

UCH-FC
DOC-F
F385
C.2

"UN MODELO PARA LA INTERACCION ENTRE ADSORBATOS"

Rodrigo Ferrer Parragué.

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias de
la Universidad de Chile como requisito parcial para op-
tar al grado de Doctor en Ciencias con Mención en Física.



Santiago, 1975.

Dr. Miguel Kuri

Facultad de Ciencias

Universidad de Chile

INFORME DE APROBACION

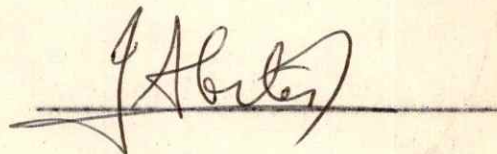
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Comisión de Doctorado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el Candidato

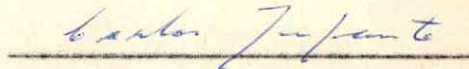
CARLOS RODRIGO FERRER PARRAGUE

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el Grado de Doctor en Ciencias con Mención en Física en el Examen de Defensa de Tesis rendido el día 14 de Julio de 1976.

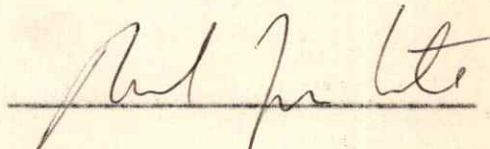
Dr. Joaquín Cortés G.
Comisión Informante de Tesis



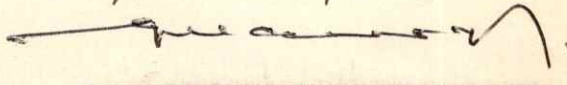
Dr. Carlos Infante
Comisión Informante de Tesis



Dr. Miguel A. Lagos
Comisión Informante de Tesis



Dr. Juan Wolfes
Comisión Informante de Tesis



A mis padres.

I N D I C E

Resumen	1
Capítulo I	
Introducción	2
Capítulo II	
Formalismo general	12
Capítulo III	
Aplicación del formalismo	36
Capítulo IV	
Resumen y conclusiones	48
Apéndice 1	1-1
Apéndice 2	2-1
Apéndice 3	3-1
Referencias	4-1

Resumen

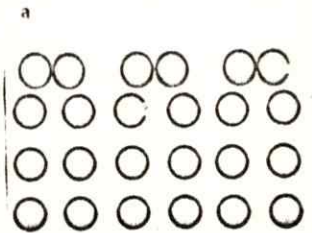
Se considera la adsorción de una molécula ión de hidrógeno sobre una superficie metálica descrita en la aproximación de enlace fuerte. Se estudian los efectos de la superficie sobre los estados ligante y antiligante de la molécula adsorbida, en base al formalismo de las funciones de Green. Se analiza la densidad de estados del sistema completo ión-superficie y con ella se calcula la energía de interacción entre los protones de la molécula efectuándose un cálculo numérico para la forma más simple de adsorción y tomando a la superficie como la (1 0 0) de un sólido cúbico de cuerpo centrado con bandas tipo s, parametrizando en la interacción adsorbato-átomo de la superficie y en la separación entre los protones.

I N T R O D U C C I O N

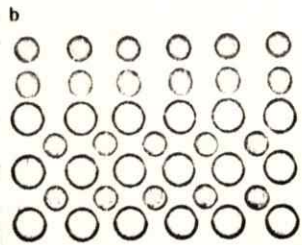
En el presente trabajo se examina la energía de enlace entre los protones de una molécula ión de hidrógeno adsorbida químicamente sobre la superficie de un metal de transición. La adsorción química en metales ha recibido ultimamente creciente atención tanto de físicos experimentales como teóricos debido a la importancia que tiene en aplicaciones tecnológicas tales como la catálisis, la corrosión, la adhesión, etc., el rápido desarrollo de técnicas experimentales para el estudio de superficies, y recientes progresos en áreas similares en teoría del Estado Sólido.

Una superficie ideal está definida por una ordenación diperiódica de átomos en un plano ¹. Su estructura no siempre es idéntica a la del sólido infinito ya que puede haber una reconstrucción en el caso de un sólido puro, o bien, en el caso de una aleación, puede segregarse uno de sus componentes: fig. 1-1 (a) y (b). Ahora bien, si sobre la superficie se agregan átomos extraños al sólido, se puede presentar el fenómeno de la adsorción, o bien la formación de un compuesto: fig. 1-1 (c) y (d).

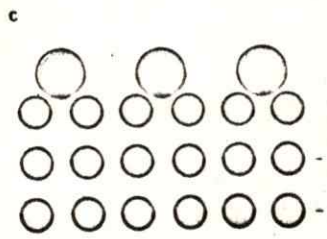
La adsorción química se define usualmente como la adsorción



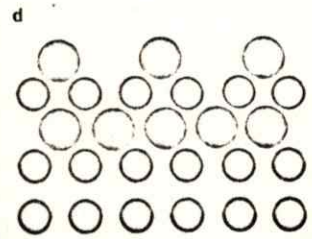
Reconstrucción



Segregación



Adsorción



Composición

FIG. 1-1.

de átomos o moléculas en superficies con energías de enlace mayores que ~ 0.5 eV, e involucra transferencia de carga o al menos la existencia de electrones compartidos. Se distingue de la adsorción física que resulta fundamentalmente de fuerzas de dispersión (Van der Waals). Así como en el caso de enlaces químicos la distinción no es clara en ciertos casos límites, sin embargo se puede hablar con tranquilidad de adsorción química cuando la energía de enlace está entre 1 y 5 eV.

