  son parámetros clave para el proceso de transferencia de carga. Usando las expresiones del apéndice B.5, obtenemos las probabilidades de que el orbital  $1s$  del proyectil esté ocupado por cero, uno o dos electrones y, por lo tanto, de que el átomo de H esté cargado positivamente ( $P^+$ ), sea neutral ( $P^0$ ) o esté cargado negativamente ( $P^-$ ):

$$P^-(t) = \langle \hat{n}_{a\uparrow}(t)\hat{n}_{a\downarrow}(t) \rangle \quad (7.11a)$$

$$P^0(t) = \langle \hat{n}_{a\uparrow}(t) \rangle + \langle \hat{n}_{a\downarrow}(t) \rangle - 2 \langle \hat{n}_{a\uparrow}(t)\hat{n}_{a\downarrow}(t) \rangle \quad (7.11b)$$

$$P^+(t) = 1 - P^-(t) - P^0(t). \quad (7.11c)$$

Se pueden identificar dos tiempos característicos en un proceso de colisión: el tiempo de interacción  $\tau_i \approx \frac{1}{2\Gamma_a}$ , relacionado con la interacción estática proyectil-superficie que da lugar a una vida media finita de los estados de proyectil; y el tiempo de colisión,  $\tau_c \approx \frac{1}{2\Delta E_v}$ , asociado al ancho de energía intrínseco al movimiento del proyectil y el intervalo durante el cual el proyectil interactúa con la superficie. Ambas definiciones están en unidades atómicas. La región espacial donde efectivamente tiene lugar el intercambio electrónico entre el proyectil y la superficie se determina a través de la relación entre ambos tiempos característicos,  $\frac{\tau_c}{\tau_i} = \frac{\Delta E_v}{\Gamma_a}$ . Por lo tanto, se pueden definir tres regímenes:

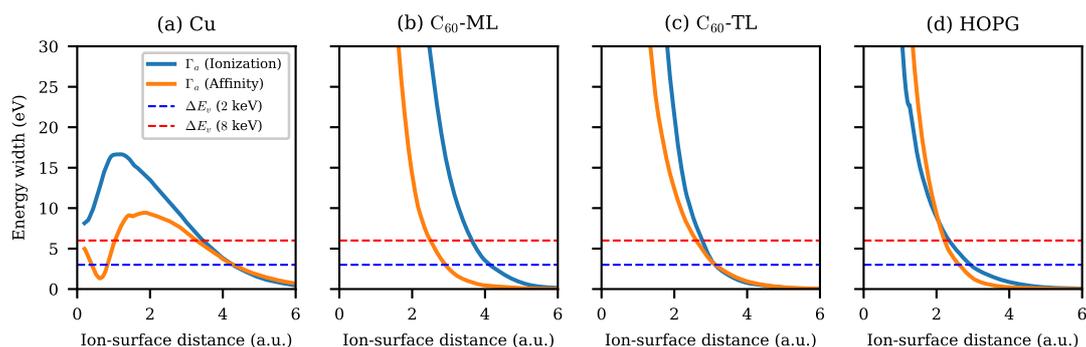
- $\frac{\Delta E_v}{\Gamma_a} \ll 1$ : régimen de baja velocidad, en el que se espera una pérdida de memoria del estado de carga inicial, con un estado de carga del proyectil altamente variable.
- $\frac{\Delta E_v}{\Gamma_a} \gg 1$ : régimen de gran velocidad, en el que el proyectil interactúa durante muy poco tiempo y se inhibe el intercambio electrónico entre la superficie y el proyectil.
- $\frac{\Delta E_v}{\Gamma_a} \approx 1$ : la región espacial donde ambos tiempos son comparables es donde el intercambio de carga entre la superficie y el proyectil se vuelve efectivo.

En lo que sigue adoptamos el criterio cuantitativo  $\frac{\Delta E_v}{\Gamma_a} < \frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{5} \leq \frac{\Delta E_v}{\Gamma_a} \leq 5$  y  $\frac{\Delta E_v}{\Gamma_a} > 5$  para separar los regímenes de baja velocidad, intercambio de carga efectivo y de gran velocidad. La región de intercambio de carga efectivo varía con la energía del proyectil. Para un decaimiento exponencial típico del ancho de interacción  $\Gamma_a$  con la distancia ión-superficie, la región espacial donde el intercambio de carga es efectivo se acerca a la superficie cuando la velocidad del proyectil crece.

## 7.3. Resultados

### 7.3.1. Ancho de interacción y ancho relacionado a la velocidad

En la fig. 7.4 presentamos el ancho de Anderson (ec. (7.6)) evaluado en los niveles de ionización ( $\epsilon_I$ ) y afinidad ( $\epsilon_A$ ) en función de la distancia ion-superficie. Mostramos los resultados para los cuatro sistemas considerados, incluyendo los resultados para el sistema HOPG de la ref. [61] a modo de comparación.



**Figura 7.4:** Anchos de interacción  $\Gamma_a$  para los niveles de ionización y afinidad, para los cuatro sistemas analizados en función de la distancia proyectil-superficie. A modo de comparación, incluimos el ancho inherente a la velocidad  $\Delta E_v$  para la máxima energía incidente del proyectil (8 keV) y la mínima (2 keV).

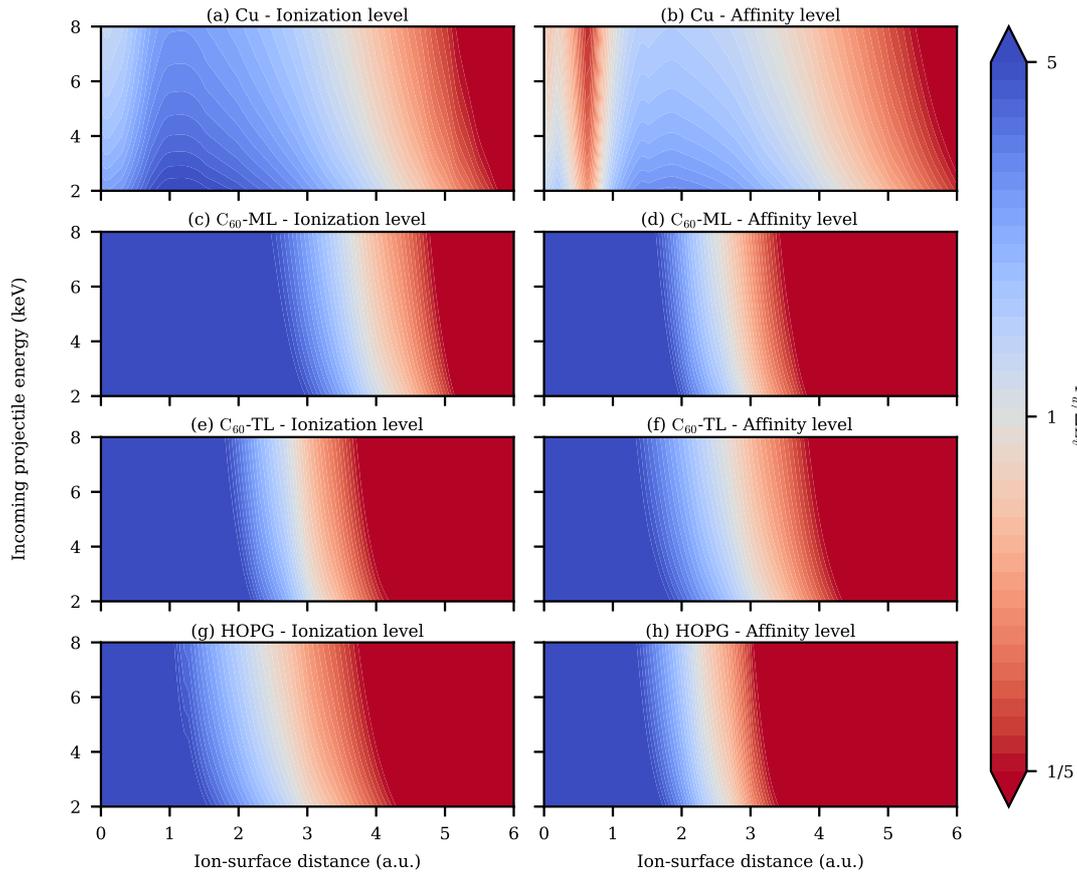
El número de átomos de la superficie relevantes en el cálculo teórico y, por lo tanto, incluidos en la suma de la ec. (7.6), depende de la extensión de la interacción proyectil-objetivo y la geometría de colisión. Por ejemplo, trayectorias rasantes permiten que el proyectil interactúe con más átomos de la superficie que en colisiones con grandes ángulos de entrada y salida. Bajo nuestra suposición de colisión frontal para los cálculos teóricos, el proyectil siempre está encima del átomo dispersor y el parámetro relevante es la distancia vertical entre el ion proyectil y el átomo dispersor,  $z$ . Para las superficies con C<sub>60</sub>, tanto ML como TL, incluimos cuatro átomos de C para los cálculos dinámicos (el átomo dispersor y sus tres vecinos más próximos). Verificamos que los anchos de Anderson están convergidos con cuatro vecinos hasta  $\approx 2\%$  para todas las situaciones excepto para el ancho de ionización en el caso C<sub>60</sub>-ML, en el que se encontró una diferencia mayor ( $\approx 10\%$ ). Esta diferencia sugiere que la inclusión de más vecinos en el cálculo (hasta diez átomos de C, para lograr una convergencia dentro de  $\approx 2\%$ ) habría sido óptima para el estudio del sistema C<sub>60</sub>-ML. Debido a limitaciones computacionales al momento del cálculo, incluimos cuatro átomos de C en el cálculo dinámico de ambas superficies que involucran C<sub>60</sub>. También debemos mencionar que se encontró que el mismo número de vecinos (cuatro) era suficiente para describir con precisión la dispersión de protones con la superficie de HOPG [61]. Además, aunque cuatro átomos de C interactúan directamente con el átomo del proyectil en la ec. (7.6), los átomos de C de la superficie restantes entran indirectamente en el cálculo a través de la matriz densidad de la superficie.

Por otro lado, para la superficie de Cu(111) la convergencia del ancho de Anderson se logró con 37 átomos de Cu. El número significativamente mayor de átomos vecinos requerido en este caso en comparación con los cuatro átomos de las superficies carbonáceas es una consecuencia de la mayor extensión espacial de los orbitales de Cu. Por el contrario, los acoplamientos localizados de los dímeros H-C dan lugar a un menor número de vecinos requeridos [56, 61, 217, 218].

La diferencia de localización electrónica también se observa en la fig. 7.4: mientras que los anchos relacionados con las superficies carbonáceas presentan un rápido decaimiento y prácticamente desaparecen a distancias entre el ion y la superficie de  $\approx 6$  u.a. (figs. 7.4(b)–(d)), los de la superficie de Cu muestran una decaimiento considerablemente más lento. Además, la fuerte localización de la interacción H-C da lugar a anchos de nivel notablemente grandes a distancias por debajo de  $\approx 2$  u.a.. Se espera que el diferente comportamiento del ancho del nivel para la interacción entre el hidrógeno y los átomos de Cu de la superficie de Cu(111) tenga efectos importantes en el proceso de colisión.

Como se discutió en la sección 7.2, la relación entre el ancho de Anderson y el ancho relacionado con la velocidad,  $\Delta E_v$ , permite estimar la región espacial donde la transferencia de carga es efectiva. En la fig. 7.4 mostramos valores de  $\Delta E_v$  de referencia correspondientes a la energía incidente mínima

y máxima del proyectil, 2 keV ( $\Delta E_v = 3$  eV) y 8 keV ( $\Delta E_v = 6$  eV), comparados con los anchos de Anderson. Para cada energía (2 keV y 8 keV), los valores de referencia  $\Delta E_v \approx v_{\perp}/2$  se toman como el promedio de los valores obtenidos para cada configuración geométrica, que tienen diferentes  $v_{\perp}$ . En la fig. 7.5 presentamos un gráfico de contorno de la relación  $\Gamma_a/\Delta E_v$ , en función de la distancia ión-superficie (que afecta a  $\Gamma_a$ ) y la energía incidente del proyectil (que determina  $\Delta E_v$ ). Utilizando el criterio introducido en la sección 7.2,  $\Gamma_a/\Delta E_v > 5$  corresponde a la región de gran velocidad (en rojo en la fig. 7.4), mientras que  $\Gamma_a/\Delta E_v < 5$  (en azul) muestra la región de baja velocidad. La región intermedia (más clara) es donde la transferencia de carga es efectiva.



**Figura 7.5:** Relación  $\Gamma_a/\Delta E_v$  en función de la energía incidente del proyectil y de la distancia ion-superficie, para cada sistema analizado y para los niveles de afinidad e ionización. La región espacial donde la transferencia de carga es efectiva para cada nivel se encuentra entre los regímenes de baja (azul) y alta (rojo) velocidad del proyectil.

La interacción extendida del proyectil de H con la superficie de Cu es una vez más evidente en las figs. 7.5(a)–(b). Para distancias inferiores a 5–6 u.a., el sistema se encuentra en el régimen intermedio donde se favorece la transferencia de carga y en general no alcanza el régimen de baja velocidad incluso cuando el proyectil está cerca de la superficie. Luego, podemos inferir que el proceso de transferencia de carga ocurre en la trayectoria completa.

La región efectiva de transferencia de carga se desplaza a distancias más cercanas a la superficie cuando aumenta la energía incidente del proyectil: la mayor incerteza relacionada con la velocidad requiere un mayor ancho de interacción para la transición del régimen de alta a baja velocidad. Esta tendencia se observa en todos los paneles de la fig. 7.5. En el límite de una energía incidente del proyectil muy alta, el estado de carga inicial no debería variar durante la trayectoria, resultando igual al estado de carga final. En este límite, la región de alta velocidad se acerca a la superficie, la región efectiva de transferencia de carga se reduce en gran medida y el intercambio de carga es limitado.

En el caso de la superficie de Cu, prácticamente no existe una región espacial que se encuentre en el régimen de baja velocidad (lo que conduciría a una pérdida de memoria), incluso cuando el proyectil está cerca de la superficie. Entonces, podemos inferir que el estado Shockley superficial inmerso en el *L-gap* del Cu(111) jugará un papel crucial en el proceso de intercambio de carga, que es efectivo a distancias donde es posible la interacción con el estado localizado de la superficie.

Los gráficos de contorno para las superficies carbonáceas, figs. 7.5(c)–(h), muestran regiones bien delimitadas de regímenes de baja velocidad cuando el proyectil está cerca de la superficie, lo que se corresponde con una interacción H-C grande y localizada. La presencia de un régimen de baja velocidad cerca de la superficie sugiere que la trayectoria incidente no es relevante para determinar el estado de carga final. Cerca de la superficie, el proyectil tiende a perder memoria de la condición inicial y la interacción previa, y el estado de carga se determina principalmente en la trayectoria de salida. En esta región, teniendo en cuenta que el nivel de ionización está en resonancia con la banda de valencia y el de afinidad con la banda de conducción, se espera la neutralización del proyectil de  $H^+$ . El tamaño de la región espacial donde cada nivel es operativo para la transferencia de carga es de  $\approx 2$  u.a., aproximadamente independiente de la energía entrante del proyectil. Luego, después de una neutralización altamente probable, se espera una formación limitada de iones negativos o positivos.

Podemos observar que la región de transferencia de carga está más cerca de la superficie para el sistema HOPG y es más grande para el nivel de ionización (figs. 7.5(g)–(h)). En el sistema  $C_{60}$ -TL la región se desplaza a distancias ion-superficie más grandes, mientras que en el sistema  $C_{60}$ -ML se desplaza aún más lejos, lo que muestra la influencia del sustrato de Cu.

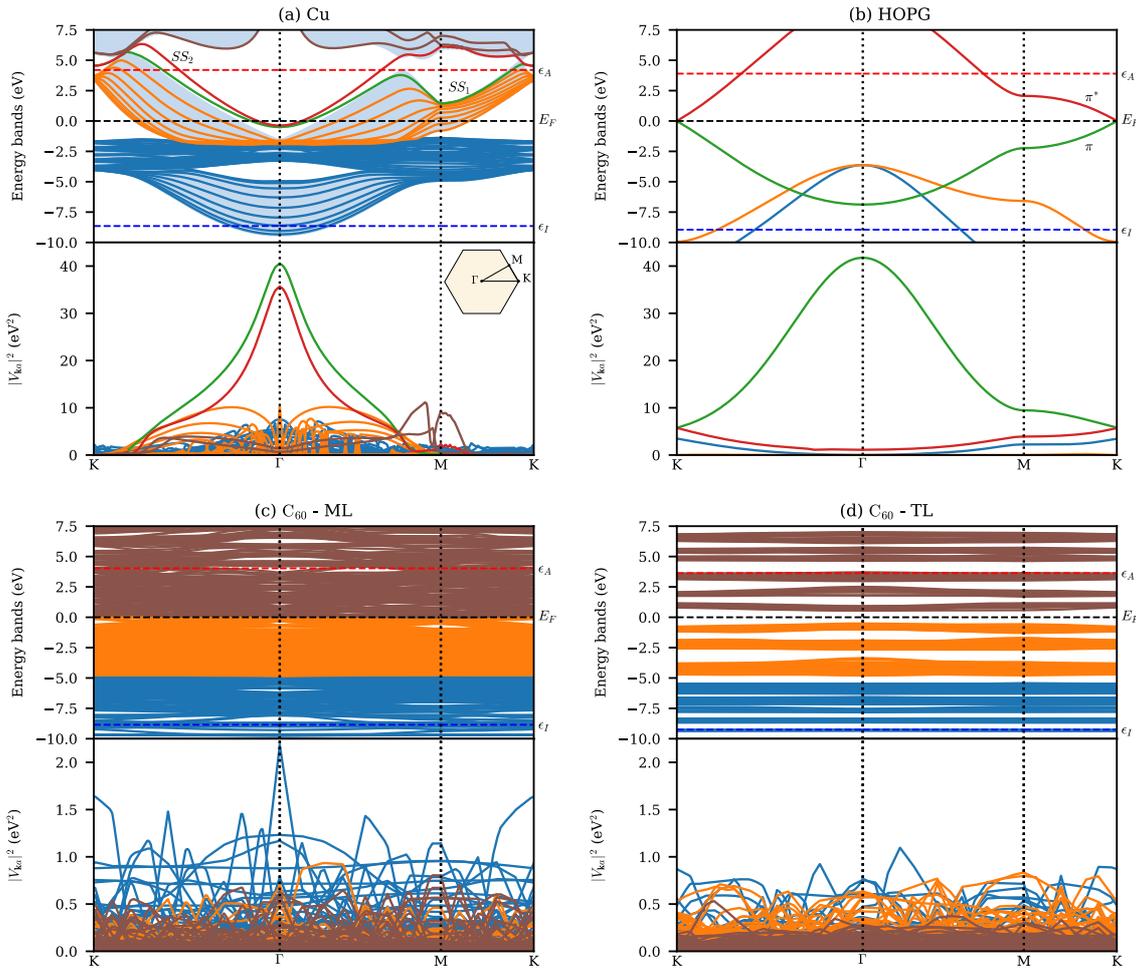
### 7.3.2. Acoplamiento átomo-banda

En la fig. 7.6 presentamos los términos de acoplamiento átomo-banda  $|V_{ka}|^2$  para el orbital  $1s$  del H, calculado para una situación estacionaria usando la ec. (2.104), a una distancia ion-superficie de 3 u.a., donde la transferencia de carga es efectiva para los cuatro sistemas estudiados (ver fig. 7.5).

La fig. 7.6(a) evidencia la importancia del estado superficial del Cu en la interacción H-Cu. Los dos mayores acoplamientos del orbital  $1s$  del H son con los estados Shockley superficiales (indicados con  $SS_1$  y  $SS_2$  en la fig. 7.6(a)). Ambos acoplamientos son particularmente predominantes en el punto  $\Gamma$ , alrededor del cual estos estados superficiales están ocupados. El nivel de afinidad, ensanchado debido a la incerteza introducida por la velocidad ( $\Delta E_v \approx 3\text{-}6$  eV), está en resonancia con los estados Shockley superficiales. Por lo tanto, la formación de iones negativos se ve favorecida por la captura de electrones en los estados superficiales  $SS_1$  y  $SS_2$ . La gran interacción localizada en el punto  $\Gamma$  revela una marcada dependencia del acoplamiento átomo-superficie con  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , que puede reflejarse en la dependencia experimental de la fracción de iones negativos con la configuración geométrica, como sugiere la ec. (7.5). Se espera que la influencia de la dependencia con  $\mathbf{k}_{\parallel}$  sea resaltada por la gran región efectiva donde ocurre la transferencia de carga (figs. 7.5(a)–(b)).

Consideremos ahora los términos de acoplamiento átomo-banda para el sistema HOPG, fig. 7.6(b). En este caso, el nivel de afinidad está en resonancia con la banda  $\pi^*$ , que presenta un pequeño acoplamiento con una baja dependencia en  $\mathbf{k}$ . El acceso del nivel de afinidad ensanchado a la banda  $\pi$  ocupada se produce principalmente en los puntos  $K$ , donde el acoplamiento es mínimo. Luego, se espera una fracción de iones negativos mucho menor en este caso, con una dependencia despreciable con la trayectoria. El mayor acoplamiento se observa para la banda  $\pi$  en el punto  $\Gamma$ , que puede ser accedido por el nivel de ionización incluso a bajas energías incidentes del proyectil. Luego, el estado  $\pi$  juega un papel en la neutralización del proyectil de  $H^+$  entrante, permitiendo la captura de un electrón en el nivel de ionización.

Para los sistemas de  $C_{60}$ , separamos las estructuras de bandas en tres regiones energéticas: las



**Figura 7.6:** Estructura de bandas y  $|V_{\mathbf{k}\alpha}|^2$  del orbital  $1s$  del H ubicado a 3 u.a. de cada superficie analizada. Los colores usados para las curvas de los acoplamientos están en correspondencia con las bandas de energía. Para los sistemas de  $C_{60}$  separamos las estructuras de bandas en tres regiones energéticas: bandas de conducción ( $E > 0$  eV), bandas de valencia cercanas al nivel de Fermi ( $-5$  eV  $< E < 0$  eV) y bandas más profundas cercanas al nivel de ionización ( $E < -5$  eV). Las regiones sombreadas en (a) corresponden a las bandas del *bulk* proyectadas en la superficie (ver sección 6.3). En (a) se indican dos estados superficiales ( $SS_1$  y  $SS_2$ ), mientras que las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  están etiquetadas en (b). El camino en  $\mathbf{k}$  mostrado en los cuatro paneles se indica en el recuadro de (a). Se indican los niveles de ionización ( $\epsilon_I$ ) y afinidad ( $\epsilon_A$ ), así como el nivel de Fermi ( $E_F$ ).

bandas más profundas con energías  $E < -5$  eV con respecto al nivel de Fermi ( $E_F = 0$  eV), las bandas de valencia cercanas al nivel de Fermi con  $-5$  eV  $< E < 0$  eV y las bandas de conducción con  $E > 0$  eV. El nivel de ionización es resonante con las bandas más profundas, mientras que el nivel de afinidad se encuentra en la región de las bandas de conducción. Para el caso de la tricapa (fig. 7.6(d)) observamos características moleculares en la estructura de bandas, con bandas de energías bien definidas. En el caso de la monocapa, fig. 7.6(c), las bandas de la superficie de Cu se hibridizan con los estados del  $C_{60}$ .

Para  $C_{60}$ -ML, la fig. 7.6(c) muestra mayores acoplamientos  $|V_{\mathbf{k}\alpha}|^2$  para el orbital  $1s$  del H con las bandas profundas, al compararlos con los de las otras dos regiones de bandas. Ambas regiones de bandas de valencia muestran acoplamientos  $|V_{\mathbf{k}\alpha}|^2$  similares en el sistema  $C_{60}$ -TL, fig. 7.4(d). Una observación importante, que se aplica a ambos sistemas, es que los acoplamientos y la estructura de bandas son aproximadamente independientes de  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , por lo que no se espera una dependencia con la configuración geométrica para estos sistemas.

Como mostraremos a continuación, el análisis de la estructura electrónica de bandas y los acoplamientos átomo-banda proporcionan una visión del problema de transferencia de carga que no se puede

inferir solo de la densidad de estados, particularmente cuando la estructura de bandas presenta una importante dispersión en  $\mathbf{k}_{\parallel}$  con la presencia de *gaps* de banda y estados localizados.

### 7.3.3. Fracciones de iones

En general, los iones positivos finales se originan en dos procesos diferentes. Por un lado, de la probabilidad de supervivencia de los proyectiles de  $\text{H}^+$  iniciales, que se espera que sea muy baja para las superficies carbonáceas y aumente con la energía entrante del proyectil. Por otro lado, de un proceso de reionización en el que se pierde el electrón ganado en la neutralización durante la trayectoria de entrada. Este último proceso también da lugar a un aumento de la fracción de iones positivos con la energía entrante del proyectil, aunque el menor tiempo durante el cual los proyectiles más rápidos permanecen cerca de la superficie podría contrarrestar esta tendencia. Este proceso requiere un ancho del nivel de ionización grande para que este nivel alcance los estados vacíos de la banda de conducción.

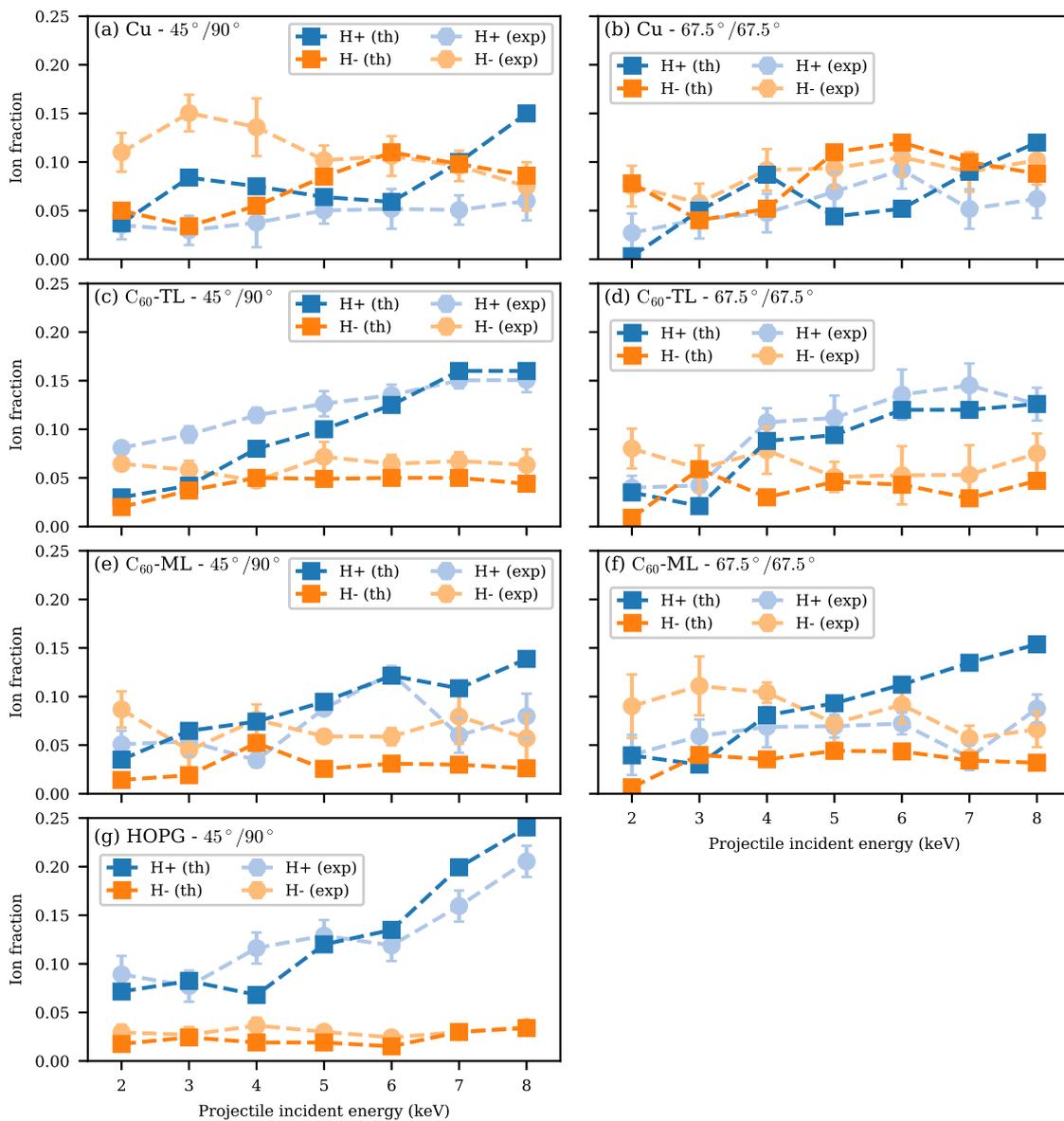
Después de una neutralización inicial, la formación de iones negativos requiere la promoción de un electrón de la banda de valencia al nivel de afinidad del proyectil. En el caso de las superficies carbonáceas, la neutralización inicial resulta altamente probable debido a la posición del nivel de ionización del proyectil, resonante con la banda de la superficie, y al régimen de baja velocidad alcanzado cerca de la superficie. Luego, el ancho del nivel de afinidad debe ser lo suficientemente grande para acceder a los estados ocupados por debajo del nivel de Fermi, lo que favorece la formación de iones negativos a energías más altas.

En la fig. 7.7 presentamos los resultados experimentales [191] y teóricos para las fracciones finales de iones positivos y negativos en función de la energía incidente del proyectil y para ambas condiciones geométricas,  $45^\circ/90^\circ$  y  $67.5^\circ/67.5^\circ$ , para  $\text{H}^+$  dispersado por Cu(111) (figs. 7.7(a)–(b)), una tricapa de  $\text{C}_{60}$  en Cu(111) (figs. 7.7(c)–(d)) y una monocapa de  $\text{C}_{60}$  en Cu(111) (figs. 7.7(e)–(f)). A modo de comparación, en el panel (g) incluimos los resultados del estudio experimental y teórico previo de  $\text{H}^+$  dispersado por una superficie de HOPG [61].

#### Cu

Para el proyectil de  $\text{H}^+$  dispersado por Cu(111) (figs. 7.7(a)–(b)), la fracción experimental de iones negativos (que van desde  $\approx 8\%$  a  $\approx 15\%$ ) es mayor que la fracción de iones positivos (10%) en todo el rango de energías medido. Este resultado está de acuerdo con el gran acoplamiento del estado superficial en el rango de energías donde se encuentra el nivel de afinidad ensanchado. Comparando las figs. 7.7(a) y (b), se observa que las fracciones de iones positivos permanecen en gran medida independientes de los ángulos de incidencia/salida, mostrando una ligera pendiente positiva. Por otro lado, se observa una diferencia mayor para la fracción de iones negativos, para la cual se puede inferir una dependencia negativa (positiva) con la energía incidente en la geometría  $45^\circ/90^\circ$  ( $67.5^\circ/67.5^\circ$ ). Podemos relacionar la diferencia entre ambas configuraciones experimentales con la dispersión en  $\mathbf{k}_{\parallel}$  asociada con el estado superficial inmerso en el *L-gap* del Cu(111) (fig. 7.6(a)), lo que conduce a procesos de transferencia de carga resonante altamente dependientes de la trayectoria entrante/saliente del proyectil.

La influencia de la trayectoria del proyectil en el estado de carga final conduce a discrepancias significativas entre los resultados teóricos y experimentales, principalmente debido a la suposición de colisión normal hecha en el modelo teórico, que no se cumple en el experimento. La tendencia general de las fracciones teóricas de iones negativos y positivos es de aumentar cuando aumenta la energía incidente del proyectil. Sin embargo, se puede inferir un comportamiento tipo oscilatorio en la dependencia energética. Este tipo de dependencia es propia de interacciones con estados localizados [220, 221] y puede interpretarse como una marca del intercambio de carga entre el estado superficial



**Figura 7.7:** Fracciones de iones positivos ( $H^+$ ) y negativos ( $H^-$ ) medidas experimentalmente (exp) [191] y calculadas teóricamente (th), para ángulos de incidencia/salida iguales a  $45^\circ/90^\circ$  y  $67.5^\circ/67.5^\circ$  y para los cuatro sistemas analizados, incluyendo los resultados para la superficie de HOPG de la ref. [61].

localizado del Cu(111) y el nivel de afinidad del proyectil. Cuando aumenta la energía incidente del proyectil, el nivel de afinidad ensanchado por la incerteza en energía alcanza la banda de valencia del Cu. Luego, la contribución de los estados del *bulk* a la formación de iones negativos se suma a la de los estados superficiales. Sin embargo, este efecto puede ser contrarrestado por la región más pequeña en la que la transferencia de carga es efectiva (fig. 7.5) y el menor tiempo durante el cual el proyectil interactúa con la superficie.

Claramente, nuestros cálculos no describen con precisión las fracciones de iones experimentales, especialmente para la configuración experimental de  $45^\circ/90^\circ$ . En particular, el modelo no reproduce el mayor valor medido para la fracción de iones negativos con respecto a la fracción de iones positivos. Para menores energías la fracción de iones negativos es subestimada por la teoría, lo que se debe principalmente a la contribución predominante del estado superficial localizado al intercambio de carga en un movimiento normal con respecto a la superficie (ver fig. 7.6(a)) La concordancia del

cálculo teórico de las fracciones de iones negativos con los resultados experimentales mejora con valores de energía incidente superiores a 5 keV. Para estas energías más grandes, los estados de banda extendidos comienzan a participar. Esto está respaldado por la observación de que ambas configuraciones experimentales producen resultados similares para la fracción de iones negativos en este rango de energía. Ambas observaciones nos llevan a inferir que, a grandes energías de entrada cuando los estados de banda extendidos contribuyen al intercambio de carga, la diferencia en la componente paralela de la velocidad entre ambas geometrías tiene un efecto menor en la formación de iones.

Nuestros cálculos teóricos para este sistema muestran una mejor concordancia con los datos experimentales para la configuración especular  $67.5^\circ/67.5^\circ$  en la que el ángulo de incidencia está más cerca de la colisión normal asumida para el cálculo. Este resultado también apoya la hipótesis de que la trayectoria incidente juega un papel importante en este proceso de intercambio de carga debido a la presencia del estado superficial inmerso en el *L-gap*.

### Tricapa de $C_{60}$

Para el sistema  $C_{60}$ -TL (figs. 7.7(c)–(d)), los resultados experimentales son en gran medida independientes de la configuración geométrica: tanto la magnitud como la dependencia energética de las fracciones de iones son similares en las figs. 7.7(c) y 7.7(d). Se observan diferencias menores en la región de baja energía entrante, entre 2 keV y 4 keV, donde ambas fracciones de iones se vuelven comparables en la configuración especular. En el intervalo de energía restante analizado para la configuración especular y en la configuración de salida normal, la fracción de iones positivos es mayor que la de negativos. Las fracciones de iones negativos son aproximadamente constantes (entre 4% y 8%), mientras que las fracciones de iones positivos aumentan con la energía incidente del proyectil, con valores de entre 5% y 15%.

Para este sistema, los cálculos teóricos muestran un buen acuerdo con los datos experimentales. Tanto la fracción de iones negativos prácticamente constante como la dependencia creciente de la fracción de iones positivos con la energía entrante son reproducidas por los resultados teóricos. El acuerdo puede relacionarse con el estado de carga final del proyectil definido principalmente en la trayectoria de salida.

Se observan diferencias menores entre los resultados teóricos y experimentales en la región de baja energía entrante, entre 2 keV y 4 keV, en particular para la fracción de iones positivos en la configuración de salida normal (fig. 7.7(c)). Varios supuestos del enfoque teórico, como considerar un solo átomo dispersor como representativo de todos los posibles, se vuelven más críticos a baja energía, cuando el proyectil tiene un tiempo de interacción más largo. Dado que no todas las condiciones de la medición experimental se tienen en cuenta en el modelo teórico, se espera hasta cierto punto desviaciones más grandes a energías entrantes del proyectil más bajas. Este fue también el caso para el sistema de Cu en la configuración de salida normal, fig. 7.7(a).

La limitada dependencia con la configuración geométrica encontrada para las fracciones de iones de ambas configuraciones geométricas puede asociarse a la estructura de bandas plana de la tricapa de  $C_{60}$ , fig. 7.6(d). En este sistema, la componente paralela de la velocidad que puede detectar diferentes regiones de la estructura de bandas (ec. (7.5)) se vuelve en gran parte irrelevante debido al carácter no dispersivo de la estructura de bandas. Podemos concluir que no se esperan variaciones significativas de las fracciones de iones resultantes si la medición se realiza para otras configuraciones geométricas, manteniendo la condición de *backscattering*.

### Monocapa de C<sub>60</sub>

El sistema C<sub>60</sub>-ML, presentado en las figs. 7.7(e)–(f), muestra puntos en común con los sistemas C<sub>60</sub>-TL y Cu. Al igual que en el caso de C<sub>60</sub>-TL, las fracciones de iones experimentales son similares para ambos ángulos de entrada/salida analizados. Observamos una dependencia aproximadamente creciente de las fracciones de iones positivos con la energía entrante, mientras que se puede inferir una ligera disminución de las fracciones de iones negativos con la energía. Sin embargo, se observa una dependencia más errática en la fracción de iones positivos en la configuración de salida normal, que se asemeja al comportamiento tipo oscilatorio observado en la fig. 7.7(a) para el sistema de Cu.

Las magnitudes de las fracciones de iones positivos y negativos son comparables entre sí en el intervalo de energía analizado, y se encuentran entre 3% y 12% para ambas configuraciones geométricas. Sin embargo, se observa un ligero predominio de iones negativos para la geometría especular a bajas energías entrantes del proyectil, entre 2 keV y 4 keV.

En cuanto a los cálculos teóricos, se encuentra una concordancia general con los resultados experimentales para ambas configuraciones geométricas. Sin embargo, la dependencia de la fracción de iones con la energía entrante del proyectil se describe mejor en la configuración de salida normal. Este resultado es consistente con la idea de que las fracciones de iones son determinadas en la trayectoria de salida (ver figs. 7.5(c)–(d)), dado que el ángulo de salida para la configuración de salida normal coincide con la trayectoria de salida asumida en el modelo teórico. Para ambas configuraciones geométricas, los valores experimentales de las fracciones de iones negativos son subestimados por los cálculos teóricos. Esta diferencia también se observó para el sistema de Cu (fig. 7.7(a)).

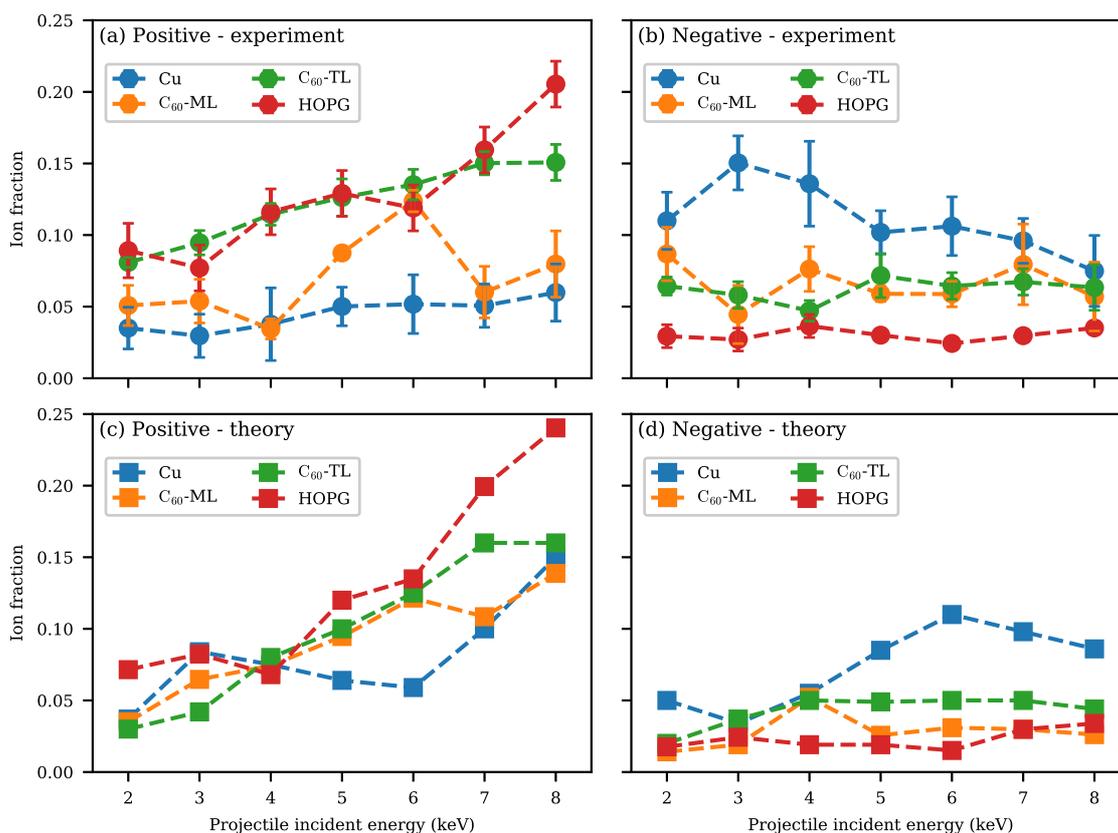
### HOPG y comparación entre los sistemas

El sistema de HOPG fue estudiado en la ref. [61], encontrándose una buena concordancia entre los resultados teóricos y los datos experimentales. En esta sección, discutimos los resultados a la luz de los otros tres sistemas analizados. Para facilitar el análisis, en la fig. 7.8 comparamos los resultados de los cuatro sistemas en la condición de trayectoria de salida normal.

Los resultados para HOPG revelan características generales similares a las obtenidas para el sistema C<sub>60</sub>-TL: las magnitudes de las fracciones de iones obtenidas en ambos sistemas son similares, las fracciones de iones negativos son prácticamente constantes y las fracciones de iones positivos aumentan con la energía entrante del proyectil. Cuando se compara con el sistema C<sub>60</sub>-TL, los resultados de HOPG muestran una fracción de iones negativos más pequeña y una dependencia más marcada de la fracción de iones positivos con la energía incidente del proyectil.

Como se discutió anteriormente, la formación de iones positivos puede estar relacionada con una probabilidad de supervivencia del estado de carga inicial o con un proceso de reionización después de la neutralización. Mayores energías incidentes conducen tanto a una menor neutralización del ion proyectil inicial como a una mayor probabilidad de pérdida de electrones durante la trayectoria de salida debido al mayor ancho introducido por la incerteza en energía. Luego, ambos procesos dan lugar a un crecimiento de la fracción de iones positivos con la energía incidente, que es la tendencia general en todos los sistemas estudiados (figs. 7.8(a) y (c)).

En la región de alta energía entre 5 keV y 8 keV, se observa una dependencia más pronunciada de la fracción de iones positivos con la energía para el sistema HOPG, lo que puede relacionarse con un proceso de reionización. Como se puede observar en la fig. 7.6(b), el estado vacío más cercano al nivel de Fermi al que puede acceder el nivel de ionización en el sistema HOPG es el estado  $\pi^*$ . Cerca del nivel de Fermi, el estado  $\pi^*$  se encuentra cerca del punto  $K$ , donde el acoplamiento átomo-banda  $|V_{\mathbf{k}\alpha}|^2$  entre el orbital  $1s$  del H y esta banda alcanza su máximo. Esta situación da lugar a un proceso de reionización más eficiente.



**Figura 7.8:** Fracciones de iones positivos y negativos medidas experimentalmente [191] y calculadas teóricamente, para ángulos de incidencia/salida de  $45^\circ/90^\circ$  comparadas para los cuatro sistemas analizados. Incluimos el sistema HOPG estudiado en la ref. [61].

Por otro lado, el sistema C<sub>60</sub>-TL presenta un *gap* de energía entre el HOMO y el LUMO (fig. 7.6(d)). Luego, el nivel de ionización requiere un ancho mayor para acceder a la banda de conducción, lo que dificulta la reionización. Este hecho, además de los menores valores de los acoplamientos átomo-banda correspondientes a las bandas de conducción en comparación con los de las bandas de valencia (fig. 7.6(d)), evitan un proceso de reionización eficaz y dar lugar a una dependencia de la fracción de iones positivos con la energía incidente a energías más altas (5-8 keV) menos marcada.

Analizamos ahora la menor fracción de iones negativos observada en HOPG con respecto a C<sub>60</sub>-TL. Como se discutió en la sección 7.3.1, se espera que el estado de carga final se defina en la trayectoria de salida para ambos sistemas. La formación de iones negativos requiere la captura de un segundo electrón después de que el proyectil se neutralice durante la trayectoria incidente, de manera que el nivel de afinidad debe ensancharse lo suficiente como para acceder a los estados por debajo del nivel de Fermi. La banda correspondiente al estado HOMO de C<sub>60</sub>-TL, por debajo del nivel de Fermi, puede ser accedida por el nivel de afinidad ensanchado debido a la incerteza por velocidad de 3-5 eV (ver fig. 7.6(d)). Los estados muestran una estructura de bandas plana, y los términos de acoplamiento átomo-banda en la región de la banda de valencia por debajo del nivel de Fermi son mayores que en la banda de conducción, lo que favorece la captura de electrones. Por otro lado, el estado  $\pi$  al que el nivel de afinidad puede acceder en el sistema HOPG (fig. 7.6(b)) está cerca del punto  $K$  en las cercanías del nivel de Fermi. En esta región, el acoplamiento átomo-banda es mínimo y el máximo se alcanza en el punto  $\Gamma$  cuando la banda  $\pi$  tiene una energía mucho más baja, cerca del nivel de ionización. Por lo tanto, la captura de un segundo electrón es menos probable y la fracción final de iones negativos es menor.

La dependencia de la fracción de iones negativos con la energía incidente presenta un balance entre dos efectos. Por un lado, una mayor energía incidente introduce un mayor ancho de energía en el nivel de afinidad, lo que permite el acceso a más estados por debajo del nivel de Fermi y conduce a un aumento de la fracción de iones negativos. Sin embargo, el mayor ancho también permite que el nivel de afinidad alcance estados de conducción a energías más altas en la estructura de bandas, lo que lleva a un incremento de la probabilidad de procesos de pérdida electrónica.

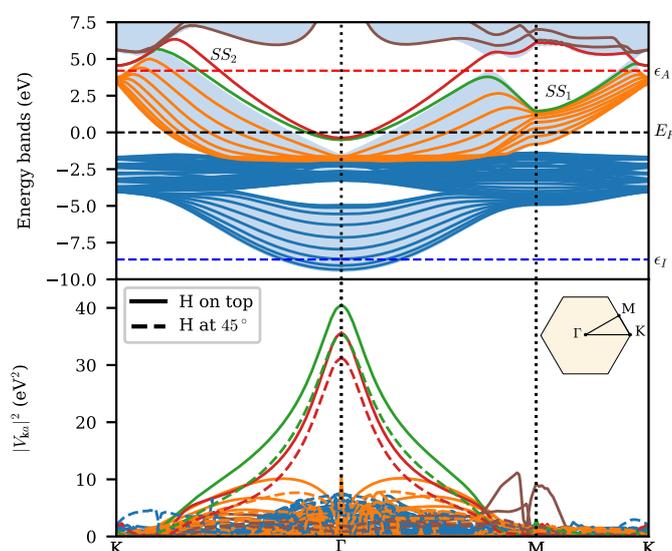
Al comparar con los sistemas restantes, se observa una prevalencia de la fracción de iones negativos para la superficie de Cu(111), mientras que la fracción mayoritaria es de iones positivos para C<sub>60</sub>-TL. Los resultados para C<sub>60</sub>-ML se encuentran entre ambos sistemas, con valores similares de fracciones de iones negativos y positivos (figs. 7.8(a)–(b)). Este resultado intermedio refleja la influencia del sustrato de Cu en la estructura electrónica de la molécula de C<sub>60</sub> en el sistema de la monocapa, que está ausente en la tricapa de C<sub>60</sub>. El cálculo teórico sigue aproximadamente esta tendencia (figs. 7.8(c)–(d)), con las desviaciones discutidas anteriormente.

Considerando la dependencia y las magnitudes de las fracciones de iones calculadas, los sistemas mejor descritos corresponden a HOPG y C<sub>60</sub>-TL. Asociamos las discrepancias del sistema de Cu con la mayor dependencia de la fracción de iones con la trayectoria, que se supone normal a la superficie en los cálculos teóricos. La gran región espacial en la que la transferencia de carga es efectiva (figs. 7.5(a)–(b)) y la marcada dependencia en  $k_{\parallel}$  del acoplamiento del estado superficial del Cu con el orbital 1s del H en una región de energía cercana al nivel de Fermi apoya la hipótesis de una dependencia significativa con la trayectoria. Con respecto al sistema C<sub>60</sub>-ML, la hibridación con el sustrato de Cu ciertamente modifica la estructura electrónica de la monocapa de C<sub>60</sub>, confiriéndole propiedades metálicas a la capa. Para nuestros cálculos, asumimos un solo átomo de C como centro dispersor, en la parte superior de la molécula de C<sub>60</sub>. Sin embargo, los átomos de C más cercanos al sustrato y, por lo tanto, más afectados por él, pueden actuar como centros dispersores en la medición experimental. Por lo tanto, la suposición teórica de un centro dispersor único puede ser una aproximación no tan buena para este sistema. Una mejora del cálculo actual sería incluir fracciones de iones finales calculadas considerando diferentes centros dispersores, ponderando los resultados por la probabilidad de colisión del proyectil H<sup>+</sup> con cada centro.

Las diferencias entre ambas configuraciones geométricas (fig. 7.7) son más notables para el sistema de Cu, que presenta un marcado acoplamiento del orbital 1s del H con el estado superficial inmerso en el *L-gap*, cerca del nivel de afinidad. Esto da lugar a procesos de transferencia de carga resonante que dependen significativamente de la trayectoria entrante/saliente del proyectil. El sistema HOPG también presenta un estado con una variación significativa de la fuerza de acoplamiento con  $\mathbf{k}$ , a saber, el estado  $\pi$  (fig. 7.6(b)). Sin embargo, el acoplamiento es máximo en el punto  $\Gamma$ , en el que la energía de la banda  $\pi$  está cerca del nivel de ionización. Por lo tanto, este estado está involucrado en la primera neutralización del ion H<sup>+</sup> incidente, que es altamente probable. Después de la neutralización, el gran acoplamiento del estado  $\pi$  en el punto  $\Gamma$  no juega un papel relevante en la reionización que conduce a fracciones de iones positivos, ni en la captura de un segundo electrón que conduce a fracciones de iones negativos.

En la fig. 7.9 comparamos el acoplamiento átomo-banda  $|V_{\mathbf{k}a}|^2$  para el orbital 1s del H cuando el proyectil está a 3 u.a. encima del átomo dispersor (fig. 7.6(a)) con el acoplamiento correspondiente al proyectil a la misma distancia normal de la superficie pero a 45° (en la geometría del sistema presentada en la fig. 7.2(a), el átomo de H está ubicado *on hollow* entre el átomo dispersor y el vecino más cercano del lado derecho del átomo dispersor). De esta forma, podemos analizar cualitativamente las diferencias esperadas entre la trayectoria incidente normal asumida en el cálculo y el ángulo incidente experimental de 45° en la configuración de salida normal. Primero, notamos que el acoplamiento del proyectil con los estados superficiales localizados  $SS_1$  y  $SS_2$  disminuye cuando el átomo de H está a

45°. Sin embargo, los acoplamientos siguen siendo grandes en el punto  $\Gamma$ , por lo que la captura de un segundo electrón en el nivel de afinidad sigue siendo importante. Observamos que estos acoplamientos muestran una disminución más marcada fuera de la región cercana al punto  $\Gamma$ , donde las bandas de la superficie están vacías. De manera similar, observamos una disminución del acoplamiento con las bandas *sp* vacías resonantes con el nivel de afinidad y con las bandas en energías superiores a 5 eV que muestran un acoplamiento preferencial en el punto  $M$  con el H encima del átomo dispersor. Ambas situaciones conducen a una reducción de la probabilidad de perder el electrón en el nivel de afinidad. Luego, podemos inferir que la formación de iones negativos durante la trayectoria incidente se ve más favorecida en la condición de 45°, debido a una disminución en la probabilidad de pérdida de electrones. Esta conclusión está de acuerdo con la menor fracción de iones negativos obtenida en nuestro cálculo teórico, en comparación con los resultados experimentales.