El fenómeno que ha recibido mayor consideración en investigaciones experimentales y teóricas ha sido la adsorción química sobre metales de transición. Esto se explica por la importancia central del proceso de adsorción química en el estudio de la catálisis y por el hecho de que los metales de transición son los que muestran mejores propiedades catalíticas y actividad química en la superficie.

Aún cuando ha habido un gran número de investigaciones experimentales de la adsorción química, se han hecho pocos esfuerzos teóricos para analizar el proceso salvo para un número limitado de adsorbatos simples. Esto no es sorprendente debido al hecho de que un enlace químico que tiene a un metal como componente es necesariamente complejo, ya que la interacción de los electrones del átomo o molécula adsorbida es con toda la superficie metálica, se trata por

lo tanto de un problema de muchos cuerpos.

El problema más extensamente estudiado teóricamente ha sido el de la adsorción de hidrógeno debido a su relativa simplicidad. Los resultados experimentales sugieren que en general la adsorción produce disociación molecular ^{5,11}. Ahora bien, el problema es sumamente complejo. En el caso mejor estudiado de adsorción de H sobre W, hay evidencia de que para bajos recubrimientos el hidrógeno se adsorbe atómicamente. Sin embargo, para mayores recubrimientos, el hidrógeno adsorbido tendería a asociarse en islas y habría también adsorción molecular ⁵. Los tratamientos teóricos han considerado fundamentalmente el caso de adsorción atómica aún cuando Grimley y Walker ², Einstein y Schrieffer ³ consideraron la interacción indirecta entre pares de ad-átomos sobre una superficie metálica. El problema de la adsorción molecular, sin embargo, no ha sido considerado teóricamente. La naturaleza simple de la molécula ión de hidrógeno, H_2^+ , cuyas funciones de onda y energías se pueden obtener con bastante exactitud ⁴ permite desarrollar la teoría de su adsorción sobre metales de transición en analogía con los tratamientos de la adsorción de hidrógeno atómico sobre tales superficies.

El estudio teórico de la adsorción de hidrógeno sobre su -

perficies de metales de transición, se basa en general en modelos simplificados que permiten el análisis de los posibles mecanismos de enlace. Para la adsorción de H_2 sobre una superficie (100) de W⁵ se han medido energías de enlace del orden de 3 eV. Esta magnitud indica claramente que se trata de un fenómeno de adsorción química y, en un estudio teórico debería considerarse la transferencia de carga entre el adsorbato y el metal. Los modelos de enlace en general son extensiones de la teoría ordinaria de enlace químico, si bien el problema ha sido estudiado por Schrieffer y Gomer⁶ ignorando completamente las transferencias de carga, basando el mecanismo de enlace en el acoplamiento del spin electrónico del átomo de hidrógeno con las fluctuaciones del spin en el metal, localizadas en la vecindad del átomo adsorbido. Sin embargo, para el teórico, la ligazón de un adsorbato con el metal no es jamás puramente iónica o puramente covalente y la mayor parte de los modelos corrientemente usados son necesariamente de aplicación limitada. Una revisión de los diferentes métodos de cálculo frecuentemente usados en el tratamiento de fenómenos superficiales y considerando sus ventajas y limitaciones ha sido recientemente publicada por P. Lengart et al.⁷ Una consideración importante en el tratamiento teórico de fenómenos superficiales en metales de

transición es que muchas de sus propiedades dependen únicamente de la densidad de estados electrónicos y no es necesario hacer intervenir de manera explícita las funciones de onda atómicas. Esto mueve a pensar que un tratamiento mediante el formalismo de las funciones de Green ²² sería el adecuado ya que el conocimiento de la función de Green de los electrones implica un inmediato conocimiento de su densidad de estado.

El modelo para la adsorción de la molécula H_2^+ sobre la superficie de un metal de transición considerado en este trabajo incluye la posibilidad de una transferencia de carga entre la molécula ión y la superficie, mediante una matriz de transferencia que relaciona los estados ligante y antiligante de la molécula con estados del plano superficial. El modelo considera a la molécula ión ubicada sobre un átomo de la superficie y se estudia la variación de la energía de enlace molecular en función de la distancia interprotónica y el potencial de interacción con la superficie. El sentido de este cálculo es permitir tener un criterio de estabilidad de la molécula ión adsorbida frente a la posibilidad de una disociación. El cálculo no considera interacciones directas con átomos vecinos - segundos, por lo tanto tendrá validez para distancias interprotónicas pequeñas en relación a las distancias interatómicas

del metal. Como autofunciones del plano superficial se usaron las calculadas por Kalkstein y Soven ⁸ en el estudio que hicieron sobre la teoría de las funciones de Green de estados superficiales.