**Figura 7.9:** Estructura de bandas y  $|V_{ka}|^2$  del orbital 1s del H ubicado a 3 u.a. de la superficie de Cu(111), encima del átomo dispersor (línea llena) y a 45° (línea discontinua). Los colores usados para las curvas de acoplamientos están en correspondencia con las bandas de energía. Las regiones sombreadas en la estructura de bandas corresponden a las bandas del *bulk* proyectadas en la superficie. El camino en  $\mathbf{k}$  utilizado se indica en el recuadro. Los niveles de ionización ( $\epsilon_I$ ) y afinidad ( $\epsilon_A$ ) están indicados, así como el nivel de Fermi ( $E_F$ ) y dos estados superficiales ( $SS_1$  y  $SS_2$ ).

## 7.4. Conclusiones del capítulo

Se realizaron cálculos teóricos de las fracciones finales de iones para describir iones de  $H^+$  dispersados por tres superficies, Cu(111), una monocapa de  $C_{60}$  en Cu(111) y una tricapa de  $C_{60}$ . El modelo incluye efectos de correlación electrónica en el estado localizado del proyectil y tiene en cuenta los tres estados de carga del hidrógeno. Una aproximación clave para los cálculos teóricos es que consideramos las trayectorias incidente y de salida normales a la superficie, con velocidades iguales a la componente normal de las velocidades experimentales del proyectil. Los resultados se compararon con mediciones experimentales y con resultados obtenidos previamente para una superficie de HOPG. Estudiamos los sistemas para energías incidentes del proyectil de entre 2 keV y 8 keV y para dos configuraciones geométricas de ángulos de incidencia/salida, especular (67.5°/67.5°) y de salida normal (45°/90°).

Para el sistema de Cu, se encontró una mejor descripción de los resultados experimentales mediante los cálculos teóricos para la condición especular de ángulos de incidencia/salida iguales a 67.5°/67.5°. Este ángulo incidente es el más cercano a la trayectoria normal asumida en el cálculo, lo que indica

que la trayectoria incidente con su correspondiente componente paralela de la velocidad juega un papel importante en el proceso de transferencia de carga. Se puede extraer una conclusión similar del análisis de la región efectiva de transferencia de carga, que se observó que se extendía desde  $\approx 6$  u.a. hasta distancias muy cercanas del ion a la superficie. Los estados superficiales dentro del *L-gap* de Cu(111) se acoplan fuertemente con el orbital  $1s$  del proyectil de H. El acoplamiento es máximo en el punto  $\Gamma$ , donde los estados están debajo del nivel de Fermi. El nivel de afinidad, ensanchado por la incerteza en energía, queda en resonancia con estos estados superficiales, lo que favorece la captura de un segundo electrón. Este proceso explica la mayor fracción de iones negativos medida. Además, apoya la hipótesis de una fuerte dependencia con la trayectoria, dado que el acoplamiento del estado superficial se localiza alrededor del punto  $\Gamma$  en el espacio  $\mathbf{k}$  y la componente paralela de la velocidad puede ser relevante.

El resto de superficies analizadas no muestran una dependencia importante con los ángulos de incidencia/salida. Esto se puede entender a partir de la estructura de bandas prácticamente plana de las superficies de  $C_{60}$  y la débil dependencia en  $\mathbf{k}_{\parallel}$  para los acoplamientos relevantes del HOPG. Además, la relación entre los tiempos de interacción y de colisión para estos sistemas sugiere que las fracciones de iones finales se definen principalmente durante la trayectoria de salida.

Para el sistema  $C_{60}$ -TL, se obtuvo una buena concordancia entre teoría y experimento. Mientras que la fracción de iones negativos permanece prácticamente constante con la energía entrante del proyectil, se observó un incremento de la fracción de iones positivos con este parámetro. Las diferencias entre los resultados teóricos y experimentales se observan principalmente a bajas energías incidentes del proyectil. A menores energías, algunos supuestos del modelo, como despreciar otros posibles átomos dispersores, se vuelven más relevantes. Relacionamos la menor fracción de iones negativos observada para la superficie de HOPG con el acceso del nivel de afinidad ensanchado a la banda de valencia  $\pi$  en el punto  $K$ , donde el acoplamiento con el orbital  $1s$  del H es mínimo.

Para el sistema  $C_{60}$ -ML, las fracciones de iones calculadas describen razonablemente bien los datos experimentales, especialmente para la configuración de salida normal. Este resultado es una consecuencia del supuesto de colisión normal hecho por nuestro modelo teórico, junto con un estado de carga final del proyectil definido en la trayectoria de salida. En este sistema, el sustrato de Cu modifica la estructura electrónica de la monocapa de  $C_{60}$  y se observa experimentalmente que las fracciones de iones obtenidas para esta superficie se encuentran entre los resultados de  $C_{60}$ -TL y de Cu.

Identificamos algunas mejoras en el modelo teórico que pueden conducir a una mejor descripción de los resultados experimentales: más átomos que interactúen directamente con el proyectil, diferentes centros dispersores y una trayectoria no perpendicular en el cálculo.

## Capítulo 8

# Cálculos de conductancia a partir de DFT: implementación y aplicación a óxidos de Pt

*“Und stündlich wuchs die Verlegenheit,  
Da – begab sich eine Begebenheit  
Von den Klügsten einer ein Spätzlein schauet,  
Das oben am Turm sein Nestlein bauet,  
Und einen Halm, der sich in die Quer‘  
Gelegt hat vor sein Nestchen her,  
Mit dem Schnäblein – und das war nicht dumm  
An der Spitze wendet zum Nest herum,  
,Das könnte man’, ruft der Mann mit Lachen,  
,Mit dem Balken am Tore ja auch so machen!’.”*  
— Carl Hertzog- Der Ulmer Spatz

En este capítulo discutimos la implementación de una herramienta de posprocesamiento para realizar cálculos de transporte electrónico utilizando los datos de salida del código DFT SeqQuest. En la sección 8.1 discutimos la teoría y aspectos del código implementado. En la sección 8.2, realizamos cálculos *benchmarks* de diferentes sistemas que respaldan la validez del código implementado. Luego, el código se aplica en la sección 8.3 al cálculo de la conductancia de una superficie de Pt(111) y su variación cuando un número creciente de capas de óxido de Pt crecen sobre ella. El estudio teórico de este sistema fue motivado por un estudio experimental realizado en el Instituto de Electroquímica de la Universidad de Ulm. Las conclusiones del capítulo se presentan en la sección 8.4.

### 8.1. Teoría

#### 8.1.1. Introducción

El presente método se basa en las refs. [222, 223]. Estamos interesados en calcular la corriente a través de una región  $C$  que está en contacto con dos contactos semi-infinitos,  $L$  y  $R$ , como se muestra en la fig. 8.1.

Ambos contactos semi-infinitos ( $L$  y  $R$ ), que pueden ser diferentes, vienen dados por una repetición



podemos resolver la matriz tridiagonal para expresar la función de Green de la región central como

$$\mathbb{G}_C(\omega) = [\omega\mathbb{I} - \mathbb{H}_C - \Sigma_L(\omega) - \Sigma_R(\omega)]^{-1}. \quad (8.3)$$

Las funciones de Green avanzadas y retardadas se definen sumando el infinitesimal imaginario  $+i\eta$  o  $-i\eta$  a  $\omega$ , respectivamente. La influencia de cada contacto se introduce en la función de Green de la región central mediante las autoenergías

$$\Sigma_I(\omega) = \mathbb{H}_{CI_1}\mathbb{G}_I(\omega)\mathbb{H}_{I_1C}, \quad (8.4)$$

que dependen del acoplamiento entre la región central y la celda unitaria vecina del contacto ( $\mathbb{H}_{I_1C}$ ) y de la función de Green de superficie del contacto,  $\mathbb{G}_I(\omega) = (\omega\mathbb{I} - \mathbb{H}_I)^{-1}$ . Suponiendo que las celdas unitarias que conforman el contacto son equivalentes, las funciones de Green de superficie se calculan a partir de los bloques Hamiltonianos  $\mathbb{H}_{I_1}$  y  $\mathbb{H}_{I_1I_2}$  mediante un procedimiento iterativo [222].

La función de transmisión  $T(\omega)$ , que da la conductancia  $G(V) = G_0T(E_F + eV)$ , se expresa en términos de la función de Green de la región central y los acoplamientos con cada contacto,

$$\Gamma_I(\omega) = i\frac{1}{2}(\Sigma_I(\omega + i\eta) - \Sigma_I(\omega - i\eta)), \quad (8.5)$$

mediante

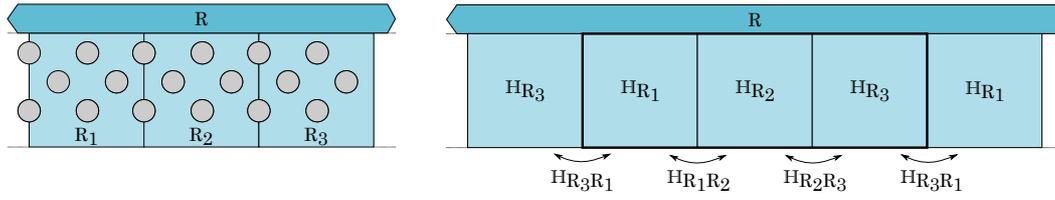
$$T_{\mathbf{k}}(\omega) = 4\text{Tr}[\Gamma_L(\omega)\mathbb{G}_C(\omega + i\eta)\Gamma_R(\omega)\mathbb{G}_C(\omega - i\eta)] \quad (8.6a)$$

$$T(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} T_{\mathbf{k}}(\omega). \quad (8.6b)$$

En las siguientes secciones detallaremos los diferentes cálculos necesarios para obtener la función de transmisión. Para concluir esta sección, agregamos algunas observaciones sobre la implementación. La herramienta de posprocesamiento se implementó en FORTRAN 77, como una extensión del pos-procesador discutido en la sección 2.9, utilizado para obtener la matriz densidad de la superficie y los términos átomo-banda a partir de los resultados DFT. Vale la pena enfatizar que el código implementado utiliza la salida del cálculo DFT, es decir, no se recalcula la densidad electrónica como si se realiza en implementaciones del método de funciones de Green de no equilibrio (NEGF) [222, 223]. La función de transmisión resultante es entonces válida solo en el régimen de respuesta lineal. El enfoque es entonces útil para determinar la conductancia a polarización cero, que será nuestro objetivo con los sistemas de óxido de platino.

### 8.1.2. Cálculo de los contactos

El primer paso consiste en un cálculo DFT de cada contacto. Los contactos se modelan con una supercelda que consta de al menos tres celdas unitarias del contacto  $I_i$ , como se muestra en la fig. 8.2. Luego, el Hamiltoniano del contacto se puede separar en tres o más bloques  $\mathbb{H}_{I_i}$  de tamaño  $N_I \times N_I$  con sus interacciones correspondientes con las celdas a cada lado. Se debe usar un único punto  $\mathbf{k}$  en la dirección del transporte electrónico, de manera que la supercelda debe ser lo suficientemente grande para garantizar que el cálculo esté convergido. Luego, usamos un solo punto  $\mathbf{k}$  en la dirección de transporte electrónico, mientras que para el plano normal usamos una malla de puntos  $\mathbf{k}$  que también se utilizará para el cálculo de la región central. De este modo, los puntos  $\mathbf{k}$  utilizados en el cálculo de los contactos son los mismos que se utilizarán en la región central.



**Figura 8.2:** Modelo del contacto para el cálculo de las funciones Green de superficie a partir de los resultados de DFT. Consideramos una supercelda conformada por tres celdas unitarias del contacto de manera de obtener los correspondientes bloques Hamiltonianos.

El Hamiltoniano del sistema mostrado en la fig. 8.2 está dado por

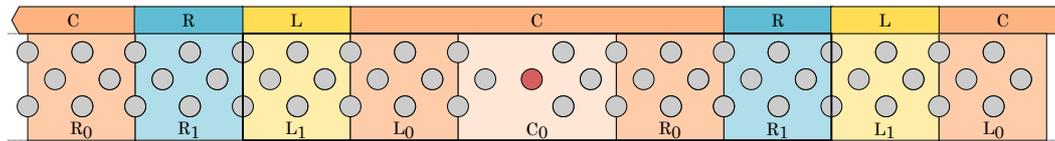
$$\mathbb{H}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{R_1} & \mathbb{H}_{R_1 R_2} & 0 \\ \mathbb{H}_{R_2 R_1} & \mathbb{H}_{R_2} & \mathbb{H}_{R_2 R_3} \\ 0 & \mathbb{H}_{R_3 R_2} & \mathbb{H}_{R_3} \end{pmatrix}. \quad (8.7)$$

Vemos que al incluir tres celdas unitarias, cada celda no solo se desacopla de las repeticiones de sí misma, sino que también podemos considerar por separado el acoplamiento con las celdas de la izquierda y la derecha. Consideremos la celda  $R_2$ , que se acopla con  $R_1$  y  $R_3$  (fig. 8.2). Si considerásemos solo dos celdas, la matriz de acoplamiento incluiría la interacción de los átomos de la celda  $R_2$  con los de la celda  $R_1$  tanto a la izquierda como a la derecha, debido a la condición de periodicidad.

A partir del cálculo DFT obtenemos el Hamiltoniano convergido de la ec. (8.7), separado en los bloques correspondientes. A partir de los bloques Hamiltonianos obtenidos, realizamos el cálculo de las funciones de Green de superficie mediante un procedimiento iterativo, que se describe en el apéndice B.6 [222]. De esta manera, el cálculo de las funciones de Green avanzadas y retardadas de tamaño  $N_I \times N_I$  para cada contacto  $I$  se realiza para cada punto  $\mathbf{k}$  y punto de energía discretizada  $\omega$ . El resultado se guarda para usarlo en el cálculo de conductancia.

### 8.1.3. Cálculo de la región central

La región central se calcula incluyendo al menos una celda unitaria del contacto  $I_1$  a cada lado de la región  $C$ , como se muestra en la fig. 8.3. Dependiendo del sistema, se pueden incluir una o más celdas unitarias del contacto adicionales para garantizar una descripción adecuada de la estructura electrónica del contacto. La inclusión de celdas unitarias del contacto adicionales también mejora el desacople de la celda  $R_1$  ( $L_1$ ) con la copia periódica de  $L_0$  ( $R_0$ ), ubicada a su derecha (izquierda), dado que el código DFT funciona con bases Gaussianas que no están estrictamente localizadas. Este cortocircuito entre los contactos  $L$  y  $R$  puede evidenciarse si la conductancia a través de  $C$  es muy baja, y requiere extender las celdas unitarias de los contactos.



**Figura 8.3:** Modelo de la región central para el cálculo DFT. Consideramos la región central  $C$  y una o más celdas unitarias de los contactos a cada lado.

Luego, el Hamiltoniano del sistema mostrado en la fig. 8.3,

$$\mathbb{H}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{L_1} & \mathbb{H}_{L_1 C} & \mathbb{H}_{L_1 R_1} \\ \mathbb{H}_{C L_1} & \mathbb{H}_C & \mathbb{H}_{C R_1} \\ \mathbb{H}_{R_1 L_1} & \mathbb{H}_{R_1 C} & \mathbb{H}_{R_1} \end{pmatrix} \quad (8.8)$$

se obtiene del cálculo DFT. Usamos los bloques de acoplamiento  $\mathbb{H}_{I_C}$  y las funciones de Green de superficie  $\mathbb{G}_I$  obtenidas del cálculo de los contactos para calcular las autoenergías usando la ec. (8.4). Las autoenergías resultantes y el bloque Hamiltoniano central  $\mathbb{H}_C$  se utilizan luego para calcular la función de Green de la región central con la ec. (8.3), a partir de la cual se calcula la función de transmisión.

## 8.2. Benchmarks

Para comprobar el cálculo de conductancia implementado a partir del código DFT SeqQuest, consideramos algunos *benchmarks* propuestos en la ref. [224]. Se utilizan dos métodos en los cálculos de la ref. [224]. El primero usa funciones de Wannier (WF) construidas a partir de cálculos DFT usando un código de onda plana, mientras que el segundo usa un código de orbitales pseudoatómicos localizados (PAO). Comparamos la función de transmisión calculada con nuestra implementación para el código SeqQuest con los resultados del *benchmark* y otros trabajos. De particular interés es la transmisión evaluada al nivel de Fermi  $E_F$ , que da la conductancia a polarización cero

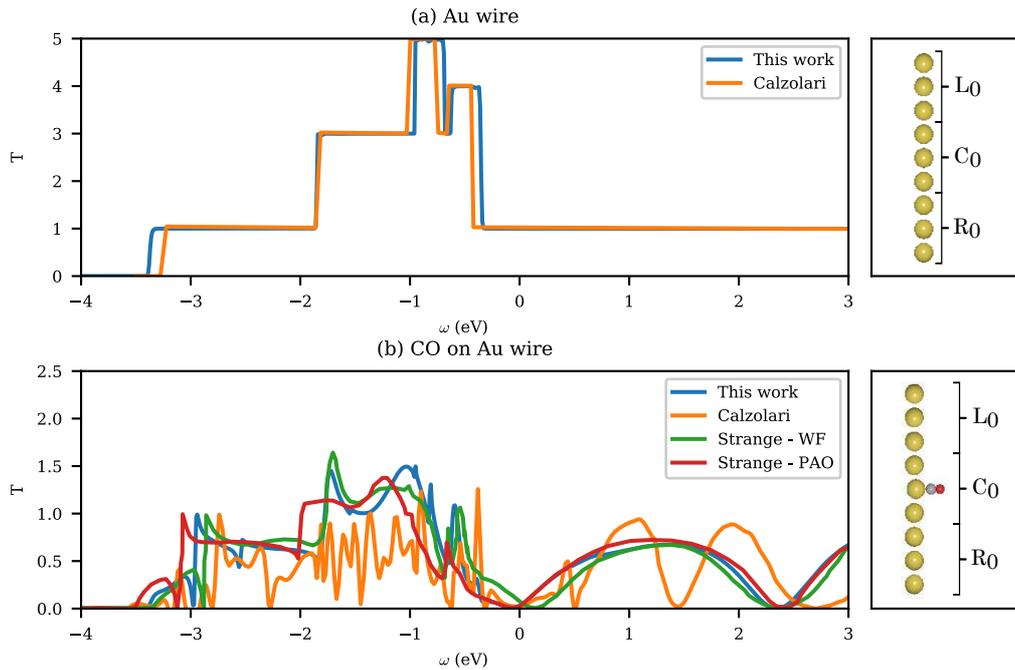
$$G(0) = G_0 T(E_F), \quad (8.9)$$

donde  $G_0 = 2e^2/h$  es el cuanto de conductancia.

### 8.2.1. Alambre de Au

Comenzamos con un sistema simple que consiste en un alambre de átomos de Au. La geometría se muestra en la fig. 8.4(a). Consideramos un alambre de 15 átomos de Au con una distancia entre ellos de 2.9 Å. Como se muestra en la fig. 8.4(a), incluimos tres átomos de Au en cada celda unitaria del contacto. En este caso, la región central  $C_0$  también consiste en una celda unitaria del contacto. Usamos una supercelda con una sección transversal cuadrada de 12 Å de lado y calculamos las funciones de Green de superficie y la conductancia a partir del mismo cálculo DFT. La transmisión resultante, mostrada en la fig. 8.4(a), está de acuerdo con los resultados de la ref. [225], así como la conductancia  $G(0) = 1.00 G_0$ .

Consideremos ahora el cambio en la transmisión debido a la adsorción de una molécula de CO en el alambre de Au [224], como se muestra en la fig. 8.4(b). La distancia Au-C es de 1.96 Å, mientras que la distancia C-O es de 1.15 Å. Las funciones de Green de superficie son las mismas que antes, calculadas para el alambre de Au. Por lo tanto, solo requerimos el resultado DFT para la región central, incluyendo la molécula de CO adsorbida. Como se muestra en la fig. 8.4(b), nuestro resultado para la transmisión concuerda bien con los cálculos de referencia, que muestran algunas variaciones según el método utilizado [224]. Alrededor del nivel de Fermi, nuestro cálculo es notablemente similar a la transmisión obtenida con el método PAO en el trabajo de referencia, que también utiliza un enfoque de combinación lineal de orbitales atómicos. Obtenemos  $G(0) = 0.02 G_0$ , el mismo valor reportado para el método PAO en la ref. [224]. También comparamos la transmisión resultante con la de la ref. [225]. Comparada con nuestro cálculo y los resultados del *benchmark*, la transmisión obtenida en la ref. [225] muestra un comportamiento más ruidoso y dos picos anchos por encima del nivel de Fermi. Estas diferencias fueron relacionadas con el método utilizado para el cálculo del acoplamiento en ese trabajo [224].



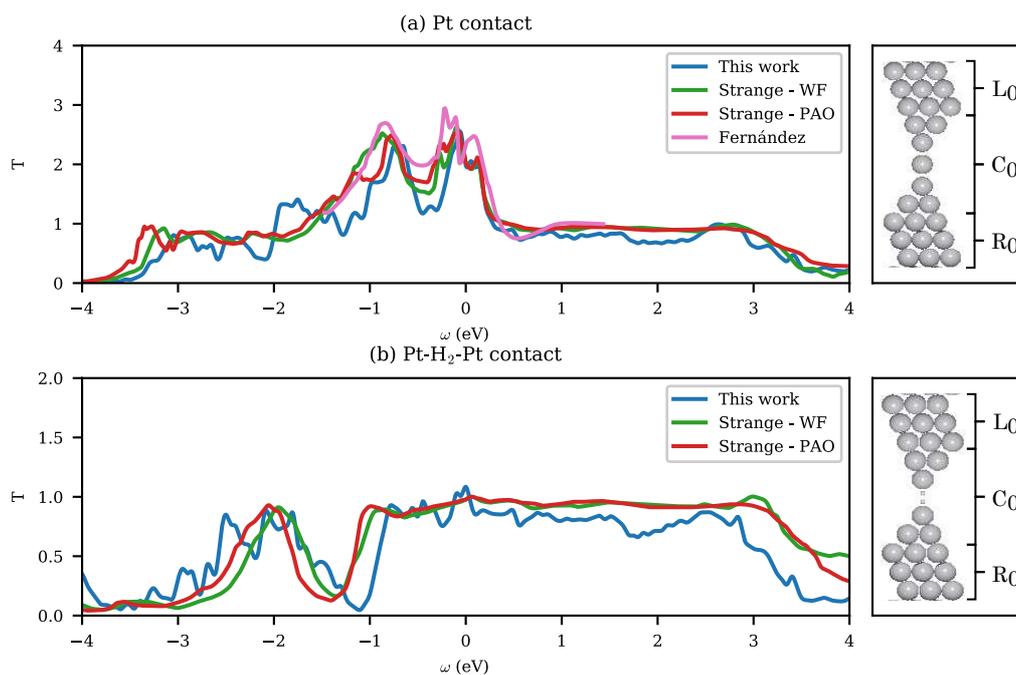
**Figura 8.4:** Benchmarks de (a) un alambre de Au y (b) una molécula de CO adsorbida en un alambre de Au. Los resultados se comparan con los resultados de Calzolari *et al.* [225] y Strange *et al.* [224].

### 8.2.2. Contacto de Pt

Continuamos con el cálculo de un contacto de Pt, también presentado en la ref. [224]. El contacto consiste en un átomo de Pt entre dos puntas de Pt, cada una construida con una pirámide de cuatro átomos unida a un contacto de Pt(111). La geometría del sistema se muestra en la fig. 8.5(a). La región central  $C_0$  consiste en el átomo de contacto más las dos pirámides. Por otro lado, usamos tres capas de Pt para las celdas unitarias del contacto. Usamos la constante de red del cálculo *bulk* relajado (3.96 Å) y una distancia entre las superficies de Pt(111) de los contactos de 14.77 Å. En el plano periódico usamos una malla de  $4 \times 4$  puntos  $\mathbf{k}$ .

La transmisión resultante se muestra en la fig. 8.5(a), comparada con los resultados del *benchmark* de la ref. [224] y un cálculo reportado en la ref. [226]. Observamos una buena concordancia cualitativa y cuantitativa entre los cálculos. Nuestro valor de  $G(0) = 1.98 G_0$  también está en correspondencia con los valores informados para los métodos WF ( $2.0 G_0$ ) y PAO ( $1.9 G_0$ ). Otros resultados [227] también coinciden en un valor de conductancia cercano a  $2 G_0$ .

Finalmente, calculamos una unión molecular, reemplazando el contacto del átomo de Pt con una molécula de  $H_2$ . Consideramos una distancia entre el átomo de Pt en el vértice de la pirámide hasta el átomo de H de 1.7 Å, y una distancia H-H de 1.0 Å. El sistema es similar al contacto de Pt, usamos la misma malla de puntos  $\mathbf{k}$  y las funciones de Green de superficie calculadas para el sistema anterior. Los resultados, que se muestran en la fig. 8.5(b), coinciden en general con los cálculos de referencia. La  $G(0) = 1.08 G_0$  calculada es ligeramente superior a los valores informados de  $0.96 G_0$  y  $1.02 G_0$  para los métodos WF y PAO, respectivamente. En otros estudios [228, 229] también se reportaron valores de  $G(0)$  cercanos a  $1 G_0$  para este sistema.



**Figura 8.5:** Benchmarks de (a) un contacto de Pt y (b) una unión molecular Pt-H<sub>2</sub>-Pt. Los resultados se comparan con los resultados de Strange *et al.* [224] y Fernández-Rossier *et al.* [226].

### 8.3. Conductancia a través de capas de óxido de Pt

El platino y otros metales nobles se utilizan ampliamente como catalizadores para varias aplicaciones, muchas de las cuales exponen al Pt a entornos altamente oxidantes. Un ejemplo importante es su uso en celdas de combustible de hidrógeno [230]. Una celda de combustible de hidrógeno es básicamente un dispositivo electroquímico que permite la conversión de hidrógeno y oxígeno en agua sin combustión para producir electricidad. El H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> molecular es respectivamente oxidado y reducido en electrodos separados, en el ánodo y el cátodo. En las celdas de membrana de intercambio de protones (PEM), los iones de H<sup>+</sup> difunden luego a través de una membrana y se combinan con los iones de O<sup>-2</sup> en el cátodo, mientras que los electrones de las reacciones redox fluyen a través de un circuito externo, estableciendo una corriente eléctrica. Típicamente, el Pt se utiliza como catalizador en estas celdas. En las condiciones de operación, el cátodo de Pt sufre varios procesos de degradación, como disolución, aglomeración o crecimiento de las nanopartículas utilizadas y oxidación [230]. Esta degradación del catalizador es uno de los factores que limita la vida útil de la celda de combustible. En esta sección nos interesa evaluar el cambio en la conductancia de una superficie de Pt cuando crecen capas de óxido de Pt sobre ella.

#### 8.3.1. Geometría

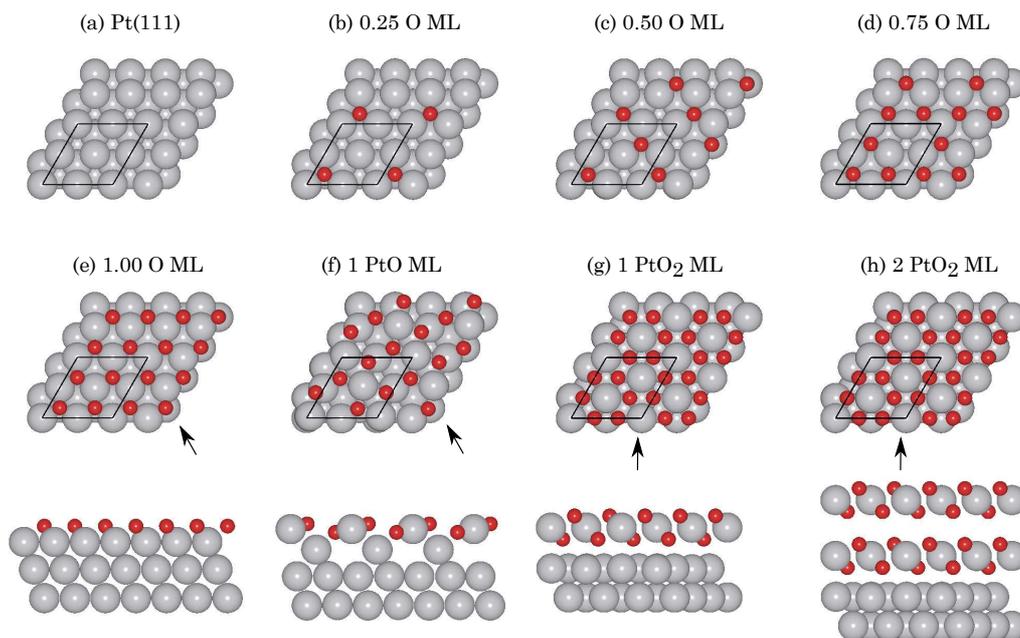
Estudiaremos el crecimiento de óxido en una superficie de Pt(111), que es la superficie más común que queda expuesta en nanopartículas de Pt [231]. Las elevadas presiones de O<sub>2</sub> requeridas para oxidar al Pt hacen que los estudios *in situ* para determinar el proceso preciso de crecimiento de las capas de óxido en Pt sean desafiantes [231]. En base a estudios previos experimentales [231] y teóricos [231–234], para nuestros cálculos usamos las estructuras presentadas en la fig. 8.6.

Comenzamos con una supercelda de 2 × 2 de Pt(111) para la superficie limpia de Pt (fig. 8.6(a)), usando la constante de red del Pt obtenida en la sección 8.2.2, 3.96 Å. Modelamos los primeros pasos del crecimiento del óxido con 0.25, 0.50, 0.75 y 1 monocapas (ML) de átomos de O adsorbidos en la

superficie [232] (figs. 8.6(b)–(d)). Después de dejar relajar los sistemas, los átomos de O se ubican a una altura de  $\approx 1.26$  Å con respecto a la superficie de Pt(111).

Se ha observado [231, 232] que la estructura de la superficie varía con el aumento de la cobertura de O: mientras que a 0.25 ML los átomos de O se adsorben en sitios *fcc hollow*, hay una transición de O adsorbido a una fase de óxido cuando la cobertura se incrementa a 1 ML (fig. 8.6(f)). El *clustering* de átomos de O o la formación de bandas de óxido han sido propuestos para coberturas intermedias [231, 232]. Con una cobertura de 1 ML, la estructura del óxido PtO se asemeja a la del  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub>. Sin embargo, la estructura está comprimida, con una distancia Pt-Pt dada por el valor del Pt *bulk* en lugar del valor del óxido. Como se observa en la fig. 8.6(f), la estructura tipo  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub> se encuentra encima de los átomos de Pt restantes, a 3.80 Å de la superficie de Pt(111). En nuestros cálculos, la distancia Pt-Pt en esta estructura de óxido fue de 2.81 Å, mientras que la distancia Pt-O fue de 1.95 Å.

Cuando la cobertura de O aumenta aún más, se encuentra que el óxido  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub>(0001) es la fase estable formada sobre Pt(111) [233] (figs. 8.6(g)–(h)). En la celda de Pt(111) de  $2 \times 2$  que estamos usando, una celda de  $2 \times 2$  de  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub>(0001) se puede acomodar aplicando un ligero estiramiento de  $\approx 3\%$  a la red del óxido. La capa de óxido está ubicada a 3.28 Å de la superficie de Pt(111) y la distancia Pt-Pt en el óxido corresponde a 3.24 Å. Consideramos hasta cuatro capas de PtO<sub>2</sub> sobre la superficie de Pt(111) y la distancia entre las capas de óxido resultó de 4.48 Å.

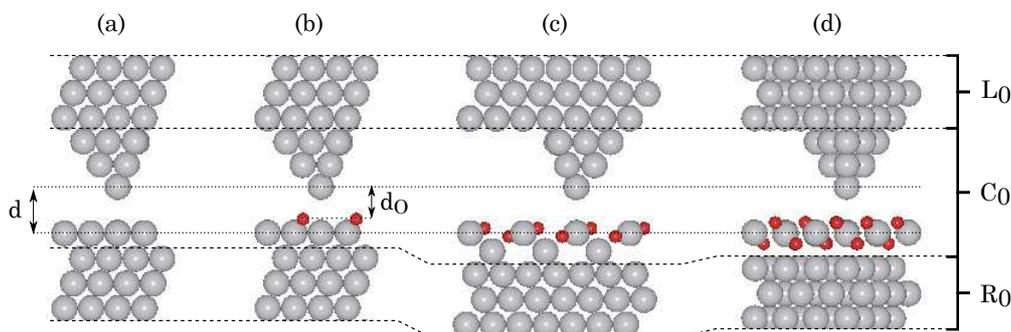


**Figura 8.6:** Estructuras de óxido de Pt crecidas en Pt(111), considerando una supercelda de  $2 \times 2$ . Las estructuras corresponden a (a) Pt(111) limpio, (b)-(e) cobertura creciente de átomos de O adsorbidos, (f) estructura de óxido formada con una cobertura de 1 ML de O, (g)-(h)  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub>. Las flechas en (e)-(h) muestran la dirección de las vistas laterales.

### 8.3.2. Cálculos de conductancia

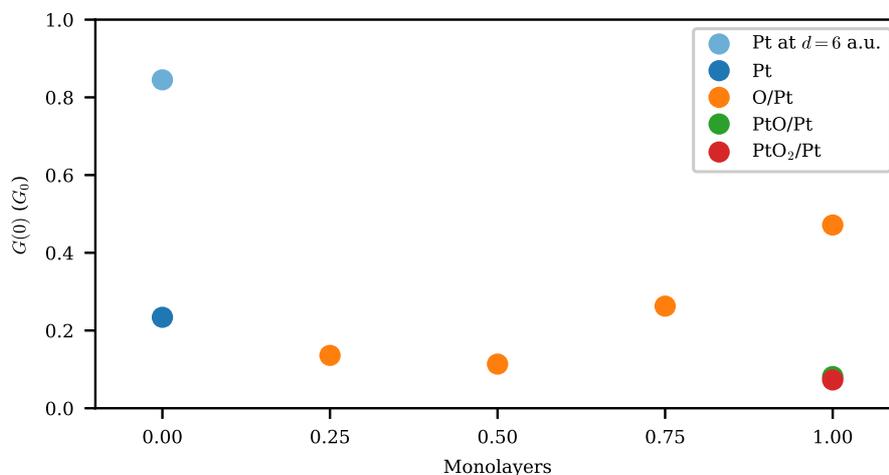
La conductancia se calculó considerando una punta de Pt ubicada a una distancia  $d$  de la capa superior de átomos de Pt en las estructuras presentadas en la fig. 8.6. Para considerar la punta de Pt, extendimos las superceldas de óxido a un tamaño de  $4 \times 4$ . Como en la sección 8.2.2, consideramos una malla de puntos  $\mathbf{k}$  de  $4 \times 4$  para los cálculos de conductancia. En la fig. 8.7 presentamos un esquema de las estructuras punta-superficie para cada caso. Nótese que con el criterio utilizado para medir la

distancia entre la punta y la superficie, los átomos de O superiores están a una distancia vertical  $d_O$  de la punta, más cerca de la punta que la capa superior de Pt (que está a una distancia  $d$ ).



**Figura 8.7:** Geometría utilizada para calcular la conductancia entre una punta de Pt y diferentes estructuras de óxido: (a) Pt(111), (b) 0.25 ML de O, (c) 1 ML de PtO y (d) 1 ML de PtO<sub>2</sub>. La punta está ubicada a una distancia  $d$  por encima de un átomo de Pt de la capa superior de cada estructura. En todos los casos usamos la misma geometría para la punta, la dirección de cada vista lateral está en correspondencia con la fig. 8.6. Los átomos de O de la capa superior están a una distancia vertical  $d_O$  con respecto a la punta de Pt, más cerca de la punta que los átomos de Pt que están debajo (ubicados a una distancia  $d$ ).

En la fig. 8.8 presentamos la conductancia de las diferentes estructuras para coberturas de O de entre cero y una monocapas. Los cálculos se realizan considerando una distancia entre la punta y la superficie de  $d = 8$  u.a.. A modo de comparación, incluimos la conductancia para Pt limpio (0 ML) considerando la punta a una distancia de  $d = 6$  u.a..



**Figura 8.8:** Conductancia correspondiente a una punta a una distancia de  $d = 8$  u.a. de la capa superior de átomos de Pt para las diferentes estructuras en Pt(111). La referencia Pt corresponde a Pt(111) limpio y para este caso también incluimos la conductancia considerando  $d = 6$  u.a. a modo de comparación (ver texto). Presentamos los resultados entre 0.25 y 1 monocapas de O adsorbido (O/Pt). Además, se incluyen los resultados para una ML de PtO y una ML de PtO<sub>2</sub>.

La conductancia de Pt limpio con la punta a  $d = 8$  u.a. resulta  $G(0) = 0.23 G_0$ . La adsorción de 0.25 ML de O reduce la conductancia, dado que la superficie comienza a desarrollar un carácter óxido. Esta tendencia continúa cuando aumentamos la cobertura a 0.50 ML. Cuando aumentamos la cobertura aún más a 0.75 y 1.00 ML, se observa un incremento de la conductancia. Esto se produce por una reducción efectiva de la distancia de la superficie a la punta, dado que la punta está más cerca de la capa de O, lo que permite un *overlap* de la punta con los átomos de O. Por lo tanto, observamos una situación de balance cuando aumentamos la cobertura de O. Por un lado, una mayor cobertura de O aumenta el carácter óxido de la superficie, disminuyendo la conductancia. Por otro lado, la capa de O reduce efectivamente la distancia de la punta a la superficie, con el efecto opuesto de aumentar

la conductancia. Vale la pena comparar la conductancia obtenida cuando consideramos una cobertura de 1 ML de O con la punta a  $d = 8$  u.a. con la obtenida para una superficie de Pt(111) limpio con la punta a  $d = 6$  u.a. (fig. 8.8). Esta última distancia entre la punta y la superficie ( $d = 6$  u.a.) es cercana al valor de  $d_O \approx 5.7$  u.a., correspondiente a la distancia entre la punta y la capa superior de átomos de O cuando  $d = 8$  u.a. (ver fig. 8.7). Como era de esperar, la conductancia es mayor cuando la punta está a 6 u.a. de una superficie limpia de Pt(111) ( $d = 6$  u.a.) que cuando la punta está a  $\approx 6$  u.a. de una superficie con 1 ML de O en Pt(111) (donde nuestra distancia de referencia definida es de  $d = 8$  u.a.).

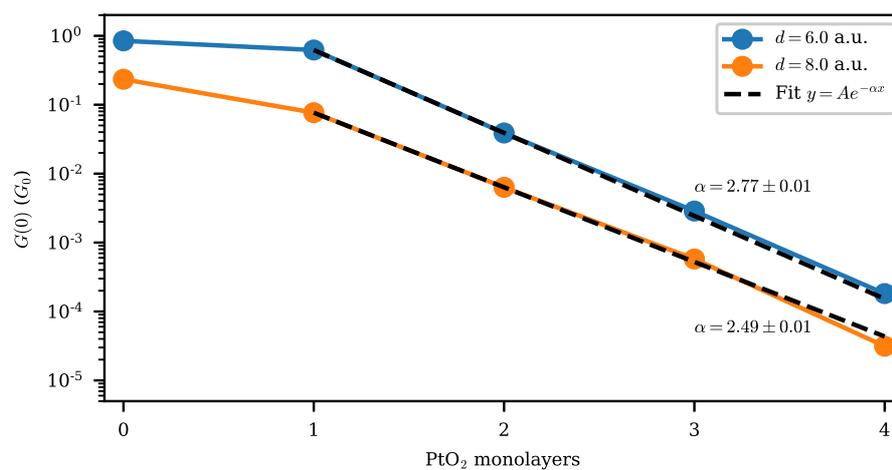
Por encima de 0.50 monocapas de O, la adsorción de O ya no se ve favorecida y, en cambio, la capa de óxido que se muestra en la fig. 8.6(f) comienza a formarse [231, 232]. La conductancia correspondiente a la primera monocapa de este óxido PtO resulta menor que la de una ML de átomos de O adsorbidos en la superficie de Pt (fig. 8.8). Esto puede relacionarse con las estructuras de las diferentes coberturas, mostradas en la fig. 8.7. La distancia de la punta al Pt metálico debajo de la cobertura para una monocapa de óxido PtO es más grande que para 1 ML de átomos de O adsorbidos (figs. 8.7(b)–(c)). Por lo tanto, la conductancia es menor para la estructura de PtO.

Observamos que la conductancia no cambia significativamente cuando se forma la primera capa de PtO<sub>2</sub>, aunque la cobertura correspondería a 2 monocapas de átomos de O. Esto se puede entender una vez más a partir de la correspondiente estructura del óxido, fig. 8.7(d). Con una capa de óxido PtO<sub>2</sub>, la distancia efectiva de la punta a la capa superior de Pt metálico es similar a la correspondiente a una capa de PtO (figs. 8.7(c)–(d)). Luego, se obtienen valores de conductancia similares para ambos tipos de capas de óxido.

Consideramos ahora la dependencia de la conductancia con un número creciente de capas de  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub>, que corresponde a la fase estable del óxido en Pt(111). Los resultados se presentan en la fig. 8.9, considerando distancias entre la superficie y la punta  $d$  iguales a 6 u.a. y 8 u.a.. Dos regiones pueden identificarse en la fig. 8.9. Para coberturas superiores a 1 ML, podemos inferir una dependencia exponencial de la conductancia con el número de monocapas de óxido. En esta región, ajustamos una función exponencial para la conductancia en función de las monocapas de óxido, para cada distancia  $d$ . El coeficiente exponencial resultante fue de  $\alpha = 2.77 \pm 0.01$  para  $d = 6$  u.a. y de  $\alpha = 2.49 \pm 0.01$  para  $d = 8$  u.a., en unidades de 1/ML. Luego, el decaimiento exponencial es similar para ambos casos. La dependencia de la conductancia parece ser diferente en el rango de cero a una monocapas, particularmente cuando  $d = 6$  u.a.. La diferente dependencia de la conductancia entre cero y una monocapas y para más de una ML se puede entender como sigue. Primero, observamos que la punta está en presencia de diferentes estructuras en cada situación: en el caso de cero monocapas, la punta está encima de Pt(111); mientras que con una o más monocapas la punta está encima de un átomo de Pt del óxido (figs. 8.7(a) y 8.7(d)). Además, la primera capa de óxido está a  $\approx 6.2$  u.a. de la superficie de Pt, mientras que la separación entre capas de óxido es de  $\approx 8.4$  u.a., es decir, la primera capa está más cerca de la superficie de Pt que la separación entre capas de óxido subsiguientes (ver fig. 8.6(h)). Estas dos observaciones explican la variación de la dependencia de la conductancia después de la primera monocapa.

## 8.4. Conclusiones del capítulo

Se implementó un código para realizar cálculos de conductancia como posprocesador del código DFT SeqQuest. El código utiliza el Hamiltoniano convergido del cálculo DFT para calcular los espectros de conductancia en la situación cercana al equilibrio (voltaje cero). Para verificar la validez del código implementado, realizamos cálculos *benchmarks* y comparamos nuestros resultados con los datos disponibles. Encontramos una buena concordancia entre nuestros cálculos y trabajos anteriores.



**Figura 8.9:** Conductancia en función del número de monocapas de  $\text{PtO}_2$ , para diferentes distancias  $d$  entre la punta y la superficie. Incluimos el ajuste de una función exponencial entre 1 y 4 monocapas y presentamos los exponentes correspondientes para cada caso.

Finalmente, calculamos la variación de la conductancia entre una punta de Pt y superficies de Pt(111) para coberturas crecientes de óxido, un problema de interés en el desarrollo de celdas de combustible de hidrógeno.



## Capítulo 9

# Conclusiones

*“Y aquí me despido yo  
Que he relatao a mi modo  
Males que conocen todos,  
Pero que naides contó.”*

— José Hernandez - El gaucho Martín Fierro

Analizamos sistemas átomo-superficie en los que la interacción electrónica cobra relevancia. Derivamos e implementamos una solución para el Hamiltoniano de Anderson multiorbital en su forma iónica bajo la aproximación de *U-infinito*, considerando las diversas configuraciones electrónicas de una manera correlacionada. Las magnitudes relevantes se obtuvieron a partir de funciones de Green-Keldysh adecuadas, calculadas mediante el método de ecuaciones de movimiento cerrando el sistema en un segundo orden en los términos átomo-banda. Este enfoque permitió una identificación precisa de las configuraciones y las fluctuaciones entre ellas, que determinan la estructura electrónica de los sistemas estudiados.

Se implementaron herramientas de posprocesamiento adecuadas para obtener datos relevantes de cálculos con la teoría del funcional densidad, necesarios para calcular los parámetros que describen cada sistema. El enfoque utilizado para obtener los parámetros del Hamiltoniano, basado en el modelo de enlace de a pares, permitió calcular el acoplamiento de los orbitales atómicos con las bandas de la superficie sin efectos de supercelda. Además, se implementó y validó con sistemas de referencia un código para calcular conductancia cercana al equilibrio a partir de resultados de teoría del funcional densidad. Luego, se aplicó la herramienta de posprocesamiento para estudiar la variación de la conductancia de una superficie de Pt con un número creciente de capas de óxido de Pt.

Aplicamos el modelo multiorbital desarrollado, que incluye efectos de correlación, para estudiar átomos de Co adsorbidos en diferentes superficies en situaciones de equilibrio y fuera del equilibrio estacionarias. Las densidades espectrales calculadas con este método mostraron diversas estructuras resonantes, relacionadas con las fluctuaciones entre las diferentes configuraciones. Esta marca de efectos de muchos cuerpos es una expresión directa de las configuraciones con mayor probabilidad de ocurrencia.

Analizamos la correlación electrónica multiorbital en un átomo de Co adsorbido en grafeno. La posición de equilibrio del átomo y las ocupaciones orbitales se obtuvieron a partir de cálculos de teoría del funcional densidad, que llevaron a proponer los estados con espín total  $S = 3/2$  y  $S = 1$  como las configuraciones electrónicas más probables del Co. Nuestros resultados en la situación de equilibrio estuvieron de acuerdo con estudios previos, proporcionando más información sobre el sistema de Co sobre grafeno. En la posición de referencia de los niveles de energía, se encontró que el sistema

se encuentra en un régimen de valencia mixta, con una ocupación preferencial de la configuración  $S = 3/2$  con dos huecos en los orbitales con simetría  $E1$  y un hueco en un orbital  $E2$ . Para esta configuración, la resonancia Kondo predicha solo aparece en el caso de grafeno dopado, con una densidad de estados apreciable en el nivel de Fermi. Cuando los niveles de energía son corridos a menores energías, se observó un mayor peso de las configuraciones con  $S = 1$ , en las que dos huecos se ubican preferentemente en el orbital  $E1$ . En esta condición, se suprime la resonancia principal en la densidad espectral de  $E1$ , un efecto previamente atribuido a una variación en el ancho de interacción. Usando nuestro enfoque, encontramos en cambio que el fenómeno es inherente a la característica multiorbital del sistema: dado que los orbitales  $E1$  están completamente ocupados, las fluctuaciones solo pueden ocurrir en los orbitales restantes. El incremento con la temperatura de los diferentes picos en las densidades espectrales se relacionó con el aumento en la probabilidad de ocurrencia de las configuraciones involucradas en las fluctuaciones. El formalismo para situaciones fuera del equilibrio se utilizó para calcular la conductancia diferencial cuando una punta de Pt se encuentra ubicada encima del átomo de Co. Un pico con peso espectral pequeño, introducido por fluctuaciones que involucran configuraciones con baja probabilidad, fue relacionado con estructuras similares a resonancias observadas en los espectros de conductancia medidos.

Analizamos los efectos de correlación en átomos de Co adsorbidos en diferentes sitios de grafeno crecido en Ru(0001). En este sustrato, la lámina de grafeno adquiere una estructura ondulada que presenta diferentes propiedades electrónicas en los diversos sitios de adsorción (cima, valles y bordes). Observamos un acoplamiento ligeramente mayor del orbital  $d_{z^2}$  del Co con los átomos de C debajo del mismo en las posiciones de borde, relacionado con la geometría no plana de la lámina. Teniendo en cuenta las ocupaciones orbitales dadas por los cálculos DFT, realizamos cálculos correlacionados considerando fluctuaciones entre configuraciones con espín total  $S = 3/2$  y  $S = 1$ , y entre  $S = 1$  y  $S = 1/2$ . Para las dos transiciones descritas, calculamos los espectros de conductancia considerando los orbitales  $A1$  y  $E1$  como canales de conductancia. Luego propusimos una modificación a nuestro modelo correlacionado para dar cuenta de la anisotropía de espín sugerida por resultados experimentales en una primera aproximación. Calculamos las temperaturas Kondo dadas por nuestro modelo y las comparamos con resultados experimentales.

Extendimos nuestro modelo de múltiples configuraciones correlacionadas para incorporar un orbital adicional tratado en una aproximación de electrones independientes. El modelo se utilizó para calcular los espectros de conductancia de un átomo de Co adsorbido en Cu(111) y en Cu(100) a partir de primeros principios, considerando los orbitales  $d$  del Co dentro del modelo correlacionado interactuando con el orbital  $s$  del Co. Solo el orbital  $d_{z^2}$  se acopla con el orbital  $s$  a través de las bandas de la superficie, y ambos canales de conducción producen una interferencia que introduce una anomalía de polarización cero en los espectros de conductancia. La forma de línea Fano producida por la interferencia para el Cu(111) concuerda mejor con los resultados experimentales que la obtenida para la superficie de Cu(100). Para Cu(111), identificamos la influencia del acoplamiento del estado superficial, que introduce un pico similar a una resonancia en los espectros. Mostramos la importancia de una descripción adecuada de estos estados en el cálculo de los anchos de Anderson: despreciar su contribución cambia la forma de la anomalía de polarización cero de una estructura en forma de depresión a una estructura en forma de pico. Se obtuvo una buena descripción de la dependencia de la conductancia con la distancia átomo-punta. Los resultados para la superficie de Cu(111) concuerdan mejor con resultados previos y datos experimentales. En el caso de Cu(100), la inclusión de canales de conducción adicionales y de efectos de la relajación geométrica inducida por la punta pueden ser necesarias para una descripción más precisa del sistema.

Los procesos dinámicos de transferencia de carga durante colisiones de proyectiles de  $H^+$  con diferentes superficies fueron analizados empleando un formalismo de perturbaciones de segundo orden.