Se pretende describir la adsorción usando tanto las autofunciones de la molécula ión como las autofunciones del Hamiltoniano de la superficie libre. Ahora bien, puesto que las funciones de onda de la superficie forman un conjunto completo, la adición de las autofunciones de la molécula a tal conjunto conducen a una sobre-completitud del análisis de la situación. Esto conduce a complicaciones en el desarrollo formal de la teoría del problema. La sobre-completitud del conjunto de funciones de onda se traduce en la no ortogonalidad de las autofunciones de la molécula ión con las correspondientes a los estados de la superficie. Bagchi y Cohen ⁹, tratando el problema de la adsorción química de hidrógeno sobre un metal, establecieron que la magnitud de la superposición de las autofunciones está relacionada con el valor de las correlaciones coulombianas intra-atómicas de los electrones. En el presente estudio tales correlaciones se tratarán en forma implícita efectuando renormalizaciones en las energías de los autoestados de la molécula adsorbida y en el centro de gravedad de la banda de los electrones de la superficie. El tratamiento implícito de las correlaciones coulombianas entre electrones, acomodando en forma autoconsistente las energías involucradas en el problema,

es razonable para sistemas no magnéticos^{10,11}, limitación necesaria para el estudio en consideración.

La naturaleza simple de la molécula ión de hidrógeno, permite ubicar la teoría de su adsorción sobre metales de transición dentro del contexto de las teorías desarrolladas para examinar el problema de la adsorción de hidrógeno sobre tales superficies. En un comienzo fue de uso frecuente el modelo que introdujera Anderson¹² para tratar aleaciones diluídas. Muy informativos fueron los trabajos de Newns^{13,14}, Grimley¹⁵, Grimley y Thorpe¹⁶, y Schrieffer¹⁷. En el Hamiltoniano de Anderson, los electrones en el metal están descritos por funciones de onda no localizadas, pero aún así el modelo muestra como, en la adsorción química, los electrones pueden estar bien localizados por enlaces con la superficie, de modo que es posible ilustrarla en un contexto "molecular". Sin embargo, si esta localización ocurre, aparece una dificultad en el uso del modelo de Anderson ya que aparecen las correlaciones coulombianas entre electrones que participan en el proceso de la adsorción. Cabe señalar que el modelo anterior lleva consigo la no consideración de la posible superposición de estados del átomo adsorbido con estados de la superficie, es decir, ignora la sobrecompletitud de la base que se ha de considerar para describir el sistema. Otros modelos que ignoran también esta sobrecompletitud fueron usados con posterioridad.

Entre ellos se encuentra el trabajo de Cyrot - Lackmann, Desjonqueres y Gaspard¹⁸ que estudia las densidades de estado sobre adsorbatos encima de superficies de sólidos de bandas angostas (i.e. metales de transición). Estos autores tratan el problema mediante el método de los momentos¹⁹ que proporciona una vía para calcular propiedades electrónicas de sistemas sin que se conozcan sus auto-estados. Es un excelente método para obtener densidades de estados localizadas y la posibilidad de adecuarlo a situaciones que requieren un tratamiento que considere la superposición de autofunciones, aparece sugestiva.

La teoría que se muestra adecuada para el presente trabajo es la basada en las pseudo-funciones de Green^{20.21}. El método de las funciones de Green constituye una de las herramientas más poderosas para la determinación de la densidad de estado de los electrones de un sistema. El método de las pseudo-funciones de Green es una generalización. Aplicado al problema de la adsorción considera de manera explícita la superposición de las autofunciones del adsorbato con las de la superficie. Necesita sin embargo conocer estas autofunciones y sus autovalores, es decir, conocer las funciones de Green de la superficie aislada. Estas funciones de Green fueron calculadas por Kalkstein y Soven⁸ para superficies de metales de transición y su aplicación al problema de la adsorción se reveló de bas-

tante utilidad en el estudio que hicieran Einstein y Schrieffer³ acerca de la interacción indirecta entre adsorbatos sobre un sólido tipo "enlace fuerte" (tight-binding).

En el capítulo II se describe el problema de esta Tesis mediante un formalismo general que incluye la posibilidad de una superposición de las funciones de onda de la molécula adsorta con las funciones de onda de los orbitales atómicos de los átomos de la superficie. Este formalismo es una extensión del introducido por Bagchi y Cohen²² para tratar el problema de la adsorción química considerando la sobre-completitud del conjunto de funciones de onda del átomo adsorto con las de la superficie, para el caso en que no se consideren explícitamente las correlaciones coulombianas. En el capítulo III se calculan las densidades de estado y la energía de interacción en la molécula adsorbida para el caso más simple de adsorción, y se escriben los resultados de un cálculo numérico. Finalmente, en el capítulo IV, se escriben algunas conclusiones.

I I Formalismo general



Nuestro sistema modelo consistirá de una molécula ión hidrógeno H_2^+ , en la vecindad de una superficie de un metal de transición. El potencial de la superficie provocará una interacción entre los estados ligante y antiligante de la molécula ión con los estados electrónicos de la superficie, y como consecuencia de ello la interacción entre los protones de la molécula otrora libre se verá modificada. Como queremos un sistema neutro consideraremos al metal con $N+1$ electrones.

Para tratar al sistema dentro del formalismo de las funciones de Green consideraremos el problema como el de $N+2$ electrones del sistema combinado metal- H_2^+ ; con ello el Hamiltoniano del sistema es ($\hbar = 1$):

$$H = \sum_{i=1}^{N+2} \left(-\frac{\nabla_i^2}{2m} + V_M(\underline{r}_i) + V(\underline{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N+2} U(\underline{r}_i, \underline{r}_j) + H_F \quad (2-1)$$

donde \vec{r}_i es el vector de posición del i -ésimo electrón, y

$$V_M(\vec{r}_i) = \text{potencial de un electrón en el campo de los iones del metal;} \quad (2-2)$$

$$V(\vec{r}_i) = \text{potencial de un electrón en el campo de los protones A y B;} \quad (2-3)$$

$$U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \text{correlaciones coulombianas entre electrones;} \quad (2-4)$$

$$H_F = \text{interacción entre los iones del sistema combinado.} \quad (2-5)$$

En el presente cálculo las correlaciones coulombianas no se considerarán explícitamente, ya que, de acuerdo a los argumentos introducidos en el capítulo I podemos considerarlas implícitamente mediante renormalizaciones de parámetros del sistema (centro de gravedad de la banda del metal, energía de los estados de la molécula adsorbida). En cuanto al término H_F se tiene que para una determinada configuración de los protones adsorbidos y dentro de la aproximación de Born-Openheimer²⁴, es una constante en la energía, de modo que puede ser omitido para los efectos de calcular las funciones de Green del sistema. La parte de este término correspondiente a la repulsión

coulombiana entre los protones A y B será agregada oportunamente a la energía de interacción entre ellos via la superficie.

Con estas aproximaciones el Hamiltoniano (2-1) es, en el formalismo de segunda cuantización:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{1}{2m} \int d^3 \underline{r} \psi^\dagger(\underline{r}) \nabla_{\underline{r}}^2 \psi(\underline{r}) \\
 & + \int d^3 \underline{r} \psi^\dagger(\underline{r}) V_M(\underline{r}) \psi(\underline{r}) \\
 & + \int d^3 \underline{r} \psi^\dagger(\underline{r}) V(\underline{r}) \psi(\underline{r}) \quad (2-10)
 \end{aligned}$$

donde los $\psi(\underline{r})$ son los operadores de campo fermiónicos que satisfacen las relaciones de anticonmutación

$$\{\psi(\underline{r}), \psi^\dagger(\underline{r}')\}_+ = \delta(\underline{r} - \underline{r}') \quad (2-11)$$

$$\{\psi(\underline{r}), \psi(\underline{r}')\}_+ = \{\psi^\dagger(\underline{r}), \psi^\dagger(\underline{r}')\}_+ = 0$$

Para el Hamiltoniano " a un cuerpo" (2-10) se define la función de Green en la forma

$$G(\underline{r}, t; \underline{r}', 0) = -i \langle T \psi(\underline{r}, t) \psi^\dagger(\underline{r}', 0) \rangle \quad (2-12)$$

donde T es el operador de ordenación temporal definido de modo que

$$\langle T \psi(\underline{r}, t) \psi^\dagger(\underline{r}', 0) \rangle = \begin{cases} \langle \psi(\underline{r}, t) \psi^\dagger(\underline{r}', 0) \rangle & t \geq 0 \\ \langle \psi^\dagger(\underline{r}', 0) \psi(\underline{r}, t) \rangle & t < 0 \end{cases} \quad (2-13)$$

Los promedios $\langle \dots \rangle$ se refieren al estado fundamental de todo el sistema. La función de Green (2-12) satisface la ecuación de movimiento

$$i \frac{\partial}{\partial t} G(\underline{r}, t; \underline{r}', 0) = \delta(t) \delta(\underline{r} - \underline{r}') - i \langle T [\psi(\underline{r}, t), H] \psi^\dagger(\underline{r}', 0) \rangle \quad (2-14)$$

donde

$$[\Psi(\underline{r}, t), H] = \Psi(\underline{r}, t) H - H \Psi(\underline{r}, t) \quad (2-15)$$

Usando (2-10) para H en (2-14) se obtiene

$$i \frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}, t; \underline{r}', 0) = \delta(t) \delta(\underline{r} - \underline{r}') + H_1 g(\underline{r}, t; \underline{r}', 0) \quad (2-16)$$

donde se ha definido el Hamiltoniano "a un cuerpo"

$$H_1 = -\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_M(\underline{r}) + V(\underline{r}) \quad (2-17)$$