---

El modelo incluye efectos de correlación electrónica en el estado localizado del proyectil y da la posibilidad de tener en cuenta los tres estados de carga del átomo de hidrógeno. Calculamos las fracciones de iones finales de proyectiles de  $H^+$  dispersados por Cu(111), una monocapa de  $C_{60}$  en Cu(111) ( $C_{60}$ -ML) y una tricapa de  $C_{60}$  sobre Cu(111) ( $C_{60}$ -TL). En nuestro análisis, exploramos la dependencia de las fracciones de iones con la energía incidente del ion, entre 2 keV y 8 keV, y el ángulo con respecto a la superficie para dos configuraciones geométricas de ángulos de incidencia/salida: especular ( $67.5^\circ/67.5^\circ$ ) y salida normal ( $45^\circ/90^\circ$ ). Los resultados fueron comparados con mediciones experimentales y con resultados obtenidos previamente utilizando una superficie de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), teniendo en cuenta las estructuras de bandas de las superficies y los acoplamientos átomo-banda con el orbital del proyectil. Para el sistema de Cu, el nivel de afinidad del proyectil, ensanchado por la incerteza relacionada con la velocidad, queda en resonancia con el estado superficial dentro del  $L$ -gap de Cu(111), que se acopla fuertemente con el orbital  $1s$  del proyectil de H en el punto  $\Gamma$  del espacio recíproco. Esto favorece la captura de un segundo electrón, lo que conduce a la mayor fracción de iones negativos observada experimentalmente. Además, se encontró que la región de transferencia de carga efectiva se extiende hasta distancias muy pequeñas entre el ion y la superficie. Ambas observaciones llevan a la conclusión de que la trayectoria incidente y la componente paralela de la velocidad juegan un papel importante en el proceso de intercambio de carga. Este hecho explica la mejor concordancia entre los resultados experimentales y teóricos encontrados para la condición especular, cuando el ángulo de incidencia es más cercano a la trayectoria normal asumida en el cálculo. Las superficies carbonáceas analizadas no muestran una dependencia importante con los ángulos de incidencia/salida, lo que está relacionado con la estructura de bandas prácticamente plana de las superficies de  $C_{60}$  y la débil dependencia en  $k_{\parallel}$  de los acoplamientos relevantes del HOPG. La región de intercambio de carga efectivo para estos sistemas también sugiere que las fracciones de iones se definen durante la trayectoria de salida. Se obtuvo una buena concordancia entre la teoría y el experimento para el sistema  $C_{60}$ -TL, así como para el sistema  $C_{60}$ -ML en la configuración de salida normal. Esto está de acuerdo con la hipótesis de un estado de carga final del proyectil definido en la trayectoria de salida, dada la suposición de colisión normal hecha en nuestro modelo teórico. Las diferencias entre los resultados teóricos y experimentales se observan principalmente a energías incidentes del proyectil más bajas, donde algunos supuestos teóricos como la selección de un solo átomo dispersor se vuelven más relevantes. La menor fracción de iones negativos observada para la superficie de HOPG se relacionó con el acceso del nivel de afinidad a la banda de valencia  $\pi$  en el punto  $K$ , donde el acoplamiento con el orbital  $1s$  del H es mínimo. Propusimos algunas mejoras al modelo teórico que pueden conducir a una mejor descripción de los resultados experimentales, tales como incluir diferentes centros dispersores e implementar una trayectoria no perpendicular en el cálculo.



# Apéndice A

## Acrónimos, unidades y notación

### A.1. Acrónimos

<b>DFT</b>	Density functional theory - Teoría del funcional densidad
<b>DOS</b>	Density of states - Densidad de estados
<b>EOM</b>	Equations of motion - Ecuaciones de movimiento
<b>ED</b>	Exact diagonalization - Diagonalización exacta
<b>FBZ</b>	First Brillouin zone - Primera zona de Brillouin
<b>FT</b>	Fourier transform - Transformada de Fourier
<b>GGA</b>	Generalized gradient approximation - Aproximación de gradiente generalizado
<b>HOMO</b>	Highest occupied molecular orbital - Orbital molecular más alto ocupado
<b>HOPG</b>	Highly oriented pyrolytic graphite - Grafito pirolítico altamente orientado
<b>LHS</b>	Left hand side - Lado izquierdo
<b>LCAO</b>	Linear combination of atomic orbitals - Combinación lineal de orbitales atómicos
<b>LDA</b>	Local density approximation - Aproximación de densidad local
<b>LDOS</b>	Local density of states - Densidad local de estados
<b>LEIS</b>	Low energy ion scattering - Dispersión de iones de baja energía
<b>LUMO</b>	Lowest unoccupied molecular orbital - Orbital molecular desocupado más bajo
<b>ML</b>	Monolayer - Monocapa
<b>NCA</b>	Non-crossing approximation - Aproximación sin cruce
<b>NEGF</b>	Non-equilibrium Green function - Función de Green de no equilibrio
<b>NEF</b>	Non-equivalent fluctuations - Fluctuaciones no equivalentes
<b>NRG</b>	Numerical renormalization group - Grupo de renormalización numérica
<b>OCA</b>	One-crossing approximation - Aproximación de un cruce
<b>PAO</b>	Pseudoatomic orbitals - Orbitales pseudoatómicos
<b>PEM</b>	Proton exchange membrane - Membrana de intercambio de protones
<b>PDOS</b>	Partial density of states - Densidad de estados parcial
<b>QMC</b>	Quantum Monte Carlo - Monte Carlo cuántico
<b>RHS</b>	Right hand side - Lado derecho
<b>SI</b>	International system of units - Sistema internacional de unidades
<b>STM</b>	Scanning tunneling microscopy - Microscopía de efecto túnel
<b>STS</b>	Scanning tunneling spectroscopy - Espectroscopia de efecto túnel
<b>TL</b>	Trilayer - Tricapa
<b>TOF</b>	Time of flight - Tiempo de vuelo
<b>WF</b>	Wannier function - Función de Wannier

<b>XAS</b>	X-ray absorption spectroscopy - Espectroscopia de absorción de rayos X
<b>XMCD</b>	X-ray magnetic circular dichroism - Dicroísmo circular magnético de rayos X
<b>ZBA</b>	Zero-bias anomaly - Anomalía de polarización cero

## A.2. Unidades

Las ecuaciones en el texto se expresan en unidades atómicas (u.a.) en la convención de Hatree, a menos que se indique lo contrario. En este sistema, la masa del electrón,  $m$ , la carga elemental,  $e$ , la constante de Planck reducida  $\hbar$  y la constante de Coulomb,  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ , están definidas como 1. Algunas unidades de este sistema y su equivalente en el sistema internacional de unidades (SI) se muestran en la tabla A.1 [149]. Dado que es una convención de uso común, las distancias también se expresan en Angstroms (Å) y las energías en electronvoltios (eV).

Magnitud	Símbolo	Valor en el SI u otro
Masa del electrón	$m$	$9.109382 \cdot 10^{-31}$ kg = 510.99 keV
Carga elemental	$e$	$1.6021765 \cdot 10^{-19}$ C
Constante de Planck reducida	$\hbar$	$1.0545716 \cdot 10^{-34}$ J.s
Constante de Coulomb	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	$8.987551 \cdot 10^9 \frac{\text{N.m}^2}{\text{C}^2}$
Radio de Bohr	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e^2}$	$5.2918 \cdot 10^{-11}$ m = 0.52918 Å
Velocidad	$v_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$	$2.1876913 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
Energía	$E_0 = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}$	$4.359744 \cdot 10^{-18}$ J = 27.212 eV
Tiempo	$\tau_0 = \frac{\hbar^3}{me^4}$	$2.4189 \cdot 10^{-17}$ s

**Tabla A.1:** Magnitudes iguales a 1 en u.a. y su valor en el sistema internacional de unidades.

En unidades atómicas, el Hamiltoniano atómico,

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

se escribe como

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

que es la expresión usada en la sección 2.3.

## A.3. Notación

A continuación presentamos algunas observaciones sobre la notación utilizada en el texto.

- La notación para los diferentes objetos se presenta en la tabla A.2.
- El conjugado de un número complejo  $A$  se denota con  $A^*$ .
- El producto escalar usual de dos vectores se indica con

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_1 B_1 + \dots + A_N B_N \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{A}^2 = \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}. \quad (\text{A.4})$$

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

**Tabla A.2:** Notación utilizada en el texto.

- La notación  $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$  se usa para el producto vectorial.
- El módulo de un vector  $\mathbf{A}$  se indica con la misma letra en fuente normal,

$$A = |\mathbf{A}| = \sqrt{A_1^2 + \dots + A_N^2}. \quad (\text{A.5})$$

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

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (\text{A.6})$$

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}. \quad (\text{A.7})$$



## Apéndice B

# Expresiones matemáticas

En este apéndice incluimos expresiones matemáticas utilizadas en el texto.

### B.1. Transformada de Fourier

Usamos la siguiente convención para la transformada de Fourier (FT) de una función  $h(\tau, t)$ ,

$$\mathcal{F}h(\tau, t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\tau, t) e^{-i\omega(t-\tau)} d\tau = h(\omega). \quad (\text{B.1})$$

Luego, la FT inversa de  $h(\omega)$  viene dada por

$$h(\tau, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} h(\omega) e^{i\omega(t-\tau)} d\omega. \quad (\text{B.2})$$

La relación de la FT de una función  $h(\tau, t)$  con la FT de la misma función afectada por la función de Heaviside  $\theta(t' - t)$  es

$$\mathcal{F}(\theta(t' - t)h(t, t')) = \frac{1}{2}h(\omega) + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{h(\epsilon)}{\omega - \epsilon} d\epsilon, \quad (\text{B.3})$$

que es usada en el capítulo 3 para derivar la ocupación en una situación estacionaria fuera del equilibrio, ec. (3.19a).

La siguiente integral de  $h(\tau, t)$  se puede evaluar en términos de su FT,

$$\int_{t_0}^t h(\tau, t) e^{i\epsilon_{\mathbf{k}}(\tau-t)} d\tau = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} h(\omega) \int_{t_0}^t e^{-i(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})(\tau-t)} d\tau d\omega \quad (\text{B.4})$$

$$= \frac{1}{2\pi} i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{h(\omega)}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + i\eta)} d\omega, \quad (\text{B.5})$$

donde requerimos el infinitesimal  $\eta$  para calcular la integral  $\int_{t_0}^t e^{-i(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})(\tau-t)} d\tau$ . Esta expresión se utiliza para derivar la expresión del término átomo-banda para la situación de estado estacionario fuera del equilibrio, ec. (3.21).

## B.2. Análisis complejo

En el texto hacemos uso de la relación de Sokhotski-Plemelj

$$\frac{1}{\omega - \epsilon \mp i\eta} = \frac{1}{\omega - \epsilon} \pm i\pi\delta(\omega - \epsilon) \quad (\text{B.6a})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{h(\omega)}{\omega - \epsilon \mp i\eta} = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{h(\omega)}{\omega - \epsilon} \pm i\pi h(\epsilon), \quad (\text{B.6b})$$

donde  $\mathcal{P}$  es el valor principal, para evaluar expresiones que involucran una función compleja dada  $h(\omega)$ .

Si  $h(\omega)$  es analítica en el semiplano superior (inferior), podemos utilizar las relaciones de Kramers-Kronig

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\text{Im}h(\omega)}{\omega - \epsilon} = \pm \pi \text{Re}h(\epsilon) \quad (\text{B.7})$$

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\text{Re}h(\omega)}{\omega - \epsilon} = \mp \pi \text{Im}h(\epsilon). \quad (\text{B.8})$$

Luego, para  $h(\omega)$  analítica en el semiplano inferior, como son las funciones de Green avanzadas que usamos mayormente, tenemos las relaciones

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\text{Im}h(\omega)}{\omega - \epsilon + i\eta} = -\pi \text{Re}h(\epsilon) - i\pi \text{Im}h(\epsilon) \quad (\text{B.9})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\text{Re}h(\omega)}{\omega - \epsilon + i\eta} = +\pi \text{Im}h(\epsilon) - i\pi \text{Re}h(\epsilon) \quad (\text{B.10})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{h(\omega)}{\omega - \epsilon + i\eta} = -2\pi i h(\epsilon) \quad (\text{B.11})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{h^*(\omega)}{\omega - \epsilon + i\eta} = 0. \quad (\text{B.12})$$

Estas relaciones son una consecuencia del teorema de los residuos de Cauchy.

## B.3. Representaciones de Schrödinger, de Heisenberg y de interacción

En la representación de Schrödinger, la información del sistema está en su función de onda dependiente del tiempo,  $\psi_S(t)$ , cuya evolución viene dada por la ecuación de Schrödinger:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_S(t) = \hat{H} \psi_S(t). \quad (\text{B.13})$$

La solución formal a esta ecuación es

$$\psi_S(t) = \hat{U}(t, t_0) \psi_S(t_0), \quad (\text{B.14})$$

donde  $\psi_S(t_0)$  es la condición inicial y definimos el operador de evolución temporal,

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i \int_{t_0}^t \hat{H} d\tau}. \quad (\text{B.15})$$

El operador de evolución temporal satisface

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t_0, t). \quad (\text{B.16})$$

En esta representación, los operadores  $\hat{A}_S$  normalmente no dependen explícitamente del tiempo.

La representación de Heisenberg usa  $\hat{U}$  para transformar los operadores, de manera que tengan en cuenta la dependencia del tiempo. En esta representación, la función de onda es

$$\psi_H = \psi_S(t_0) = \hat{U}(t_0, t)\psi_S(t), \quad (\text{B.17})$$

mientras que los operadores están dados por

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{A}_S\hat{U}(t, t_0). \quad (\text{B.18})$$

La evolución temporal de los operadores, equivalente a la ecuación de Schrödinger en esta representación, viene dada por

$$i\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = [\hat{A}_H(t), \hat{H}] + \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_H(t). \quad (\text{B.19})$$

La ec. (B.19) es la ecuación de movimiento de un operador en la representación de Heisenberg. Un operador que no dependa explícitamente del tiempo y commute con el Hamiltoniano resulta una constante de movimiento.

En la representación de interacción, el Hamiltoniano se divide en  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p$ , donde  $\hat{H}_0$  tiene típicamente solución exacta y  $\hat{H}_p$  puede verse como una perturbación a  $\hat{H}_0$ . En esta representación, usamos el operador de evolución dado por  $\hat{H}_0$ ,

$$\hat{U}_0(t, t_0) = e^{-i\int_{t_0}^t \hat{H}_0 d\tau}. \quad (\text{B.20})$$

Entonces, la función de onda en la representación de interacción es

$$\psi_I(t) = \hat{U}_0(t_0, t)\psi_S(t), \quad (\text{B.21})$$

mientras que los operadores son

$$\hat{A}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0)\hat{A}_S\hat{U}_0(t, t_0). \quad (\text{B.22})$$

A  $t = t_0$ , el sistema no interactúa. En esta representación, la función de onda y los operadores evolucionan en el tiempo,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_I(t) = \hat{H}_{pI}(t)\psi_I(t) \quad (\text{B.23a})$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_I(t) = [\hat{A}_I(t), \hat{H}_0]. \quad (\text{B.23b})$$

El operador de evolución de la representación de interacción,

$$\psi_I(t) = \hat{U}_I(t, t_0)\psi_I(t_0), \quad (\text{B.24})$$

verifica

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_I(t, t_0) = \hat{H}_{pI}(t)\hat{U}_I(t, t_0). \quad (\text{B.25})$$

La ventaja de esta representación es que podemos obtener  $\hat{U}_I$  como una expansión en el operador  $\hat{H}_{pI}$ . Integrandolo la ec. (B.23a) y reemplazando iterativamente en la solución obtenemos

$$\begin{aligned}\hat{U}_I(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \dots dt_n \mathcal{T}_C \left( \hat{H}_{pI}(t_1) \dots \hat{H}_{pI}(t_n) \right) \\ &= \mathcal{T}_C \left( e^{-i \int_{t_0}^t \hat{H}_{pI}(\tau) d\tau} \right),\end{aligned}\quad (\text{B.26})$$

donde  $\mathcal{T}_C$  es el operador de ordenamiento temporal, que ordena a los operadores cronológicamente de derecha a izquierda.

Luego, un valor esperado en la representación de Heisenberg puede evaluarse transformándolo a la representación de interacción con

$$\psi_H = \hat{U}_I(t_0, t) \psi_I(t) \quad (\text{B.27a})$$

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}_I(t_0, t) \hat{A}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0). \quad (\text{B.27b})$$

De este modo,

$$\frac{\langle \psi_H | \mathcal{T}_C \left( \hat{A}_H(t) \hat{B}_H(t') \right) | \psi_H \rangle}{\langle \psi_H | \psi_H \rangle} = \frac{\langle \psi_I | \mathcal{T}_C \left( \hat{A}_I(t) \hat{B}_I(t') \hat{U}_I(t_\infty, t_0) \right) | \psi_I \rangle}{\langle \psi_I | \hat{U}_I(t_\infty, t_0) | \psi_I \rangle}, \quad (\text{B.28})$$

donde  $t_\infty \rightarrow \infty$  y los operadores en la representación de interacción son los operadores de Heisenberg del sistema no perturbado, así como el valor esperado. Después de introducir la expansión de la ec. (B.26) en la ec. (B.28), el valor esperado a cualquier orden de perturbación puede calcularse utilizando el teorema de Wick [2].

## B.4. Expresiones de *U-infinito*

Presentamos aquí un resumen de las expresiones para la solución del Hamiltoniano de Anderson multiorbital en su forma iónica bajo la aproximación de *U-infinito*, derivada en el capítulo 3.

El espacio de configuración viene dado por configuraciones con  $N + 1$  y  $N$  partículas y espín total  $S$  y  $s = S - 1/2$ , respectivamente. Las configuraciones con  $N + 1$  y  $N$  partículas se escriben como  $|S, M\rangle_p$  y  $|s, m\rangle_q$ , respectivamente, donde  $p$  y  $q$  identifican a los orbitales ocupados de la capa y  $M$  y  $m$  son las proyecciones de espín total. Definimos  $d(p, q)$  como el orbital activo en la transición  $p$ - $q$ . En nuestras derivaciones asumimos degeneración en las proyecciones de espín  $M$  y  $m$ . El Hamiltoniano (3.3),

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \\ &+ \sum_{m, q} E_{s, q} |s, m\rangle_q \langle s, m|_q + \sum_{M, p} E_{S, p} |S, M\rangle_p \langle S, M|_p \\ &+ \left( \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_M \sum_{p, q} V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |s, M - \sigma\rangle_q \langle S, M|_p + h.c. \right),\end{aligned}\quad (\text{B.29})$$

se escribe en términos de los operadores de proyección, mientras que  $E_{S, p}$  y  $E_{s, q}$  son las energías

totales de las configuraciones correspondientes. Los términos de acoplamiento se pueden escribir como

$$V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq} = \zeta_{pq} \sqrt{\frac{S+2\sigma M}{2S}} V_{\mathbf{k}d(p,q)}, \quad (\text{B.30})$$

donde  $V_{\mathbf{k}d(p,q)}$  es el acoplamiento entre el orbital atómico  $d(p,q)$  y el estado de banda  $\mathbf{k}$  de la superficie y  $\zeta_{pq}$  es  $+1$  ( $-1$ ) si se necesita un número par (impar) de permutaciones para destruir la partícula en el orbital  $d(p,q)$  en la configuración  $|S, M\rangle_p$ , y 0 si  $d(p,q)$  no existe.

En lo que sigue usamos la notación

$$\epsilon_{d(p,q)} = E_{S,p} - E_{s,q} \quad (\text{B.31})$$

$$\Delta\epsilon_{d(p',q')}^{d(p,q)} = \epsilon_{d(p,q)} - \epsilon_{d(p',q')} \quad (\text{B.32})$$

$$\zeta_{pq}^{p'q'} = \zeta_{pq} \zeta_{p'q'}. \quad (\text{B.33})$$

Los siguientes coeficientes se definen a partir de sumas sobre los términos de acoplamiento  $V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq}$ , y dependen del supuesto de degeneración en la proyección de espín:

$$g_1 = 1 \quad (\text{B.34})$$

$$g_S = 1 + \frac{1}{2S} \quad (\text{B.35})$$

$$\gamma_S = 2S + 1. \quad (\text{B.36})$$

Trabajamos en la representación de huecos, donde

$$f_{<}(\epsilon) = 1 - \frac{1}{1 + e^{(\epsilon-\mu)/k_B T}} \quad (\text{B.37})$$

$$f_{>}(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon-\mu)/k_B T}}, \quad (\text{B.38})$$

y por conveniencia introducimos la notación

$$f_0(\epsilon) = 1. \quad (\text{B.39})$$

Además, usamos la notación

$$\langle S \rangle_{p_0 p} \equiv \langle |S, M\rangle_{p_0} \langle S, M|_p \rangle \quad (\text{B.40})$$

$$\langle s \rangle_{q_0 q} \equiv \langle |s, m\rangle_q \langle s, m|_{q_0} \rangle \quad (\text{B.41})$$

$$G_{p_0 q_0}^{pq} \equiv G_{|S, M\rangle_{p_0} \langle s, m|_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M|_p} \quad (\text{B.42})$$

$$F_{p_0 q_0}^{pq} \equiv F_{|S, M\rangle_{p_0} \langle s, m|_{q_0}}^{|s, m\rangle_q \langle S, M|_p}. \quad (\text{B.43})$$

Las soluciones para las situaciones dinámica fuera del equilibrio, estado estacionario fuera del equilibrio y equilibrio son expresadas en términos de matrices con elementos dados por  $(\mathbb{A})_{fila}^{columna}$ .

### B.4.1. Fuera del equilibrio: dinámica

La evolución temporal de las probabilidades de ocupación se calcula a partir de

$$\left\langle \frac{d|S, M\rangle_p \langle S, M|_p}{dt} \right\rangle = +2 \sum_{\mathbf{k}, \sigma, q} \text{Im} \left( V_{\mathbf{k}SM\sigma}^{pq*} \langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma|_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \right) \quad (\text{B.44a})$$

$$\left\langle \frac{d|s, m\rangle_q \langle s, m|_q}{dt} \right\rangle = -2 \sum_{\mathbf{k}, \sigma, p} \text{Im} \left( V_{\mathbf{k}S(m+\sigma)\sigma}^{pq*} \langle |S, m + \sigma\rangle_p \langle s, m|_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \right). \quad (\text{B.44b})$$

Luego, la solución requiere calcular

$$\begin{aligned} \langle |S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma|_q \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle (t) = & \frac{1}{2} \int_{t_0}^t d\tau \sum_{M', p', q'} V_{\mathbf{k}SM'\sigma}^{p'q'}(\tau) e^{i \int_t^\tau \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'} \\ & \times \left( F_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma|_q}^{[s, M' - \sigma]_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(\tau, t) - (2 \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) G_{|S, M\rangle_p \langle s, M - \sigma|_q}^{[s, M' - \sigma]_{q'} \langle S, M' |_{p'}}(\tau, t) \right). \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

Las funciones de Green-Keldysh involucradas en el cálculo de la ec. (B.45) están dadas por la siguiente expresión matricial

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau (\mathbb{W}(\tau, t) - \Sigma(\tau, t)) \bullet \mathbb{G}(\tau, t') = (\mathbb{O}(t, t') + \mathbb{X}(t, t')) \quad (\text{B.46a})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau (\mathbb{W}(\tau, t) - \Sigma^r(\tau, t)) \bullet \mathbb{F}(\tau, t') = \left( \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbb{Q}(\tau, t) \mathbb{G}(\tau, t') + \mathbb{Y}(t, t') \right), \quad (\text{B.46b})$$

con

$$(\mathbb{G})_{p_0 q_0}^{p'' q''}(t, t') = G_{p_0 q_0}^{p'' q''}(t, t') \quad (\text{B.47a})$$

$$(\mathbb{F})_{p_0 q_0}^{p'' q''}(t, t') = F_{p_0 q_0}^{p'' q''}(t, t') \quad (\text{B.47b})$$

$$(\mathbb{W})_{p'' q''}^{pq}(\tau, t) = \delta(\tau - t) \delta_{q, q''} \delta_{p, p''} \left( i \frac{d}{dt} - \epsilon_{d(p, q)}(t) \right) \quad (\text{B.47c})$$

$$(\mathbb{O})_{p_0 q_0}^{pq}(t, t') = \delta(t' - t) \left( \delta_{q, q_0} \langle S \rangle_{p_0 p}(t') + \delta_{p, p_0} \langle s \rangle_{q_0 q}(t') \right) \quad (\text{B.47d})$$

$$\begin{aligned} (\mathbb{Z})_{p'' q''}^{pq}(\tau, t) = & +g_1 \sum_{q' \in p \wedge p''} \delta_{q, q''} \zeta_{p q'}^{p'' q'} \Sigma_{d(p, q') d(p'', q'')}^{>}(\tau, t) e^{-i \int_\tau^t \Delta \epsilon_{d(p, q')}^{d(p, q)} d\tau'} \\ & +g_S \sum_{p' \ni q \wedge q''} \delta_{p, p''} \zeta_{p' q}^{p'' q''} \Sigma_{d(p', q) d(p'', q'')}^{<}(\tau, t) e^{-i \int_\tau^t \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p, q)} d\tau'} \end{aligned} \quad (\text{B.47e})$$

$$\begin{aligned} (\mathbb{Z}^r)_{p'' q''}^{pq}(\tau, t) = & +g_1 \sum_{q' \in p \wedge p''} \delta_{q, q''} \zeta_{p q'}^{p'' q'} \Sigma_{d(p, q') d(p'', q'')}^{>(r)}(\tau, t) e^{-i \int_\tau^t \Delta \epsilon_{d(p, q')}^{d(p, q)} d\tau'} \\ & +g_S \sum_{p' \ni q \wedge q''} \delta_{p, p''} \zeta_{p' q}^{p'' q''} \Sigma_{d(p', q) d(p'', q'')}^{<(r)}(\tau, t) e^{-i \int_\tau^t \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p, q)} d\tau'} \end{aligned} \quad (\text{B.47f})$$

$$\begin{aligned} (\mathbb{Q})_{p'' q''}^{pq}(\tau, t) = & +g_1 \sum_{q' \in p \wedge p''} \delta_{q, q''} \zeta_{p q'}^{p'' q'} \Omega_{d(p, q') d(p'', q'')}^{>}(\tau, t) e^{-i \int_\tau^t \Delta \epsilon_{d(p, q')}^{d(p, q)} d\tau'} \\ & +g_S \sum_{p' \ni q \wedge q''} \delta_{p, p''} \zeta_{p' q}^{p'' q''} \Omega_{d(p', q) d(p'', q'')}^{<}(\tau, t) e^{-i \int_\tau^t \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p, q)} d\tau'} \end{aligned} \quad (\text{B.47g})$$

$$\begin{aligned} (\mathbb{X})_{p_0 q_0}^{pq}(t, t') = & +\delta_{q, q_0} g_1 \sum_{q' \in p} \sum_{p''} \zeta_{p q'}^{p'' q''} e^{i \int_t^{t'} \Delta \epsilon_{d(p, q')}^{d(p, q)} d\tau'} \Xi \left[ \Pi_{d(p, q') d(p'', q'')}^0, \Omega_{d(p, q') d(p'', q'')}^0, F_{p_0 q'}^{p'' q''}, G_{p_0 q'}^{p'' q''} \right] (t, t') \\ & -\delta_{p, p_0} g_S \sum_{p' \ni q} \sum_{p''} \zeta_{p' q}^{p'' q''} e^{i \int_t^{t'} \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p, q)} d\tau'} \Xi \left[ \Pi_{d(p', q) d(p'', q'')}^0, \Omega_{d(p', q) d(p'', q'')}^0, F_{p' q_0}^{p'' q''}, G_{p' q_0}^{p'' q''} \right] (t, t') \end{aligned} \quad (\text{B.47h})$$

$$\begin{aligned}
(\mathbb{Y})_{p_0 q_0}^{p q}(t, t') = & + \delta_{p, q_0} g_1 \sum_{q' \in p} \sum_{p'' , q''} \zeta_{p q'}^{p'' q''} e^{i \int_t^{t'} \Delta \epsilon_{d(p, q')}^{d(p, q')} d\tau'} \Upsilon \left[ \Omega_{d(p, q') d(p', q'')}^0, Z_{d(p q') d(p'' q'')}^0, F_{p_0 q'}^{p'' q''}, G_{p_0 q'}^{p'' q''} \right] (t, t') \\
& - \delta_{p, p_0} g_S \sum_{p' \ni q} \sum_{p'' , q''} \zeta_{p' q}^{p'' q''} e^{i \int_t^{t'} \Delta \epsilon_{d(p', q)}^{d(p', q)} d\tau'} \Upsilon \left[ \Omega_{d(p', q) d(p'', q'')}^0, Z_{d(p', q) d(p'', q'')}^0, F_{p_0 q'}^{p'' q''}, G_{p_0 q'}^{p'' q''} \right] (t, t').
\end{aligned} \tag{B.47i}$$