Para usar las funciones de Green en el cálculo de magnitudes físicas es necesario conocer las autofunciones del sistema y sus correspondientes autovalores. Nuestro interés es hacer uso de las autofunciones del electrón en el metal y de las del electrón en la molécula ión hidrógeno. Las primeras satisfacen la ecuación

$$\left[-\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_M(\underline{r}) \right] \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \varepsilon_{\underline{k}} \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) \quad (2-18)$$

donde $\varepsilon_{\underline{k}}$ representa a las autoenergías y $\varphi_{\underline{k}}$ las autofunciones. Para las autofunciones de la molécula H_2^+ se tomarán las funciones que definen a los estados ligante y antiligante, i.e.,

$$\psi_b(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\Delta)}} (u_{1sA}(\mathbf{r}) + u_{1sB}(\mathbf{r})) \quad (2-19)$$

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-\Delta)}} (u_{1sA}(\mathbf{r}) - u_{1sB}(\mathbf{r})) \quad (2-20)$$

donde u_{1sA} y u_{1sB} son las funciones de onda del estado 1s del átomo de hidrógeno, en torno a \underline{R}_A y \underline{R}_B respectivamente. Δ es la integral de superposición de tales funciones. Las energías correspondientes a los estados ψ_a y ψ_b están dadas por

$$E_b = E_0 + (J(D) + K(D))/(1 + \Delta(D)) \quad (2-21)$$

$$E_a = E_0 + (J(D) - K(D))/(1 - \Delta(D)) \quad (2-22)$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno; a_0 el radio de Bohr y $D = |\underline{R}_A - \underline{R}_B|/a_0$. J es la interacción coulombiana de un electrón en un orbital 1s sobre el protón A con el protón B y está dada por

$$J(D) = (e^2/a_0) \cdot \left(-\frac{1}{D} + \exp(-2D) \left(1 + \frac{1}{D} \right) \right), \quad (2-23)$$

K es la integral de intercambio y tiene la forma

$$K(D) = -(e^2/a_0) \cdot \exp(-D) \cdot (1 + D) \quad (2-24)$$

Ahora bien, el conjunto de auto-funciones $\varphi_{\underline{k}}$ es completo de modo que si agregamos a él las funciones φ_a y φ_b el nuevo conjunto $\{\varphi_{\underline{k}}, \varphi_a, \varphi_b\}$ será sobrecompleto para describir al sistema combinado, es decir, los orbitales extra φ_a y φ_b pueden desarrollarse en términos de los $\varphi_{\underline{k}}$, en notación de Dirac significa

$$|a\rangle = \sum_{\underline{k}} |\underline{k}\rangle \langle \underline{k}|a\rangle \equiv \sum_{\underline{k}} \Delta_{\underline{k}a} |\underline{k}\rangle \quad (2-25)$$

$$|b\rangle = \sum_{\underline{k}} |\underline{k}\rangle \langle \underline{k}|b\rangle \equiv \sum_{\underline{k}} \Delta_{\underline{k}b} |\underline{k}\rangle \quad (2-26)$$

En términos del conjunto sobre completo, expandimos al operador de campo $\Psi(\underline{r})$ en la forma

$$\Psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) b_{\underline{k}} + \varphi_a(\underline{r}) b_a + \varphi_b(\underline{r}) b_b \quad (2-27)$$

Por otra parte, la completitud del conjunto $\{\varphi_{\underline{k}}\}$ permite expandir también en la forma

$$\Psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) c_{\underline{k}} \quad (2-28)$$

donde $c_{\underline{k}}$ es un operador fermiónico, i.e.,

$$\{c_{\underline{k}}, c_{\underline{k}'}^\dagger\} = \delta_{\underline{k}\underline{k}'} \quad ; \quad \{c_{\underline{k}}, c_{\underline{k}'}\} = 0 = \{c_{\underline{k}}^\dagger, c_{\underline{k}'}^\dagger\} \quad (2-29)$$

Además como las autofunciones $\varphi_{\underline{k}}$ son ortogonales se tiene

$$c_{\underline{k}} = \int d^3r \varphi_{\underline{k}}^*(\underline{r}) \Psi(\underline{r}) \quad (2-30)$$

y por lo tanto es posible escribir una relación entre los coeficientes de la expansión (2-27)

$$c_{\underline{k}} = b_{\underline{k}} + \Delta_{\underline{k}a} b_a + \Delta_{\underline{k}b} b_b \quad (2-31)$$

Observemos que la elección de b_a y b_b determina una expansión. Por ejemplo, si se toma $b_a = b_b = 0$, la expansión es la dada por (2-28). Como queremos que el sistema venga descrito por las funciones del metal y las funciones que describen a los estados ligante y antiligante de la molécula H_2^+ , exigimos que b_b sea un operador de destrucción de un electrón en el estado ligante, y lo análogo para b_a , por lo tanto

$$b_b = c_b = \int d^3r \varphi_b^*(\underline{r}) \Psi(\underline{r}) \quad (2-32)$$

$$b_a = c_a = \int d^3r \varphi_a^*(\underline{r}) \Psi(\underline{r}) \quad (2-33)$$

que aplicado a (2-31) implica

$$b_{\underline{k}} = c_{\underline{k}} - \Delta_{\underline{k}a} c_a - \Delta_{\underline{k}b} c_b \quad (2-34)$$

es claro que el operador $b_{\underline{k}}$ destruye a un electrón en un estado

$$\varphi_{\underline{k}}^b(\underline{r}) = \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) - \Delta_{\underline{k}a} \varphi_a(\underline{r}) - \Delta_{\underline{k}b} \varphi_b(\underline{r}) \quad (2-35)$$

que es un pseudo-estado formado a partir del estado $\varphi_{\underline{k}}(\underline{r})$, que recuerda al método de ondas planas ortogonalizadas (OPW).

Útiles son las relaciones que se obtienen de reemplazar (2-25) y (2-26) en (2-32) y (2-33)

$$c_a = \sum_{\underline{k}} \Delta_{a\underline{k}} c_{\underline{k}} \quad ; \quad c_b = \sum_{\underline{k}} \Delta_{b\underline{k}} c_{\underline{k}} \quad (2-36)$$

$$c_a^\dagger = \sum_{\underline{k}} c_{\underline{k}}^\dagger \Delta_{\underline{k}a} \quad ; \quad c_b^\dagger = \sum_{\underline{k}} c_{\underline{k}}^\dagger \Delta_{\underline{k}b} \quad (2-37)$$

A continuación introducimos las pseudo-funciones de Green mediante las definiciones

$$G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) = -i \langle T b_{\underline{k}}(t) c_{\underline{k}'}^\dagger(0) \rangle \quad (2-38)$$

$$G_{a\underline{k}}(t) = -i \langle T b_a(t) c_{\underline{k}}^\dagger(0) \rangle \quad (2-39)$$

$$G_{\underline{k}a}(t) = -i \langle T b_{\underline{k}}(t) c_a^\dagger(0) \rangle \quad (2-40)$$

$$G_{b\underline{k}}(t) = -i \langle T b_b(t) c_{\underline{k}}^\dagger(0) \rangle \quad (2-41)$$

$$G_{\underline{k}b}(t) = -i \langle T b_{\underline{k}}(t) c_b^\dagger(0) \rangle \quad (2-42)$$

$$G_{aa}(t) = -i \langle T b_a(t) c_a^\dagger(0) \rangle \quad (2-43)$$

$$G_{bb}(t) = -i \langle T b_b(t) c_b^\dagger(0) \rangle \quad (2-44)$$

$$G_{ab}(t) = -i \langle T b_a(t) c_b^\dagger(0) \rangle \quad (2-45)$$

$$G_{ba}(t) = -i \langle T b_b(t) c_a^\dagger(0) \rangle \quad (2-46)$$

Usando las relaciones (2-36) y (2-37) en (2-40),
(2-42...46), se obtiene

$$G_{\underline{k}a}(t) = \sum_{\underline{k}'} G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) \Delta_{\underline{k}'a} \quad (2-47)$$

$$G_{\underline{k}b}(t) = \sum_{\underline{k}'} G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) \Delta_{\underline{k}'b} \quad (2-48)$$

$$G_{aa}(t) = \sum_{\underline{k}'} G_{a\underline{k}'}(t) \Delta_{\underline{k}'a} \quad (2-49)$$

$$G_{bb}(t) = \sum_{\underline{k}'} G_{b\underline{k}'}(t) \Delta_{\underline{k}'b} \quad (2-50)$$

$$G_{ba}(t) = \sum_{\underline{k}'} G_{b\underline{k}'}(t) \Delta_{\underline{k}'a} \quad (2-51)$$

$$G_{ab}(t) = \sum_{\underline{k}'} G_{a\underline{k}'}(t) \Delta_{\underline{k}'b} \quad (2-52)$$

lo cual muestra que $G_{\underline{k}\underline{k}}$, $G_{a\underline{k}}$ y $G_{b\underline{k}}$ son los únicos elementos independientes de las pseudo-funciones de Green. Notemos además que si definimos la función de Green verdadera del sistema mediante

$$G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) = -i \langle T C_{\underline{k}}(t) C_{\underline{k}'}^\dagger(0) \rangle \quad (2-53)$$

la relación (2-31) nos permite escribir

$$G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) = G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) + \Delta_{\underline{k}a} G_{a\underline{k}'}(t) + \Delta_{\underline{k}b} G_{b\underline{k}'}(t) \quad (2-54)$$

que indica la forma en que están relacionadas las funciones de Green de la representación (2-28) con las de la representación (2-27).

Con todo lo anterior consideremos la función de Green $G(\underline{r}, t; \underline{r}', 0)$ definida en (2-12); se tendrá en base a (2-54)

$$G(\underline{r}, t; \underline{r}', 0) = \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) \varphi_{\underline{k}'}^*(\underline{r}') \cdot \left\{ G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) + \Delta_{\underline{k}a} G_{a\underline{k}'}(t) + \Delta_{\underline{k}b} G_{b\underline{k}'}(t) \right\} \quad (2-55)$$

que reemplazado en (2-16) da

$$i \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) \varphi_{\underline{k}'}^*(\underline{r}') \cdot \left[\frac{\partial}{\partial t} G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) + \Delta_{\underline{k}a} \frac{\partial}{\partial t} G_{a\underline{k}'}(t) + \Delta_{\underline{k}b} \frac{\partial}{\partial t} G_{b\underline{k}'}(t) \right] = \delta(t) \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) \varphi_{\underline{k}'}(\underline{r}') \delta_{\underline{k}\underline{k}'} +$$

$$+ H_1(\underline{r}) \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) \varphi_{\underline{k}'}(\underline{r}') [G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) + \Delta_{\underline{k}a} G_{a\underline{k}'}(t) + \Delta_{\underline{k}b} G_{b\underline{k}'}(t)] \quad (2-56)$$