En estas expresiones, las autoenergías están dadas por

$$\Sigma_{d_i d_j}^{[0/ < / >]}(\tau, t) = i\theta(\tau - t) \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k} d_i}^*(t) V_{\mathbf{k} d_j}(\tau) f_{[0/ < / >]}(\epsilon_{\mathbf{k}}) e^{-i \int_{\tau}^t \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'} \tag{B.48a}$$

$$\Sigma_{d_i d_j}^{[0/ < / >](r)}(\tau, t) = \left( \Sigma_{d_j d_i}^{[0/ < / >]}(t, \tau) \right)^*. \tag{B.48b}$$

Las contribuciones de los términos átomo-banda son

$$\Xi [\Pi, \Omega, F, G](t, t') = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(t' - t) \theta(t' - \tau) (\Pi(\tau, t) F(\tau, t') - \Omega(\tau, t) G(\tau, t')) \tag{B.49a}$$

$$\Upsilon [\Omega, Z, F, G](t, t') = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(t' - t_0) \theta(t' - \tau) (\Omega(\tau, t) F(\tau, t') - Z(\tau, t) G(\tau, t')), \tag{B.49b}$$

y

$$\Pi_{d_i d_j}^{[0/ < / >]}(\tau, t) = i \sum_{\mathbf{k}} f_{[0/ < / >]}(\epsilon_{\mathbf{k}}) V_{\mathbf{k} d_i}^*(t) V_{\mathbf{k} d_j}(\tau) e^{-i \int_{\tau}^t \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'} \tag{B.50a}$$

$$\Omega_{d_i d_j}^{[0/ < / >]}(\tau, t) = i \sum_{\mathbf{k}} (2f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}) - 1) f_{[0/ < / >]}(\epsilon_{\mathbf{k}}) V_{\mathbf{k} d_i}^*(t) V_{\mathbf{k} d_j}(\tau) e^{-i \int_{\tau}^t \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'} \tag{B.50b}$$

$$Z_{d_i d_j}^0(\tau, t) = i \sum_{\mathbf{k}} (2f_{<}(\epsilon_{\mathbf{k}}) - 1)^2 V_{\mathbf{k} d_i}^*(t) V_{\mathbf{k} d_j}(\tau) e^{-i \int_{\tau}^t \epsilon_{\mathbf{k}} d\tau'}. \tag{B.50c}$$

### B.4.2. Fuera del equilibrio: estado estacionario

En la situación estacionaria fuera del equilibrio, las probabilidades de ocupación están dadas por

$$\langle |S, M\rangle_p \langle S, M|_p \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im} \left( F_{|S, M\rangle_p \langle S, M-\sigma|_q}^{[s, M-\sigma]_q \langle S, M|_p}(\omega) + 2G_{|S, M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{[s, M-\sigma]_q \langle S, M|_p}(\omega) \right) \tag{B.51a}$$

$$\langle |s, M-\sigma\rangle_q \langle s, M-\sigma|_q \rangle = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im} \left( F_{|S, M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{[s, M-\sigma]_q \langle S, M|_p}(\omega) - 2G_{|S, M\rangle_p \langle s, M-\sigma|_q}^{[s, M-\sigma]_q \langle S, M|_p}(\omega) \right). \tag{B.51b}$$

Típicamente nos interesa calcular la corriente de un contacto  $\nu$  al otro (ver sección 3.2.3). La expresión para la corriente está dada por

$$\begin{aligned}
I_{\nu} = & \frac{2e}{\hbar} \frac{1}{4\pi} \gamma_S \sum_{p, q} \sum_{p', q'} \zeta_{p q}^{p' q'} \\
& \times \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left( \Lambda_{\nu d(p', q') d(p, q)}^0(\omega) \text{Re} F_{p q}^{p' q'}(\omega) + \Gamma_{\nu d(p', q') d(p, q)}^0(\omega) \left( \text{Im} F_{p q}^{p' q'}(\omega) - 2(2f_{\nu <}(\omega) - 1) \text{Im} G_{p q}^{p' q'}(\omega) \right) \right).
\end{aligned} \tag{B.52}$$

Las funciones de Green-Keldysh están dadas por

$$(\mathbb{W} - \Sigma) \cdot \mathbb{G} = (\mathbb{O} + \mathbb{X}) \tag{B.53a}$$

$$(\mathbb{W} - \Sigma^r) \cdot \mathbb{F} = (\mathbb{Q} \cdot \mathbb{G} + \mathbb{Y}), \tag{B.53b}$$

con

$$(\mathbb{G})_{p_0q_0}^{p''q''}(\omega) = G_{p_0q_0}^{p''q''}(\omega) \quad (\text{B.54a})$$

$$(\mathbb{F})_{p_0q_0}^{p''q''}(\omega) = F_{p_0q_0}^{p''q''}(\omega) \quad (\text{B.54b})$$

$$(\mathbb{W})_{p''q''}^{pq}(\omega) = \delta_{q,q''} \delta_{p,p''} (\omega - \epsilon_{d(p,q)} - i\eta) \quad (\text{B.54c})$$

$$(\mathbb{O})_{p_0q_0}^{pq} = \delta_{q,q_0} \langle S \rangle_{p_0p} + \delta_{p,p_0} \langle s \rangle_{qq_0} \quad (\text{B.54d})$$

$$(\mathbb{S})_{p''q''}^{pq}(\omega) = +g_1 \sum_{\nu} \sum_{q' \in p \wedge p''} \delta_{q,q''} \zeta_{p'q'}^{p''q''} \Sigma_{\nu d(p,q')d(p'',q')}^{>} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q')}) \quad (\text{B.54e})$$

$$+ g_S \sum_{\nu} \sum_{p' \ni q \wedge q''} \delta_{p,p''} \zeta_{p'q}^{p''q''} \Sigma_{\nu d(p',q)d(p'',q'')}^{<} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)})$$

$$(\mathbb{S}^r)_{p''q''}^{pq}(\omega) = +g_1 \sum_{\nu} \sum_{q' \in p \wedge p''} \delta_{q,q''} \zeta_{p'q'}^{p''q''} \Sigma_{\nu d(p,q')d(p'',q')}^{>(r)} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q')}) \quad (\text{B.54f})$$

$$+ g_S \sum_{\nu} \sum_{p' \ni q \wedge q''} \delta_{p,p''} \zeta_{p'q}^{p''q''} \Sigma_{\nu d(p',q)d(p'',q'')}^{<(r)} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)})$$

$$(\mathbb{Q})_{p''q''}^{pq}(\omega) = +g_1 \sum_{\nu} \sum_{q' \in p \wedge p''} \delta_{q,q''} \zeta_{p'q'}^{p''q''} \Omega_{\nu d(p,q')d(p'',q')}^{>} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q')}) \quad (\text{B.54g})$$

$$+ g_S \sum_{\nu} \sum_{p' \ni q \wedge q''} \delta_{p,p''} \zeta_{p'q}^{p''q''} \Omega_{\nu d(p',q)d(p'',q'')}^{<} (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)})$$

$$(\mathbb{X})_{p_0q_0}^{pq}(\omega) = +\delta_{q,q_0} g_1 \sum_{\nu} \sum_{q' \in p} \sum_{p'',q''} \zeta_{p'q'}^{p''q''} \Xi \left[ \Sigma_{\nu d(p,q')d(p'',q'')}^0, G_{p_0q'}^{p''q''}, F_{p_0q'}^{p''q''} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q')})$$

$$- \delta_{p,p_0} g_S \sum_{\nu} \sum_{p' \ni q} \sum_{p'',q''} \zeta_{p'q}^{p''q''} \Xi \left[ \Sigma_{\nu d(p',q)d(p'',q'')}^0, G_{p'q_0}^{p''q''}, F_{p'q_0}^{p''q''} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q)})$$

(B.54h)

$$(\mathbb{Y})_{p_0q_0}^{pq}(\omega) = +\delta_{q,q_0} g_1 \sum_{\nu} \sum_{q' \in p} \sum_{p'',q''} \zeta_{p'q'}^{p''q''} \Upsilon \left[ \Sigma_{\nu d(p,q')d(p'',q'')}^0, G_{p_0q'}^{p''q''}, F_{p_0q'}^{p''q''} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q')})$$

$$- \delta_{p,p_0} g_S \sum_{\nu} \sum_{p' \ni q} \sum_{p'',q''} \zeta_{p'q}^{p''q''} \Upsilon \left[ \Sigma_{\nu d(p',q)d(p'',q'')}^0, G_{p'q_0}^{p''q''}, F_{p'q_0}^{p''q''} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p',q')}).$$

(B.54i)

Las autoenergías están dadas por

$$\Sigma_{\nu d_i d_j}^{[0/</>]}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f_{\nu[0/</>]}(\epsilon) \frac{\Gamma_{\nu d_i d_j}^0(\epsilon)}{\omega - \epsilon - i\eta} = \Lambda_{\nu d_i d_j}^{[0/</>]} + i\Gamma_{\nu d_i d_j}^{[0/</>]} \quad (\text{B.55a})$$

$$\Sigma_{\nu d_i d_j}^{[0/</>]}(r)(\omega) = \left( \Sigma_{\nu d_i d_j}^{[0/</>]}(\omega) \right)^* \quad (\text{B.55b})$$

$$\Gamma_{\nu d_i d_j}^{[0/</>]}(\epsilon) = \pi \sum_{\mathbf{k}} f_{\nu[0/</>]} V_{\nu \mathbf{k} d_i}^* V_{\nu \mathbf{k} d_j} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}), \quad (\text{B.55c})$$

mientras que

$$\Omega_{\nu d_i d_j}^{[0/</>]}(\omega) = 2i(2f_{\nu<}(\omega) - 1) \Gamma_{\nu d_i d_j}^{[0/</>]}(\omega). \quad (\text{B.56})$$

Las contribuciones átomo-banda están dadas por

$$\Xi = \Xi^A + i\Xi^B \quad (\text{B.57a})$$

$$\Upsilon = 2i(2f_{\nu<}(\omega) - 1) (\text{Im}\Xi^A + i\text{Im}\Xi^B), \quad (\text{B.57b})$$

con

$$\begin{aligned} \Xi^A [\Sigma_\nu^0, G, F] (\tilde{\omega}) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{f_{\nu <}(\omega')}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} (\text{Im} (\Sigma_\nu^0(\omega')G(\omega')) - \Sigma_\nu^0(\tilde{\omega})\text{Im}G(\omega')) \\ &\quad - \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} \Gamma_\nu^0(\omega') \text{Re}F(\omega') \\ &\quad - \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} (\Sigma_\nu^0(\tilde{\omega}) - \Lambda_\nu^0(\omega')) (\text{Im}F(\omega') - 2(2f_{\nu <}(\omega') - 1) \text{Im}G(\omega')) \end{aligned} \quad (\text{B.58a})$$

$$\begin{aligned} \Xi^B [\Sigma_\nu^0, G, F] (\tilde{\omega}) &= -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} (\Lambda_\nu^0(\omega') - \Sigma_\nu^0(\tilde{\omega})) \text{Re}F(\omega') \\ &\quad - \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} \Gamma_\nu^0(\omega') (\text{Im}F(\omega') - 2(2f_{\nu <}(\omega') - 1) \text{Im}G(\omega')). \end{aligned} \quad (\text{B.58b})$$

### B.4.3. Equilibrio

Las probabilidades de ocupación están dadas por

$$\langle |S, M\rangle_p \langle S, M|_p \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{<}(\omega) \text{Im}G_{|S, M\rangle_p \langle S, M-\sigma|_q}^{|s, M-\sigma\rangle_q \langle S, M|_p}(\omega) \quad (\text{B.59a})$$

$$\langle |s, M-\sigma\rangle_q \langle s, M-\sigma|_q \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{>}(\omega) \text{Im}G_{|s, M-\sigma\rangle_q \langle S, M|_p}^{|s, M-\sigma\rangle_q \langle S, M-\sigma|_q}(\omega). \quad (\text{B.59b})$$

Las funciones de Green se encuentran con

$$(\mathbb{W} - \Sigma) \bullet \mathbb{G} = (\mathbb{O} + \mathbb{X}), \quad (\text{B.60})$$

donde,

$$(\mathbb{G})_{p_0 q_0}^{p'' q''} = G_{p_0 q_0}^{p'' q''} \quad (\text{B.61a})$$

$$(\mathbb{W})_{p'' q''}^{pq} = \delta_{q, q''} \delta_{p, p''} (\omega - \epsilon_{d(p, q)} - i\eta) \quad (\text{B.61b})$$

$$(\mathbb{O})_{p_0 q_0}^{pq} = \delta_{q, q_0} \langle S \rangle_{p_0 p} + \delta_{p, p_0} \langle s \rangle_{q q_0} \quad (\text{B.61c})$$

$$(\Sigma)_{p'' q''}^{pq} = +g_1 \sum_{q' \in p \wedge p''} \delta_{q, q''} \zeta_{p q'}^{p'' q'} \Sigma_{d(p, q') d(p'', q')}^{>}(\omega - \Delta \epsilon_{d(p, q')}) \quad (\text{B.61d})$$

$$+g_S \sum_{p' \ni q \wedge q''} \delta_{p, p''} \zeta_{p' q}^{p'' q''} \Sigma_{d(p', q) d(p'', q'')}^{<}(\omega - \Delta \epsilon_{d(p', q)})$$

$$(\mathbb{X})_{p_0 q_0}^{pq} = +\delta_{q, q_0} g_1 \sum_{q' \in p, p'', q''} \zeta_{p q'}^{p'' q''} \Xi \left[ \Sigma_{d(p, q') d(p'', q'')}^0, G_{p_0 q'}^{p'' q''} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p, q')}) \quad (\text{B.61e})$$

$$-\delta_{p, p_0} g_S \sum_{p' \ni q, p'', q''} \zeta_{p' q}^{p'' q''} \Xi \left[ \Sigma_{d(p', q) d(p'', q'')}^0, G_{p' q_0}^{p'' q''} \right] (\omega - \Delta \epsilon_{d(p', q)}).$$

Las autoenergías son

$$\Sigma_{d_i d_j}^{[0/ < / >]}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f_{[0/ < / >]}(\epsilon) \frac{\Gamma_{d_i d_j}^0(\epsilon)}{\omega - \epsilon - i\eta} = \Lambda_{d_i d_j}^{[0/ < / >]} + i\Gamma_{d_i d_j}^{[0/ < / >]} \quad (\text{B.62a})$$

$$\Gamma_{d_i d_j}^{[0/ < / >]}(\epsilon) = \pi \sum_{\mathbf{k}} f_{[0/ < / >]} V_{\mathbf{k} d_i}^* V_{\mathbf{k} d_j} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (\text{B.62b})$$

Las contribuciones átomo-banda están dadas por

$$\Xi [\Sigma, G] (\tilde{\omega}) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{f_{<}(\omega')}{\tilde{\omega} - \omega' - i\eta} (\text{Im} (\Sigma(\omega')G(\omega')) - \Sigma(\tilde{\omega})\text{Im}G(\omega')). \quad (\text{B.63})$$

## B.5. Aproximación de $U$ -pequeño

Presentamos aquí las expresiones finales para la aproximación de  $U$ -pequeño usada en el capítulo 7, obtenida en la ref. [93]. El Hamiltoniano (ec. (7.7)) está dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p \quad (\text{B.64a})$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} E_{a\sigma} \hat{n}_{a\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left( V_{\mathbf{k}a} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{a\sigma} + h.c. \right) - \frac{U}{2} \sum_{\sigma} \langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \rangle \quad (\text{B.64b})$$

$$\hat{H}_p = \frac{U}{2} \sum_{\sigma} (\hat{n}_{a\sigma} - \langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle) (\hat{n}_{a\bar{\sigma}} - \langle \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \rangle), \quad (\text{B.64c})$$

donde  $E_{a\sigma} = \epsilon_I + U \langle \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \rangle^{HF}$  se calcula con el valor esperado de la ocupación al nivel de Hartree-Fock. Las ecuaciones de movimiento de las funciones de Green-Keldysh

$$G_{a\sigma}(t, t') = i\theta(t' - t) \langle \{ \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t) \} \rangle \quad (\text{B.65a})$$

$$F_{a\sigma}(t, t') = i \langle [ \hat{c}_{a\sigma}^\dagger(t'), \hat{c}_{a\sigma}(t) ] \rangle \quad (\text{B.65b})$$

se obtienen como se describe en la sección 7.2, teniendo en cuenta que en el cálculo de la función  $F$  se utiliza la siguiente condición de contorno, que la relaciona con la función de Green  $G$  [121]

$$F_{a\sigma}^{\mathbf{k}\sigma}(t_0, t') = (2 \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) G_{a\sigma}^{\mathbf{k}\sigma}(t_0, t'). \quad (\text{B.66})$$

Las expresiones resultantes, hasta el segundo orden de perturbación en  $U$  son

$$i \frac{dG_{a\sigma}(t, t')}{dt} = \delta(t' - t) + E_{a\sigma} G_{a\sigma}(t, t') + \int_t^{t'} d\tau \left( \Sigma_{a\sigma}^0(t, \tau) + \Sigma_{a\sigma}^U(t, \tau) \right) G_{a\sigma}(\tau, t') \quad (\text{B.67a})$$

$$i \frac{dF_{a\sigma}(t, t')}{dt} = E_{a\sigma} F_{a\sigma}(t, t') + \int_{t_0}^{t'} d\tau \left( \Sigma_{a\sigma}^{0(r)}(t, \tau) + \Sigma_{a\sigma}^{U(r)}(t, \tau) \right) F_{a\sigma}(\tau, t') \\ + \int_{t_0}^{t'} d\tau \left( \Omega_{a\sigma}^0(t, \tau) + \Omega_{a\sigma}^U(t, \tau) \right) G_{a\sigma}(\tau, t'). \quad (\text{B.67b})$$

Los términos introducidos en estas expresiones son

$$\Sigma_{a\sigma}^0(t, \tau) = +i\theta(\tau - t) \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}a}(t) V_{a\mathbf{k}}(\tau) e^{-i \int_\tau^t dx \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (\text{B.68a})$$

$$\Sigma_{a\sigma}^{0(r)}(t, \tau) = -i\theta(t - \tau) \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}a}(t) V_{a\mathbf{k}}(\tau) e^{-i \int_\tau^t dx \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (\text{B.68b})$$

$$\Omega_{a\sigma}^0(t, \tau) = +i \sum_{\mathbf{k}} (2 \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - 1) V_{\mathbf{k}a}(t) V_{a\mathbf{k}}(\tau) e^{-i \int_\tau^t dx \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (\text{B.68c})$$

$$\Sigma_{a\sigma}^U(t, \tau) = +U^2 \theta(\tau - t) \left( G_{a\bar{\sigma}}^{0<}(t, \tau) G_{a\bar{\sigma}}^{0>}(\tau, t) G_{a\bar{\sigma}}^{0<}(t, \tau) - G_{a\bar{\sigma}}^{0>}(t, \tau) G_{a\bar{\sigma}}^{0<}(\tau, t) G_{a\bar{\sigma}}^{0>}(t, \tau) \right) \quad (\text{B.68d})$$

$$\Sigma_{a\sigma}^{U(r)}(t, \tau) = -U^2 \theta(t - \tau) \left( G_{a\bar{\sigma}}^{0<}(t, \tau) G_{a\bar{\sigma}}^{0>}(t, \tau) G_{a\bar{\sigma}}^{0<}(t, \tau) - G_{a\bar{\sigma}}^{0>}(t, \tau) G_{a\bar{\sigma}}^{0<}(\tau, t) G_{a\bar{\sigma}}^{0>}(t, \tau) \right) \quad (\text{B.68e})$$

$$\Omega_{a\sigma}^U(t, \tau) = +U^2 \left( G_{a\bar{\sigma}}^{0<}(t, \tau) G_{a\bar{\sigma}}^{0>}(\tau, t) G_{a\bar{\sigma}}^{0<}(t, \tau) + G_{a\bar{\sigma}}^{0>}(t, \tau) G_{a\bar{\sigma}}^{0<}(\tau, t) G_{a\bar{\sigma}}^{0>}(t, \tau) \right) \quad (\text{B.68f})$$

con

$$G_{a\sigma}^{0>}(t, \tau) = -i \langle \tilde{c}_{a\sigma}(t) \tilde{c}_{a\sigma}^\dagger(\tau) \rangle \quad (\text{B.69a})$$

$$G_{a\sigma}^{0<}(t, \tau) = +i \langle \tilde{c}_{a\sigma}^\dagger(\tau) \tilde{c}_{a\sigma}(t) \rangle. \quad (\text{B.69b})$$

Los operadores  $\tilde{c}$  corresponden a la representación de Heisenberg del sistema en la aproximación de

Hartree-Fock, y las funciones de Green mayores y menores  $G_{a\sigma}^{0>}$  y  $G_{a\sigma}^{0<}$  se obtienen de la evolución del sistema dada por  $\hat{H}_0$ , en la representación de Hartree-Fock dependiente del tiempo [93]. Estas funciones se pueden expresar en términos de funciones de Green avanzadas  $G$  y funciones de Keldysh  $F$ , definidas como en la ec. (B.65),

$$G_{a\sigma}^{0>}(t, \tau) = \frac{1}{2} \left( F_{a\sigma}^0(t, \tau) + G_{a\sigma}^{0(r)}(t, \tau) - G_{a\sigma}^0(t, \tau) \right) \quad (\text{B.70a})$$

$$G_{a\sigma}^{0<}(t, \tau) = \frac{1}{2} \left( F_{a\sigma}^0(t, \tau) - G_{a\sigma}^{0(r)}(t, \tau) + G_{a\sigma}^0(t, \tau) \right), \quad (\text{B.70b})$$

siendo  $G^{(r)}(t, t') = (G(t', t))^*$  y teniendo en cuenta que los operadores que definen las funciones con superíndice 0 están en la representación de interacción. Finalmente, las probabilidades de ocupación se obtienen de

$$\langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle(t) = \frac{1}{2} (1 - iF_{a\sigma}(t, t)) \quad (\text{B.71a})$$

$$\langle \hat{n}_{a\sigma} \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \rangle(t) = \frac{1}{2} \left( \langle \hat{n}_{a\sigma} \rangle(t) - i \langle \hat{n}_{a\bar{\sigma}} \rangle^{HF}(t) F_{a\sigma}(t, t) - \frac{i}{U} \int_{t_0}^t d\tau \left( \Sigma_{a\sigma}^{U(r)}(t, \tau) F_{a\sigma}(\tau, t) + \Omega_{\sigma}^U(\tau, t) G_{a\sigma}(\tau, t) \right) \right). \quad (\text{B.71b})$$

## B.6. Funciones de Green de superficie

La función Green de superficie utilizada en el cálculo de la conductancia a partir de los datos de teoría del funcional densidad en el capítulo 8 está dada por [222]

$$\mathbb{G}_I(\omega) = \lim_{i \rightarrow \infty} \mathfrak{g}_i^{-1}, \quad (\text{B.72})$$

con la condición inicial

$$\begin{aligned} \mathfrak{g}_0 &= \omega \mathbb{H}_{I_1} & \mathfrak{e}_0 &= \omega \mathbb{H}_{I_1} \\ \mathfrak{a}_0 &= -(\omega \mathbb{I} - \mathbb{H}_{I_1 I_2}) & \mathfrak{\beta}_0 &= -(\omega \mathbb{I} - \mathbb{H}_{I_2 I_1}) \end{aligned} \quad (\text{B.73})$$

y el esquema iterativo

$$\begin{aligned} \mathfrak{a}_i &= \mathfrak{e}_i^{-1} \mathfrak{a}_i & \mathfrak{b}_i &= \mathfrak{e}_i^{-1} \mathfrak{\beta}_i \\ \mathfrak{g}_{i+1} &= \mathfrak{g}_i - \mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_i & \mathfrak{e}_{i+1} &= \mathfrak{e}_i - \mathfrak{\beta}_i \mathfrak{a}_i - \mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_i \\ \mathfrak{a}_{i+1} &= \mathfrak{a}_i \mathfrak{a}_i & \mathfrak{\beta}_{i+1} &= \mathfrak{\beta}_i \mathfrak{b}_i. \end{aligned} \quad (\text{B.74})$$

Los bloques Hamiltonianos se obtienen de la ec. (8.7).