Definiendo la transformada de Fourier

$$G_{\underline{k}\underline{k}'}(E) = \int dt e^{iEt} G_{\underline{k}\underline{k}'}(t) \quad (2-57)$$

se obtiene, escribiendo

$$\varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \langle \underline{r} | \underline{k} \rangle$$

$$\varphi_{\underline{k}}^*(\underline{r}) = \langle \underline{k} | \underline{r} \rangle$$

(2-58)

$$E \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \langle \underline{r} | \underline{k} \rangle \langle \underline{k}' | \underline{r}' \rangle [G_{\underline{k}\underline{k}'}(E) + \Delta_{\underline{k}a} G_{a\underline{k}'}(E) + \Delta_{\underline{k}b} G_{b\underline{k}'}(E)] = \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \langle \underline{r} | \underline{k} \rangle \langle \underline{k}' | \underline{r}' \rangle \delta_{\underline{k}\underline{k}'} +$$

$$+ H_1 \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \langle \underline{r} | \underline{k} \rangle \langle \underline{k}' | \underline{r}' \rangle [G_{\underline{k}\underline{k}'}(E) + \Delta_{\underline{k}a} G_{a\underline{k}'}(E) + \Delta_{\underline{k}b} G_{b\underline{k}'}(E)] \quad (2-59)$$

y usando la completitud y ortogonalidad de las funciones $|\underline{k}\rangle$ se obtiene finalmente

$$\sum_{\underline{k}''} \langle \underline{k} | E - H_1 | \underline{k}'' \rangle G_{\underline{k}''\underline{k}'}(E) + \langle \underline{k} | E - H_1 | a \rangle G_{a\underline{k}'}(E) + \langle \underline{k} | E - H_1 | b \rangle G_{b\underline{k}'}(E) = \delta_{\underline{k}\underline{k}'} \quad (2-60)$$

y mientras no se efectúe una elección para definir los operadores b_a y b_b , esta será la única ecuación para los elementos independientes de las pseudo-funciones de Green. Mostraremos a continuación que la elección de b_a y b_b conduce a un sistema cerrado de ecuaciones para tales elementos. Pero antes notemos que el Hamiltoniano $H_1(\underline{x})$ puede escribirse como

$$H_1(\underline{r}) = H_0(\underline{r}) + V_M(\underline{r}) \quad (2-61)$$

con
$$H_0(\underline{r}) = -\frac{\nabla_{\underline{r}}^2}{2m} + V(\underline{r})$$

o bien como

$$H_1(\underline{r}) = H_1^M(\underline{r}) + V(\underline{r}) \quad (2-62)$$

con
$$H_1^M(\underline{r}) = -\frac{\nabla_{\underline{r}}^2}{2m} + V_M(\underline{r})$$

Con la forma (2-61) se obtiene

$$\langle \underline{k} | H_1 | a \rangle = E_a \Delta_{\underline{k}a} + \langle \underline{k} | V_M | a \rangle \quad (2-63)$$

$$\langle \underline{k} | H_1 | b \rangle = E_b \Delta_{\underline{k}b} + \langle \underline{k} | V_M | b \rangle \quad (2-64)$$

Asignando al Hamiltoniano H_1^M la función de Green $G^M(E)$, que por definición satisface

$$(E - H_1^M) G^M(E) = \mathbb{1} \quad (2-65)$$

resulta

$$\langle \underline{k} | E - H_1 | \underline{k}'' \rangle = [G^M(E)]_{\underline{k}\underline{k}''}^{-1} - \langle \underline{k} | V | \underline{k}'' \rangle \quad (2-66)$$

Usando (2-63), (2-64) y (2-66), la relación (2-60) es

$$\begin{aligned} & \sum_{\underline{k}''} [(G''(E))_{\underline{k}\underline{k}''}^{-1} - \langle \underline{k} | V | \underline{k}'' \rangle] \cdot G_{\underline{k}''\underline{k}'}(E) \\ & + [\Delta_{\underline{k}a} E - E_a \Delta_{\underline{k}a} - \langle \underline{k} | V_M | a \rangle] \cdot G_{a\underline{k}'}(E) \\ & + [\Delta_{\underline{k}b} E - E_b \Delta_{\underline{k}b} - \langle \underline{k} | V_M | b \rangle] \cdot G_{b\underline{k}'}(E) = \delta_{\underline{k}\underline{k}'} \quad (2-60') \end{aligned}$$