# Bibliografía

- [1] Fulde, P. *Electron Correlations in Molecules, Atoms, and Solids*. Berlin: Springer, 1995. [1](#)
- [2] Cuevas, J. C., Scheer, E. *Molecular electronics*, tomo 1. Singapore: World Scientific Publishing, 2006. [1](#), [15](#), [24](#), [25](#), [190](#)
- [3] Shockley, W. On the surface states associated with a periodic potential. *Phys. Rev.*, **56** (4), 317–323, 1939. [1](#)
- [4] Groß, A. *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*. Berlin: Springer, 2009. [1](#), [128](#), [148](#)
- [5] Kondo, J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Prog. Theor. Phys.*, **32** (1), 37–49, 07 1964. [1](#), [56](#)
- [6] Hewson, A. C. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, 1993. [1](#), [17](#), [18](#), [20](#), [21](#), [56](#), [57](#)
- [7] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57–61, Jul 1982. [2](#)
- [8] Tersoff, J., Hamann, D. R. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1998–2001, Jun 1983. [2](#)
- [9] Binnig, G., Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 615–625, Jul 1987. [2](#)
- [10] Brongersma, H. H., Draxler, M., Ridder, M. D., Bauer, P. Surface composition analysis by low-energy ion scattering. *Surface Science Reports*, **62**, 63–109, 2007. [2](#), [9](#), [10](#)
- [11] Cushman, C. V., Brüner, P., Zakel, J., Major, G. H., Lunt, B. M., Smith, N. J., *et al.* Low energy ion scattering (LEIS). A practical introduction to its theory, instrumentation, and applications. *Anal. Methods*, **8**, 3419–3439, 2016. [2](#), [9](#)
- [12] Crommie, M. F., Lutz, C. P., Eigler, D. M. Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. *Science*, **262** (8), 218–220, 1993. [2](#)
- [13] Li, J., Schneider, W. D., Berndt, R., Delley, B. Kondo scattering observed at a single magnetic impurity. *Phys. Rev. Lett.*, **80** (13), 2893–2896, 1998. [2](#)
- [14] Kouwenhoven, L., Glazman, L. Revival of the Kondo effect. *Physics World*, **14** (1), 33–38, 2001. [2](#), [18](#)
- [15] Anderson, P. W. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, **124**, 41, 1961. [2](#), [7](#), [17](#)
- [16] Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **136**, 864–871, 1964. [2](#), [15](#)

- [17] Kohn, W., Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**, 1133–1138, 1965. [2](#), [15](#), [32](#)
- [18] Wilson, K. G., Kogut, J. The renormalization group and the  $\epsilon$  expansion. *Phys. Rep.*, **12** (2), 75–199, 1974. [2](#), [17](#)
- [19] Bulla, R., Costi, T. A., Pruschke, T. Numerical renormalization group method for quantum impurity systems. *Rev. Mod. Phys.*, **80** (2), 395–450, 2008. [2](#), [17](#)
- [20] Hirsch, J. E., Fye, R. M. Monte carlo method for magnetic impurities in metals. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2521–2524, Jun 1986. [2](#), [17](#)
- [21] Jarrell, M. Hubbard model in infinite dimensions: A quantum monte carlo study. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 168–171, Jul 1992. [2](#), [17](#)
- [22] Rubtsov, A. N., Savkin, V. V., Lichtenstein, A. I. Continuous-time quantum monte carlo method for fermions. *Phys. Rev. B*, **72**, 035122, Jul 2005. [2](#), [17](#)
- [23] Werner, P., Comanac, A., de' Medici, L., Troyer, M., Millis, A. J. Continuous-time solver for quantum impurity models. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 076405, Aug 2006. [2](#), [17](#)
- [24] Caffarel, M., Krauth, W. Exact diagonalization approach to correlated fermions in infinite dimensions: Mott transition and superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, **72** (10), 1545–1548, 1994. [2](#), [17](#)
- [25] Keiter, H., Kimball, J. C. Diagrammatic approach to the Anderson model for dilute alloys. *Journal of Applied Physics*, **42** (4), 1460–1461, 1971. [2](#), [17](#)
- [26] Grewe, N., Keiter, H. Diagrammatic approach to the intermediate-valence compounds. *Phys. Rev. B*, **24**, 4420–4444, Oct 1981. [2](#), [17](#)
- [27] Coleman, P. New approach to the mixed-valence problem. *Phys. Rev. B*, **29** (6), 3035, 1984. [2](#), [17](#)
- [28] Haule, K., Kirchner, S., Kroha, J., Wölfle, P. Anderson impurity model at finite Coulomb interaction U: Generalized noncrossing approximation. *Phys. Rev. B*, **64** (15), 155111, 2001. [2](#), [17](#)
- [29] Kroha, J., Haule, K., Wölfle, P., Kirchner, S. Anderson impurity model at finite Coulomb interaction U: Generalized noncrossing approximation. *Phys. Rev. B*, **64** (15), 1–7, 2001. [2](#), [17](#)
- [30] Jacob, D., Haule, K., Kotliar, G. Kondo Effect and Conductance of Nanocontacts with Magnetic Impurities. *Phys. Rev. Lett.*, **103** (1), 016803, 2009. [2](#), [17](#), [64](#)
- [31] Zubarev, D. N. Double-time Green functions in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, **3** (3), 320, 1960. [2](#), [17](#), [24](#)
- [32] Lacroix, C. Density of states for the Anderson model. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **11**, 2389–2397, 1981. [2](#), [17](#), [19](#)
- [33] Lacroix, C. Density of states for the asymmetric Anderson model. *Journal of Applied Physics*, **53** (3), 2131–2133, 1982. [2](#), [17](#), [19](#)
- [34] Czycholl, G. Equation-of-motion treatment of the N-fold-degenerate Anderson model in the large-N limit. *Phys. Rev. B*, **31** (5), 2867–2880, 1985. [2](#), [17](#)

- [35] Meir, Y., Wingreen, N. S., Lee, P. A. Transport through a Strongly Interacting Electron System: Theory of Periodic Conductance Oscillations. *Phys. Rev. Lett.*, **66** (23), 3048, 1991. [2](#), [17](#)
- [36] Petru, J. Self-consistent treatment of the Anderson model. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **91** (3), 351–356, 1993. [2](#), [17](#)
- [37] Kang, K., Min, B. I. Equation-of-motion treatment of the impurity Anderson model with a finite on-site Coulomb repulsion. *Phys. Rev. B*, **52** (15), 10689–10692, 1995. [2](#), [17](#), [19](#)
- [38] Brar, V. W., Decker, R., Solowan, H. M., Wang, Y., Maserati, L., Chan, K. T., *et al.* Gate-controlled ionization and screening of cobalt adatoms on a graphene surface. *Nature Physics*, **7**, 43, 2011. [2](#), [4](#), [63](#), [79](#), [80](#), [81](#), [82](#)
- [39] Mozara, R., Valentyuk, M., Krivenko, I., Sasioglu, E., Kolorenc, J., Lichtenstein, A. I. Cobalt adatoms on graphene: Effects of anisotropies on the correlated electronic structure. *Phys. Rev. B*, **97**, 085133, 2018. [2](#), [4](#), [32](#), [63](#), [64](#), [68](#), [69](#), [72](#), [132](#)
- [40] Wehling, T. O., Lichtenstein, A. I., Katsnelson, M. I. Transition-metal adatoms on graphene: Influence of local Coulomb interactions on chemical bonding and magnetic moments. *Phys. Rev. B*, **84** (23), 235110, 2011. [2](#), [63](#), [64](#), [82](#)
- [41] Jacob, D., Kotliar, G. Orbital selective and tunable Kondo effect of magnetic adatoms on graphene: Correlated electronic structure calculations. *Phys. Rev. B*, **82**, 085423, 2010. [2](#), [4](#), [32](#), [63](#), [64](#), [67](#), [72](#), [74](#), [78](#), [79](#), [132](#)
- [42] Saffarzadeh, A., Kirzenow, G. Scanning tunneling spectroscopy and Dirac point resonances due to a single Co adatom on gated graphene. *Phys. Rev. B*, **85**, 245429, 2012. [2](#), [4](#), [63](#), [64](#), [79](#)
- [43] Fritz, L., Vojta, M. The physics of Kondo impurities in graphene. *Reports on Progress in Physics*, **76** (3), 2013. [2](#), [3](#)
- [44] Ren, J., Guo, H., Pan, J., Zhang, Y. Y., Wu, X., Luo, H. G., *et al.* Kondo effect of cobalt adatoms on a graphene monolayer controlled by substrate-induced ripples. *Nano Letters*, **14** (7), 4011–4015, 2014. [3](#), [4](#), [85](#), [86](#), [87](#), [88](#), [89](#), [100](#), [103](#), [110](#), [111](#), [112](#), [113](#), [114](#), [115](#), [116](#), [117](#), [120](#), [121](#)
- [45] Donati, F., Gragnaniello, L., Cavallin, A., Natterer, F. D., Dubout, Q., Pivetta, M., *et al.* Tailoring the magnetism of Co atoms on graphene through substrate hybridization. *Phys. Rev. Lett.*, **113** (17), 2014. [3](#), [4](#), [85](#), [87](#), [103](#), [110](#), [112](#), [116](#), [117](#), [119](#)
- [46] Feibelman, P. J. Force and total-energy calculations for a spatially compact adsorbate on an extended, metallic crystal surface. *Phys. Rev. B*, **35** (6), 2626, 1987. [4](#), [25](#)
- [47] Verdozzi, C., Schultz, P. A., Wu, R., Edwards, A. H., Kioussis, N. Layer intermixing during metal/metal oxide adsorption: Ti/sapphire(0001). *Phys. Rev. B*, **66** (12), 125408, 2002. [4](#), [25](#)
- [48] Goldberg, E. C., Flores, F., Monreal, R. C. Stationary and dynamical descriptions of strong correlated systems. *Phys. Rev. B*, **71**, 035112, 2005. [4](#), [17](#), [19](#)
- [49] Romero, M. A., Goldberg, E. C. Local density of states of atoms interacting with finite-bandwidth surfaces: Spin-statistics effects. *Phys. Rev. B*, **74** (19), 195419, 2006. [4](#)
- [50] García, E. A., Romero, M. A., González, C., Goldberg, E. C. Neutralization of Li<sup>+</sup> ions scattered by the Cu (100) and (111) surfaces: A localized picture of the atom-surface interaction. *Surf. Sci.*, **603** (4), 597–605, 2009. [4](#), [152](#)

- [51] Romero, M. A., Gómez-Carrillo, S. C., Bolcatto, P. G., Goldberg, E. C. Spin fluctuation effects on the conductance through a single Pd atom contact. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (21), 215602, 2009. [4](#)
- [52] Romero, M. A., Iglesias-García, A., Goldberg, E. C. Localized description of band structure effects on Li atom interaction with graphene. *Phys. Rev. B*, **83** (12), 125411, 2011. [4](#)
- [53] Iglesias-García, A., García, E. A., Goldberg, E. C. Role of He excited configurations in the neutralization of He<sup>+</sup> ions colliding with a HOPG surface. *Phys. Rev. B*, **87** (7), 075434, 2013. [4](#), [19](#), [33](#)
- [54] Bonetto, F., Gonzalez, C., Goldberg, E. C. Signals of strong electronic correlation in ion scattering processes. *Phys. Rev. B*, **93** (195439), 2016. [4](#)
- [55] Bolcatto, P., Goldberg, E., Passeggi, M. Interaction between atoms and surfaces: A bond-pair description based on an extended Anderson model. *Phys. Rev. B*, **58** (8), 5007–5021, 1998. [4](#), [29](#), [30](#), [33](#), [131](#)
- [56] Vidal, R. A., Bonetto, F., Ferrón, J., Romero, M. A., García, E. A., Goldberg, E. C. Electron capture and loss in the scattering of H<sup>+</sup> from HOPG graphite. *Surf. Sci.*, **605** (1-2), 18–23, 2011. [4](#), [33](#), [153](#), [155](#)
- [57] Meyer, C., Bonetto, F., Vidal, R., García, E. A., Gonzalez, C., Ferrón, J., *et al.* Understanding the high neutralization yields in collisions of keV Li<sup>+</sup> ions with copper surfaces. *Phys. Rev. A*, **86**, 032901, 2012. [4](#), [33](#), [152](#)
- [58] Bonetto, F. J., García, E. A., González, C., Goldberg, E. C. Image Potential State Influence on Charge Exchange in Li<sup>+</sup>–Metal Surface Collisions. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 8359, 2014. [4](#), [33](#), [152](#)
- [59] Iglesias-García, A., Bonetto, F., Vidal, R., Ferrón, J., Goldberg, E. C. Ion neutralization and high-energy electron emission in He<sup>+</sup> scattering by a highly oriented pyrolytic graphite surface. *Phys. Rev. A*, **89**, 042702, 2014. [4](#), [33](#), [152](#)
- [60] Iglesias-García, A., García, E. A., Goldberg, E. C. Importance of considering helium excited states in He<sup>+</sup> scattering by an aluminum surface. *Phys. Rev. B*, **90**, 195416, 2014. [4](#), [33](#)
- [61] Bonetto, F. J., Romero, M. A., Iglesias-García, A., Vidal, R. A., Goldberg, E. C. Time-energy uncertainty and electronic correlation in H<sup>+</sup>–graphite collisions. *J. Phys. Chem. C*, **119** (6), 3124–3131, 2015. [4](#), [33](#), [147](#), [148](#), [152](#), [153](#), [154](#), [155](#), [159](#), [160](#), [162](#), [163](#)
- [62] Donati, F., Dubout, Q., Autès, G., Patthey, F., Calleja, F., Gambardella, P., *et al.* Magnetic moment and anisotropy of individual Co atoms on graphene. *Phys. Rev. Lett.*, **111** (23), 236801, 2013. [4](#), [63](#)
- [63] Vázquez De Parga, A. L., Calleja, F., Borca, B., Passeggi, M. C., Hinarejos, J. J., Guinea, F., *et al.* Periodically rippled graphene: Growth and spatially resolved electronic structure. *Phys. Rev. Lett.*, **100** (5), 1–4, 2008. [4](#), [85](#), [86](#), [88](#)
- [64] Pan, Y., Zhang, H., Shi, D., Sun, J., Du, S., Liu, F., *et al.* Highly ordered, millimeter-scale, continuous, single-crystalline graphene monolayer formed on Ru (0001). *Advanced Materials*, **21** (27), 2777–2780, 2009. [4](#), [85](#)

- [65] Stradi, D., Barja, S., Díaz, C., Garnica, M., Borca, B., Hinarejos, J. J., *et al.* Lattice-matched versus lattice-mismatched models to describe epitaxial monolayer graphene on Ru(0001). *Phys. Rev. B*, **88** (24), 19–21, 2013. [4](#), [85](#), [86](#), [88](#), [89](#)
- [66] Stradi, D., Barja, S., Díaz, C., Garnica, M., Borca, B., Hinarejos, J. J., *et al.* Role of dispersion forces in the structure of graphene monolayers on Ru surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **106** (18), 1–4, 2011. [4](#), [85](#), [86](#)
- [67] Blundell, S. Magnetism in condensed matter physics. New York: Oxford University Press, 2001. [8](#)
- [68] Pathria, R. K. Statistical Mechanics, tomo 1. Elsevier, 2015. [8](#)
- [69] Griffiths, D. J. Introduction to Electrodynamics. New Jersey: Prentice-Hall, 1999. [9](#)
- [70] Smith, D. P. Scattering of low-energy noble gas ions from metal surfaces. *Journal of Applied Physics*, **38** (1), 340–347, 1967. [9](#), [10](#)
- [71] Kutz, M. Handbook of Measurement in Science and Engineering. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. [10](#)
- [72] Huzinaga, S. Gaussian-type functions for polyatomic systems. *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293, 1965. [12](#)
- [73] Huzinaga, S., Andzelm, J., Klobukowsky, M., Radzio-Andzelm, E., Sakai, Y., Tatewaki, H. Gaussian Basis Set for Molecular Calculations. Elsevier, Amsterdam, 1984. [12](#)
- [74] Clementi, E., Roetti, C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms,  $Z \leq 54$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **14**, 177, 1974. [12](#)
- [75] Majlis, N. The Quantum Theory of magnetism. 1. Singapore: World Scientific Publishing, 2007. [12](#), [13](#)
- [76] Georges, A., de' Medici, L., Mravlje, J. Strong Correlations from Hund's Coupling. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **4** (1), 137–178, 2013. [14](#)
- [77] Springborg, M. Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science. New York: Wiley, 1997. [16](#)
- [78] Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200, 1980. [16](#)
- [79] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098, 1988. [16](#)
- [80] Perdew, J. P., Wang, Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, **33**, 8800, 1986. [16](#)
- [81] Feng, Q., Zhang, Y. Z., Jeschke, H. O. Fast impurity solver based on equations of motion and decoupling. *Phys. Rev. B*, **79** (23), 235112, 2009. [17](#)
- [82] Feng, Q., Oppeneer, P. M. Investigation of on-site interorbital single-electron hoppings in general multiorbital systems. *Phys. Rev. B*, **86**, 035107, 2012. [17](#)

- [83] Meir, Y., Wingreen, N. S., Lee, P. A. Low-Temperature Transport Through a Quantum Dot: The Anderson Model Out of Equilibrium. *Phys. Rev. Lett.*, **70** (17), 2601–2604, 1993. [17](#)
- [84] Romero, M. A., Flores, F., Goldberg, E. C. Effective treatment of charge and spin fluctuations in dynamical and static atom-surface interactions. *Phys. Rev. B*, **80** (23), 1–13, 2009. [19](#)
- [85] Yosida, K., Yamada, K. Perturbation Expansion for the Anderson Hamiltonian. *Prog. Theor. Phys. Supp.*, **46** (46), 244–255, 1970. [19](#)
- [86] Yamada, K., Yosida, K. Perturbation Expansion for the Anderson Hamiltonian II. *Prog. Theor. Phys.*, **53** (4), 1975. [19](#)
- [87] Horvatić, B., Zlatic, V. Perturbation Expansion for the Asymmetric Anderson Hamiltonian. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **99**, 251, 1980. [19](#)
- [88] Horvatić, B., Zlatic, V. Perturbation Expansion for the Bsymmetric Anderson Hamiltonian II General Asymmetry. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **111**, 65–75, 1982. [19](#)
- [89] Horvatic, B., Zlatic, V. Series expansion for the symmetric Anderson Hamiltonian. *Phys. Rev. B*, **28** (12), 6904, 1983. [19](#)
- [90] Hershfield, S., Davies, J. H., Wilkins, J. W. Resonant tunneling through an Anderson impurity. I. Current in the symmetric model. *Phys. Rev. B*, **46** (11), 7046–7060, 1992. [19](#)
- [91] Goldberg, E. C., Flores, F. Charge Exchange in Many-Body Time-Dependent Processes. *Phys. Rev. B*, **45**, 8657–8664, 1992. [19](#), [153](#), [154](#)
- [92] Goldberg, E. C., Passeggi, M. C. G. Correlation Effects in Dynamical Charge-Transfer Processes. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 259, 1993. [19](#), [153](#)
- [93] Goldberg, E. C., Passeggi, M. C. G. Perturbative treatment of electronic correlations in time-dependent collision processes. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 7637, 1996. [19](#), [153](#), [154](#), [196](#), [197](#)
- [94] Nozieres, P., Blandin, A. Kondo effect in real metals. *J. Physique*, **41** (3), 193, 1980. [19](#), [56](#), [98](#)
- [95] Schlottmann, P., Sacramento, P. D. Multichannel Kondo problem and some applications. *Advances in Physics*, **42** (6), 641–682, 1993. [19](#), [56](#)
- [96] Nozieres, P. A "fermi-liquid" description of the Kondo problem at low temperatures. *Journal of Low Temperature Physics*, **17** (1), 31, 1974. [19](#)
- [97] Mehta, P., Andrei, N., Coleman, P., Borda, L., Zarand, G. Regular and singular Fermi-liquid fixed points in quantum impurity models. *Phys. Rev. B*, **72** (1), 014430, 2005. [19](#), [20](#)
- [98] Blesio, G. G., Manuel, L. O., Aligia, A. A., Roura-Bas, P. Fully compensated Kondo effect for a two-channel spin S=1 impurity. *Phys. Rev. B*, **100** (7), 1–14, 2019. [19](#), [58](#), [59](#)
- [99] Posazhennikova, A., Bayani, B., Coleman, P. Conductance of a spin-1 quantum dot: The two-stage Kondo effect. *Phys. Rev. B*, **75** (24), 245329, 2007. [19](#)
- [100] Di Napoli, S., Weichselbaum, A., Roura-Bas, P., Aligia, A. A., Mokrousov, Y., Blügel, S. Non-fermi-liquid behavior in transport through Co-doped Au chains. *Phys. Rev. Lett.*, **110** (19), 1–5, 2013. [19](#), [58](#)

- [101] Di Napoli, S., Roura-Bas, P., Weichselbaum, A., Aligia, A. A. Non-Fermi-liquid behavior in nonequilibrium transport through Co-doped Au chains connected to fourfold symmetric leads. *Phys. Rev. B*, **90** (12), 125149, 2014. [19](#), [58](#)
- [102] Fernández, J., Roura-Bas, P., Camjayi, A., Aligia, A. A. Two-stage three-channel Kondo physics for an FePc molecule on the Au(111) surface. *J. Phys.: Condens. Matter*, **30** (37), 2018. [19](#), [58](#), [103](#)
- [103] Fano, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.*, **124** (6), 1866, 1961. [20](#)
- [104] Calvo, M. R., Jacob, D., Untiedt, C. Analysis of the Kondo effect in ferromagnetic atomic-sized contacts. *Phys. Rev. B*, **86** (7), 1–17, 2012. [20](#), [123](#), [135](#), [136](#)
- [105] Frank, S., Jacob, D. Orbital signatures of Fano-Kondo line shapes in STM adatom spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **92** (23), 1–10, 2015. [21](#), [108](#), [114](#), [123](#)
- [106] Frota, H. O. Shape of the Kondo resonance. *Phys. Rev. B*, **45** (3), 1096, 1992. [21](#), [101](#)
- [107] Ovchinnikov, S. G., Val'kov, V. V. Hubbard Operators in the Theory of Strongly Correlated Electrons. London: Imperial College Press, 2004. [21](#)
- [108] Hirst, L. L. Theory of the coupling between conduction electrons and moments of 3d and 4f ions in metals. *Advances in Physics*, **27**, 231, 1978. [21](#)
- [109] Aoki, H., Tsuji, N., Eckstein, M., Kollar, M., Oka, T., Werner, P. Nonequilibrium dynamical mean-field theory and its applications. *Rev. Mod. Phys.*, **86** (2), 779, 2014. [23](#), [24](#)
- [110] Keldysh, L. V. Diagram technique for nonequilibrium processes. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **47**, 1515–1527, 1964. [24](#), [37](#)
- [111] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. Solid State Physics. Orlando, USA: Harcourt College Publishers, 1976. [25](#), [26](#)
- [112] Pickett, W. E. “Tight Binding” Method: Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO), 2014. [26](#)
- [113] Stengel, M., Aguado-Puente, P., Spaldin, N. A., Junquera, J. Band alignment at metal/ferroelectric interfaces: Insights and artifacts from first principles. *Phys. Rev. B*, **83** (23), 235112, 2011. [29](#)
- [114] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., *et al.* Gaussian 98, revision A. 7. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998. [29](#)
- [115] Wehling, T. O., Balatsky, A. V., Katsnelson, M. I., Lichtenstein, A. I., Rosch, A. Orbitaly controlled Kondo effect of Co adatoms on graphene. *Phys. Rev. B*, **81**, 115427, 2010. [31](#), [32](#), [63](#), [64](#), [67](#), [68](#), [69](#), [72](#), [82](#), [132](#)
- [116] Chan, K. T., Lee, H., Cohen, M. L. Gated adatoms on graphene studied with first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, **83**, 035405, 2011. [31](#), [63](#), [64](#), [79](#)
- [117] Baruselli, P. P., Requist, R., Smogunov, A., Fabrizio, M., Tosatti, E. Co adatoms on Cu surfaces: Ballistic conductance and Kondo temperature. *Phys. Rev. B*, **92**, 045119, 2015. [32](#), [70](#), [123](#), [126](#), [132](#), [142](#), [143](#), [144](#)

- [118] Lugo, J. O., Vergara, L. I., Bolcatto, P. G., Goldberg, E. C. Powerful effective one-electron Hamiltonian for describing many-atom interacting systems. *Phys. Rev. A*, **65** (2), 022503, 2002. [33](#)
- [119] Iglesias García, A. D. J. Efectos de la repulsion coulombiana entre electrones localizados en la interaccion entre atomos y superficies. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2013. [33](#)
- [120] Flores, F., Goldberg, E. C. Ionic Hamiltonians for transition metal atoms: effective exchange coupling and Kondo temperature. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 055602, 2017. [37](#), [58](#), [74](#)
- [121] Kadanoff, L., Baym, G. Quantum Statistical Mechanics. New York: W. A. Benjamin INC, 1962. [38](#), [39](#), [196](#)
- [122] Feng, Q. Study of single impurity Anderson model and dynamical mean field theory based on equation-of-motion method. Tesis Doctoral, Goethe-Universität Frankfurt, 2009. [45](#)
- [123] Romero, M. A. Intercambio de carga entre nanoestructuras (atomos, moleculas, puntos cuanticos) y superficies solidas, en situaciones en y fuera del equilibrio. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2009. [48](#), [131](#)
- [124] Jauho, A.-P., Wingreen, N. S., Meir, Y. Time-dependent transport in interacting and noninteracting resonant-tunneling systems. *Phys. Rev. B*, **50** (8), 5528, 1994. [51](#)
- [125] Meir, Y., Wingreen, N. S. Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Phys. Rev. Lett.*, **68** (16), 2512–2515, 1992. [52](#)
- [126] Haug, H. J. W., Jauho, A. P. Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors. Berlin: Springer, 2008. [52](#)
- [127] Stone, A. D., Szafer, A. What Is Measured When You Measure a Resistance? - the Landauer Formula Revisited. *IBM Journal of Research and Development*, **32** (3), 384–413, 1988. [52](#)
- [128] Goldberg, E. C., Flores, F. Inelastic tunneling spectroscopy for magnetic atoms and the Kondo resonance. *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 225001, 2013. [52](#), [53](#), [79](#)
- [129] Flores, F., Chiappe, G., Anda, E. V., Goldberg, E. C. Chapter one - inelastic electron excitation of transition metal atoms and kondo resonances. En: J. R. Sabin, J. Oddershede (eds.) Rufus Ritchie, A Gentleman and A Scholar, tomo 80 de *Advances in Quantum Chemistry*, págs. 1 – 22. Academic Press, 2019. [58](#)
- [130] Goldberg, E. C., Flores, F. Inelastic electron scattering in aggregates of transition metal atoms on metal surfaces. *Phys. Rev. B*, **96** (11), 115439, 2017. [58](#)
- [131] Schrieffer, J. R. The Kondo Effect—The Link Between Magnetic and Nonmagnetic Impurities in Metals? *Journal of Applied Physics*, **38**, 1143, 1967. [58](#)
- [132] Daybell, M. D., Steyert, W. A. Localized Magnetic Impurity States In Metals: Some Experimental Relationships. *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 380, 1968. [58](#)
- [133] Jamneala, T., Madhavan, V., Chen, W., Crommie, M. F. Scanning tunneling spectroscopy of transition-metal impurities at the surface of gold. *Phys. Rev. B*, **61**, 9990, 2000. [58](#)
- [134] Roura Bas, P., Aligia, A. A. Nonequilibrium dynamics of a singlet-triplet Anderson impurity near the quantum phase transition. *J. Phys.: Condens. Matter*, **22** (2), 2010. [58](#)

- [135] Rudenko, A. N., Keil, F. J., Katsnelson, M. I., Lichtenstein, A. I. Adsorption of cobalt on graphene: Electron correlation effects from a quantum chemical perspective. *Phys. Rev. B*, **86** (7), 075422, 2012. [63](#), [64](#), [82](#)
- [136] Virgus, Y., Purwanto, W., Krakauer, H., Zhang, S. Stability, energetics, and magnetic states of cobalt adatoms on graphene. *Phys. Rev. Lett.*, **113** (17), 175502, 2014. [63](#), [64](#), [82](#)
- [137] Virgus, Y., Purwanto, W., Krakauer, H., Zhang, S. Ab initio many-body study of cobalt adatoms adsorbed on graphene. *Phys. Rev. B*, **86** (24), 241406(R), 2012. [63](#), [64](#), [82](#)
- [138] Wehling, T. O., Dahal, H. P., Lichtenstein, A. I., Katsnelson, M. I., Manoharan, H. C., Balatsky, A. V. Theory of Fano resonances in graphene: The influence of orbital and structural symmetries on STM spectra. *Phys. Rev. B*, **81** (8), 085413, 2010. [63](#), [64](#)
- [139] Yagi, Y., Briere, T. M., Sluiter, M. H. F., Kumar, V., Farajian, A. A., Kawazoe, Y. Stable geometries and magnetic properties of single-walled carbon nanotubes doped with 3d transition metals: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, **69** (7), 075414, 2004. [63](#), [64](#)
- [140] Hu, L., Hu, X., Wu, X., Du, C., Dai, Y., Deng, J. Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene. *Physica B: Condensed Matter*, **405** (16), 3337–3341, 2010. [63](#), [64](#)
- [141] Lichtenstein, A. I., Anisimov, V. I., Zaanen, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, **52** (8), R5467, 1995. [63](#)
- [142] Kotliar, G., Savrasov, S. Y., Haule, K., Oudovenko, V. S., Parcollet, O., Marianetti, C. A. Electronic Structure Calculations with Dynamical Mean-Field Theory: A Spectral Density Functional Approach. *Rev. Mod. Phys.*, **78** (3), 865, 2006. [64](#)
- [143] Surer, B., Troyer, M., Werner, P., Wehling, T. O., Läuchli, A. M., Wilhelm, A., *et al.* Multiorbital Kondo physics of Co in Cu hosts. *Phys. Rev. B*, **85** (8), 085114, 2012. [64](#), [72](#), [126](#)
- [144] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865, 1996. [64](#)
- [145] Perdew, J., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396, 1997. [64](#), [86](#)
- [146] Rabalais, J. W. Principles and Applications of Ion Scattering Spectrometry. Wiley-Interscience, 2003. [69](#)
- [147] Silkin, V. M., Zhao, J., Guinea, F., Chulkov, E. V., Echenique, P. M., Petek, H. Image potential states in graphene. *Phys. Rev. B*, **80** (12), 121408(R), 2009. [69](#)
- [148] Bonetto, F., Romero, M. A., García, E. A., Vidal, R. A., Ferrón, J., *et al.* Large neutral fractions in collisions of Li<sup>+</sup> with a highly oriented pyrolytic graphite surface: Resonant and Auger mechanisms. *Phys. Rev. B*, **78**, 075422, 2008. [69](#)
- [149] Radzig, A., Smirnov, B. Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions. Berlin: Springer, 1985. [69](#), [131](#), [184](#)
- [150] Xu, K., Zeng, C., Zhang, Q., Yan, R., Ye, P., Wang, K., *et al.* Direct measurement of dirac point energy at the graphene/oxide interface. *Nano Letters*, **13** (1), 131–136, 2013. [70](#)

- [151] Liang, S.-J., Ang, L. K. Electron thermionic emission from graphene and a thermionic energy converter. *Phys. Rev. Applied*, **3**, 014002, 2015. [70](#)
- [152] Grewe, N., Jabben, T., Schmitt, S. Multi-orbital Anderson models and the Kondo effect: A NCA study enhanced by vertex corrections. *Eur. Phys. J. B*, **68** (1), 23–32, 2009. [72](#)
- [153] Liu, F., Wang, M., Chen, Y., Gao, J. Thermal stability of graphene in inert atmosphere at high temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, **276**, 100–103, 2019. [76](#)
- [154] Galashev, A. E., Rakhmanova, O. R. Mechanical and thermal stability of graphene and graphene-based materials. *Physics-Uspokhi*, **57** (10), 2014. [76](#)
- [155] Blanco, J. M., Gonzalez, C., Jelinek, P., Ortega, J., Flores, F., Perez, R. First-principles simulations of STM images: From tunneling to the contact regime. *Phys. Rev. B*, **70**, 085405, 2004. [78](#)
- [156] Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, **81** (March), 2009. [85](#)
- [157] Garnica, M., Stradi, D., Barja, S., Calleja, F., Díaz, C., Alcamí, M., *et al.* Long-range magnetic order in a purely organic 2D layer adsorbed on epitaxial graphene. *Nature Physics*, **9** (6), 368–374, 2013. [85](#)
- [158] Voloshina, E., Dedkov, Y. Atomic force spectroscopy and density-functional study of graphene corrugation on Ru(0001). *Phys. Rev. B*, **93** (23), 1–6, 2016. [85](#), [86](#)
- [159] Wang, B., Günther, S., Wintterlin, J., Bocquet, M. L. Periodicity, work function and reactivity of graphene on Ru(0001) from first principles. *New Journal of Physics*, **12** (0001), 2010. [85](#)
- [160] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, **27** (1787), 2006. [86](#)
- [161] Moritz, W., Wang, B., Bocquet, M.-L., Brugger, T., Greber, T., Wintterlin, J., *et al.* Structure Determination of the Coincidence Phase of Graphene on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 136102, 2010. [86](#)
- [162] Kresse, G., Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, **47**, 558–561, Jan 1993. [89](#)
- [163] Kresse, G., Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758–1775, Jan 1999. [89](#)
- [164] Girovsky, J., Nowakowski, J., Ali, M. E., Baljozovic, M., Rossmann, H. R., Nijs, T., *et al.* Long-range ferrimagnetic order in a two-dimensional supramolecular Kondo lattice. *Nature Communications*, **8** (111), 2017. [101](#), [111](#)
- [165] Gruber, M., Weismann, A., Berndt, R. The Kondo resonance line shape in scanning tunnelling spectroscopy: Instrumental aspects. *J. Phys.: Condens. Matter*, **30** (42), 2018. [102](#), [111](#)
- [166] Prüser, H., Dargel, P. E., Bouhassoune, M., Ulbrich, R. G., Pruschke, T., Lounis, S., *et al.* Interplay between the Kondo effect and the Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida interaction. *Nature Communications*, **5**, 5417, 2014. [102](#)

- [167] Daroca, D. P., Roura-Bas, P., Aligia, A. A. Relation between width of zero-bias anomaly and Kondo temperature in transport measurements through correlated quantum dots: Effect of asymmetric coupling to the leads. *Phys. Rev. B*, **98** (24), 245406, 2018. [102](#), [111](#)
- [168] Wahl, P., Diekhöner, L., Schneider, M. A., Vitali, L., Wittich, G., Kern, K. Kondo temperature of magnetic impurities at surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **93** (17), 1–4, 2004. [123](#)
- [169] Néel, N., Kröger, J., Limot, L., Palotas, K., Hofer, W. A., Berndt, R. Conductance and kondo effect in a controlled single-atom contact. *Phys. Rev. Lett.*, **98** (1), 016801, 2007. [123](#), [142](#), [143](#), [144](#)
- [170] Choi, D. J., Rastei, M. V., Simon, P., Limot, L. Conductance-driven change of the kondo effect in a single cobalt atom. *Phys. Rev. Lett.*, **108** (26), 1–5, 2012. [123](#), [143](#), [144](#)
- [171] Knorr, N., Schneider, M. A., Diekhöner, L., Wahl, P., Kern, K. Kondo Effect of Single Co Adatoms on Cu Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **88** (9), 4, 2002. [123](#), [136](#), [138](#), [140](#), [141](#), [142](#), [143](#)
- [172] Vitali, L., Ohmann, R., Stepanow, S., Gambardella, P., Tao, K., Huang, R., *et al.* Kondo effect in single atom contacts: The importance of the atomic geometry. *Phys. Rev. Lett.*, **101** (21), 1–4, 2008. [123](#), [143](#), [144](#)
- [173] Néel, N., Kröger, J., Berndt, R. Kondo effect of a Co atom on Cu(111) in contact with an iron tip. *Phys. Rev. B*, **82** (23), 1–4, 2010. [123](#)
- [174] Merino, J., Gunnarsson, O. Simple model for scanning tunneling spectroscopy of noble metal surfaces with adsorbed Kondo impurities. *Phys. Rev. B*, **69** (11), 1–10, 2004. [123](#)
- [175] Lin, C. Y., Castro Neto, A. H., Jones, B. A. First-principles calculation of the single impurity surface Kondo resonance. *Phys. Rev. Lett.*, **97** (15), 1–4, 2006. [123](#)
- [176] Lin, C. Y., Neto, A. H., Jones, B. A. Microscopic theory of the single impurity surface Kondo resonance. *Phys. Rev. B*, **71** (3), 1–11, 2005. [123](#)
- [177] Merino, J., Gunnarsson, O. Role of surface states in scanning tunneling spectroscopy of (111) metal surfaces with Kondo adsorbates. *Phys. Rev. Lett.*, **93** (15), 1–4, 2004. [123](#), [135](#), [138](#)
- [178] Madhavan, V., Madhavan, V., Chen, W., Jamneala, T., Crommie, M. F. Tunneling into a Single Magnetic Atom: Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance Tunneling into a Single Magnetic Atom : Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance. *Science*, **280**, 567, 1998. [123](#)
- [179] Plihal, M., Gadzuk, J. W. Nonequilibrium theory of scanning tunneling spectroscopy via adsorbate resonances: Nonmagnetic and Kondo impurities. *Phys. Rev. B*, **63** (8), 085404, 2001. [123](#)
- [180] Moro-Lagares, M., Fernández, J., Roura-Bas, P., Ibarra, M. R., Aligia, A. A., Serrate, D. Quantifying the leading role of the surface state in the Kondo effect of Co/Ag(111). *Phys. Rev. B*, **97** (23), 2018. [123](#), [138](#)
- [181] Simon, N., Drexler, E., Reed, R. Monograph 177 - Properties of Copper and Copper Alloys at Cryogenic Temperatures. National Institute of Standards and Technology, 1992. [126](#)
- [182] Huang, P., Carter, E. A. Ab initio explanation of tunneling line shapes for the Kondo impurity state. *Nano Letters*, **8** (4), 1265–1269, 2008. [126](#)

- [183] Segall, M. D., Lindan, P. J. D., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., *et al.* First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 2717, 2002. [126](#)
- [184] Jordan, R. G., Masliah, L. R., Raton, B., Kingdom, U. Surface states at the M-point on Cu(100). *Solid State Communications*, **99** (2), 73–76, 1996. [128](#)
- [185] Gartland, P. O., Berge, S., Slagsvold, B. J. Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111), and (112) faces. *Phys. Rev. Lett.*, **28** (12), 738–739, 1972. [130](#)
- [186] Smith, N. V., Chen, C. T., Weinert, M. Distance of the image plane from metal surfaces. *Phys. Rev. B*, **40**, 7565, 1989. [131](#)
- [187] Torralba, M. C., Bolcatto, P. G., Goldberg, E. C. Calculation of ion-surface collisions for a wide range of scattering geometries. *Phys. Rev. B*, **68**, 075406, 2003. [131](#), [152](#)
- [188] Újsághy, O., Kroha, J., Szunyogh, L., Zawadowski, A. Theory of the fano resonance in the stm tunneling density of states due to a single kondo impurity. *Phys. Rev. Lett.*, **85** (12), 2557–2560, 2000. [142](#)
- [189] Limot, L., Pehlke, E., Kröger, J., Berndt, R. Surface-state localization at adatoms. *Phys. Rev. Lett.*, **94** (3), 1–4, 2005. [142](#), [143](#)
- [190] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (39), 395502, sep 2009. [143](#)
- [191] Quintero, V. Intercambio de carga y emisión electrónica en la colisión de iones con superficies carbonadas. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2019. [147](#), [148](#), [159](#), [160](#), [163](#)
- [192] Borisov, A. G., Kazansky, A. K., Gauyacq, J. P. Resonant Charge Transfer in Ion-Metal Surface Collisions: Effect of a Projected Band Gap in the H Cu(111) System. *Phys. Rev. B*, **59**, 10935–10949, 1999. [148](#)
- [193] Primetzhofer, D., Spitz, M., Taglauer, E., Bauer, P. Resonant Charge Transfer in Low-Energy Ion Scattering: Information Depth in the Reionization Regime. *Surf. Sci.*, **605**, 1913–1917, 2011. [148](#)
- [194] Gauyacq, J. P., Borisov, A. G. Charge Transfer in Atom-Surface Collisions: Effect of the Presence of Adsorbates on the Surface. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 6585–6619, 1998. [148](#)
- [195] Borisov, A. G., Teillet-Billy, D., Gauyacq, J. P., Winter, H., Dierkes, G. Resonant Charge Transfer in Grazing Scattering of Alkali - Metal Ions from an Al(111) Surface. *Phys. Rev. B*, **54**, 17166–17174, 1996. [148](#)
- [196] Salvo, C., Karmakar, P., J., Y. Inhomogeneous Charge Distribution across Gold Nanoclusters Measured by Scattered Low Energy Alkali Ions. *Phys. Rev. B*, **98**, 035437, 2018. [148](#)
- [197] Plihal, M., Langreth, D. C., Nordlander, P. Effect of parallel velocity on the formation of a Kondo resonance in the atom-surface interaction. *Phys. Rev. B*, **59** (20), 13322–13327, 1999. [148](#)
- [198] Los, J., Geerlings, J. J. C. Charge Exchange in Atom-Surface Collisions. *Phys. Rep.*, **190**, 133–190, 1990. [148](#)

- [199] Wunnik, J. N. M., Brako, R., Makoshi, K., News, D. M. Effect of Parallel Velocity on Charge Fraction in Ion-Surface Scattering. *Surf. Sci.*, **126**, 618–623, 1983. [148](#)
- [200] Guillemot, L., Lacombe, S., Huels, M., Vu Ngoc, T., Esaulov, V. A. Inelastic Processes in Ne+ Collisions with a Mg Surface; Charge Fractions and Surface Roughness. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **90**, 270–273, 1994. [148](#)
- [201] Li, W.-j., Wang, P., Wang, X.-X., Wang, J.-O., Wu, R., Qian, H.-J., *et al.* Fullerene Film on Metal Surface: Diffusion of Metal Atoms and Interface Model. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 191606, 2014. [148](#)
- [202] Casu, M. B. Growth, Structure, and Electronic Properties in Organic Thin Films Deposited on Metal Surfaces Investigated by Low Energy Electron Microscopy and Photoelectron Emission Microscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **204**, 39–48, 2015. [148](#)
- [203] Gibson, A. J., Temperton, R. H., Handrup, K., O’Shea, J. N. Resonant Core Spectroscopies of the Charge Transfer Interactions between C60 and the Surfaces of Au(111), Ag(111), Cu(111) and Pt(111). *Surf. Sci.*, **657**, 69–78, 2017. [148](#)
- [204] Rosenfeldt, A. C., Göhler, B., H., Z. Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Low-Energy Excitations of 4×4 C60/Cu(111). *J. Chem. Phys.*, **133**, 234704, 2010. [148](#)
- [205] Dutton, G. J., Zhu, X. Y. Unoccupied States in C 60 Thin Films Probed by Two-Photon Photoemission. *J. Phys. Chem. B*, **106** (23), 5975–5981, 2002. [148](#)
- [206] Vidal, R. A., , Ferrón, J. A Detailed Auger Electron Spectroscopy Study of the First Stages of the Growth of C60 Thin Films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48** (43), 5302, 2015. [149](#)
- [207] Lewis, J. P., Jelínek, P., Ortega, J., Demkov, A. A., Trabada, D. G., Haycock, B., *et al.* Advances and applications in the FIREBALL ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, **248** (9), 1989–2007, 2011. [149](#)
- [208] Wang, L. L., Cheng, H. P. Rotation, translation, charge transfer, and electronic structure of C60on Cu(111) surface. *Phys. Rev. B*, **69** (4), 1–7, 2004. [149](#)
- [209] Pai, W. W., Hsu, C.-L., Lin, M. C., Lin, K. C., Tang, T. B. Structural Relaxation of Adlayers in the Presence of Adsorbate- Induced Reconstruction: C60-Cu(111). *Phys. Rev. B*, **69**, 125405, 2004. [149](#)
- [210] Hashizume, T., Motai, K., Wang, X. D., Shinohara, H., Saito, Y., Maruyama, Y., *et al.* Intramolecular structures of C60 molecules adsorbed on the Cu(111)-(1×1) surface. *Phys. Rev. Lett.*, **71** (18), 2959–2962, 1993. [149](#)
- [211] Pai, W. W., Hsu, C. L., Lin, K. C., Sin, L. Y., Tang, T. B. Characterization and control ofmolecular ordering on adsorbate-induced reconstructed surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, **241**, 194–198, 2005. [149](#)
- [212] Xu, G., Shi, X.-Q., Zhang, R. Q., Pai, W. W., Jeng, H. T., Van Hove, M. A. Detailed low-energy electron diffraction analysis of the (4×4) surface structure of C60 on Cu(111): seven-atom-vacancy reconstruction. *Phys. Rev. B*, **86**, 075419, 2012. [149](#)
- [213] Bonetto, F., Vidal, R. A., Riascos, V. Q., Bonin, C. J., Ferrón, J. Growth, thermal desorption and low dose ion bombardment damage of C60 films deposited on Cu(111). *J. Phys. Commun.*, **1**, 045004, 2017. [149](#)

- [214] Tsuei, K. D., Johnson, P. Charge transfer and a new image state of C60 on Cu(111) surface studied by inverse photoemission. *Solid State Communications*, **101** (5), 1997. [151](#)
- [215] Stróżecka, A., Mysliveček, J., Voigtländer, B. Scanning tunneling spectroscopy and manipulation of C60 on Cu(111). *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **87** (3), 475–478, 2007. [151](#)
- [216] Delos, J. B. Theory of near-adiabatic collisions. III. Coupled equations arising from expansions involving single-center states. *Phys. Rev. A*, **23** (5), 2301, 1981. [152](#)
- [217] Bonetto, F., Romero, M. A., García, E. A., Vidal, R., Ferrón, J., Goldberg, E. C. Relevant Effects of Localized Atomic Interactions and Surface Density of States on Charge Transfer in Ion-Surface Collisions. *EPL*, **80**, 53002, 2007. [152](#), [155](#)
- [218] Bonetto, F., García, E. A., Vidal, R., Ferrón, J., Goldberg, E. C. Experimental and Theoretical Study of Charge Transfer in Hydrogen Ion Scattering from a Graphite Surface. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 62–64, 2007. [152](#), [155](#)
- [219] Mott, N. F., Massey, H. S. *The Theory of Atomic Collisions*. Oxford: Oxford University Press, 1965. [152](#)
- [220] García, E. Interacción de partículas atómicas con superficies: descripción teórica de los procesos de intercambio de carga y excitación electrónica del sólido. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Rosario, 1997. [159](#)
- [221] Zartner, A., Taglauer, E., Heiland, W. Oscillatory ion yields of He<sup>+</sup> scattered from atomic and solid Pb targets. *Phys. Rev. Lett.*, **40** (19), 1259–1262, 1978. [159](#)
- [222] Ozaki, T., Nishio, K., Kino, H. Efficient implementation of the nonequilibrium Green function method for electronic transport calculations. *Phys. Rev. B*, **81** (3), 035116, 2010. [167](#), [168](#), [169](#), [170](#), [197](#)
- [223] Ghorbani-Asl, M. Electronic transport through two-dimensional transition-metal chalcogenides. Tesis Doctoral, Jacobs University, 2014. [167](#), [169](#)
- [224] Strange, M., Kristensen, I. S., Thygesen, K. S., Jacobsen, K. W. Benchmark density functional theory calculations for nanoscale conductance. *J. Chem. Phys.*, **128** (11), 1–8, 2008. [171](#), [172](#), [173](#)
- [225] Calzolari, A., Cavazzoni, C., Nardelli, M. B. Electronic and transport properties of artificial gold chains. *Phys. Rev. Lett.*, **93** (9), 7–10, 2004. [171](#), [172](#)
- [226] Fernández-Rossier, J., Jacob, D., Untiedt, C., Palacios, J. J. Transport in magnetically ordered Pt nanocontacts. *Phys. Rev. B*, **72**, 224418, 2005. [172](#), [173](#)
- [227] García, Y., Palacios, J. J., SanFabián, E., Vergés, J. A., Pérez-Jiménez, A. J., Louis, E. Electronic transport and vibrational modes in a small molecular bridge: H<sub>2</sub> in Pt nanocontacts. *Phys. Rev. B*, **69** (4), 3–6, 2004. [172](#)
- [228] Cuevas, J. C., Heurich, J., Pauly, F., Wenzel, W., Schön, G. Theoretical description of the electrical conduction in atomic and molecular junctions. *Nanotechnology*, **14** (8), 2003. [172](#)
- [229] Thygesen, K. S., Jacobsen, K. W. Conduction mechanism in a molecular hydrogen contact. *Phys. Rev. Lett.*, **94** (3), 1–4, 2005. [172](#)

- 
- [230] Klebanof, L. Hydrogen Storage Technology Materials and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2016. [173](#)
- [231] Miller, D. J., Øberg, H., Kaya, S., Sanchez Casalongue, H., Friebel, D., Anniyev, T., *et al.* Oxidation of Pt(111) under near-ambient conditions. *Phys. Rev. Lett.*, **107** (19), 195502, 2011. [173](#), [174](#), [176](#)
- [232] Hawkins, J. M., Weaver, J. F., Asthagiri, A. Density functional theory study of the initial oxidation of the Pt(111). *Phys. Rev. B*, **79**, 125434, 2009. [173](#), [174](#), [176](#)
- [233] Seriani, N., Pompe, W., Ciacchi, L. C. Catalytic oxidation activity of Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> surfaces and thin films. *J. Phys. Chem. B*, **110** (30), 14860–14869, 2006. [173](#), [174](#)
- [234] Jacob, T. Theoretical investigations on the potential-induced formation of Pt-oxide surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, **607**, 158–166, 2007. [173](#)



# Agradecimientos

Quiero agradecer a las siguientes personas que, de una forma u otra, me apoyaron durante el desarrollo de este trabajo.

A mi directora en Argentina, Edith, quien me guió en el desarrollo de este trabajo y dedicó tanto tiempo a mi formación. Además a Fernando, que también estuvo ahí para dar su consejo.

A mi director en Alemania, Prof. Jacob, quien me dio la bienvenida en su Instituto, apoyó mi trabajo durante mi estancia en Ulm y confió en mí lo suficiente como para probar el mate.

A mi novia Agustina, mi compañera durante tantos años. Me alegro de habernos embarcado juntos en esta aventura.

A mis colegas del Instituto de Electroquímica de Ulm, especialmente a Daniel, Björn, Christoph, Matthias, Laura, Jonas y todo el grupo de teoría. También a Anke, Uli y toda la gente increíble que conocí en Ulm. Se dice que hay dos grandes tipos de culturas: coco (la gente es dura por fuera y suave por dentro) y durazno (viceversa)... pero al final todos somos frutas.

A mis colegas del IFIS-Litoral, especialmente a mis compañeros de oficina Sindy y George con quienes compartimos cientos de cafés. También a Ignacio, quien nos ayudó en nuestros primeros, últimos e intermedios pasos en Ulm.

A Viviana, Daniel y a las personas de ambas universidades que nos ayudaron con los aspectos administrativos de la carrera.

A mi familia que, a pesar de la distancia, siempre está cerca.