Eligiendo a los operadores b_a y b_b en la forma (2-32) y (2-33), se obtiene al combinar las relaciones (2-34) y (2-36)

$$\sum_{\underline{k}} \Delta_{a\underline{k}} b_{\underline{k}} = 0 \quad ; \quad \sum_{\underline{k}} \Delta_{b\underline{k}} b_{\underline{k}} = 0 \quad (2-67)$$

lo cual implica

$$\sum_{\underline{k}} \Delta_{a\underline{k}} G_{\underline{k}\underline{k}'}(E) = 0 \quad ; \quad \sum_{\underline{k}} \Delta_{b\underline{k}} G_{\underline{k}\underline{k}'}(E) = 0 \quad (2-68)$$

al usar esto en la relación (2-54) y considerando (2-49) y (2-50) se tiene

$$\sum_{\underline{k}\underline{k}'} \Delta_{a\underline{k}} G_{\underline{k}\underline{k}'}(E) \Delta_{\underline{k}'a} = G_{aa}(E) \quad (2-69)$$

$$\sum_{\underline{k}\underline{k}'} \Delta_{b\underline{k}} G_{\underline{k}\underline{k}'}(E) \Delta_{\underline{k}'b} = G_{bb}(E) \quad (2-70)$$

que dice que G_{aa} y G_{bb} son las proyecciones de la función de Green $G_{kk}(E)$ sobre los estados antiligante y ligante de la molécula H_2^+ , respectivamente.

Usando (2-68) en (2-60) se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\sum_{\tilde{k}'} [(G^M(E))_{\tilde{k}\tilde{k}'}^{-1} - \langle \tilde{k} | V | \tilde{k}' \rangle] \cdot G_{\tilde{k}'\tilde{k}}(E) + [\Delta_{\tilde{k}a}E - E_a \Delta_{\tilde{k}a} - \langle \tilde{k} | V_M | a \rangle] \cdot G_{a\tilde{k}}(E) + [\Delta_{\tilde{k}b}E - E_b \Delta_{\tilde{k}b} - \langle \tilde{k} | V_M | b \rangle] \cdot G_{b\tilde{k}} = \delta_{\tilde{k}\tilde{k}'}$$

$$- \sum_{\tilde{k}'} \langle a | H_1 | \tilde{k}' \rangle \cdot G_{\tilde{k}'\tilde{k}}(E) + \langle a | E - H_1 | a \rangle \cdot G_{a\tilde{k}}(E) + \langle a | E - E_1 | b \rangle \cdot G_{b\tilde{k}}(E) = \Delta_{a\tilde{k}} \quad (2-71)$$

$$- \sum_{\tilde{k}'} \langle b | H_1 | \tilde{k}' \rangle \cdot G_{\tilde{k}'\tilde{k}}(E) + \langle b | E - H_1 | a \rangle \cdot G_{a\tilde{k}}(E) + \langle b | E - H_1 | b \rangle \cdot G_{b\tilde{k}}(E) = \Delta_{b\tilde{k}} \quad (2-72)$$

Este sistema de ecuaciones se resuelve en el Apéndice 1., obteniéndose para los elementos diagonales

$$G_{kk}(E) = G_{kk}^M(E) \cdot \left\{ 1 - (E\Delta_{ka} - \tilde{V}_{ka}) \cdot S_k^a(E) - (E\Delta_{kb} - \tilde{V}_{kb}) \cdot S_k^b(E) \right\} \quad (2-73)$$

$$G_{aa}(E) = \frac{1 + \sum_k \tilde{V}_{ak} G_{kk}^M(E) \{ \Delta_{ka} - W_{kb}^{(E)} N_{ba}(E) \} + (V_M)_{ab} N_{ba}(E)}{E - \tilde{E}_a + \sum_k \tilde{V}_{ak} G_{kk}^M(E) W_{ka}^{(E)}} \quad (2-74)$$

$$G_{bb}(E) = \frac{1 + \sum_k \tilde{V}_{bk} G_{kk}^M(E) \{ \Delta_{kb} - W_{ka}^{(E)} N_{ab}(E) \} + (V_M)_{ba} N_{ba}(E)}{E - \tilde{E}_b + \sum_k \tilde{V}_{bk} G_{kk}^M(E) W_{kb}^{(E)}} \quad (2-75)$$

donde se ha definido

$$\tilde{V}_{\underline{k}a} = E_a \Delta_{\underline{k}a} + \langle \underline{k} | V_M | a \rangle \quad (2-76)$$

$$\tilde{V}_{\underline{k}b} = E_b \Delta_{\underline{k}b} + \langle \underline{k} | V_M | b \rangle \quad (2-77)$$

$$\tilde{E}_a = E_a + \langle a | V_M | a \rangle \quad (2-78)$$

$$\tilde{E}_b = E_b + \langle b | V_M | b \rangle \quad (2-79)$$

$$W_{\underline{k}a}(E) = E \Delta_{\underline{k}a} - \tilde{V}_{\underline{k}a} \quad (2-80)$$

$$W_{\underline{k}b}(E) = E \Delta_{\underline{k}b} - \tilde{V}_{\underline{k}b} \quad (2-81)$$

$$(V_M)_{ab} = \langle a | V_M | b \rangle \quad (2-82)$$

$$S_{\underline{k}}^a(E) = \frac{1}{u(E) + \gamma_a(E)} \cdot \left\{ \Delta_{a\underline{k}} + V_{a\underline{k}} G_{\underline{k}\underline{k}}^M(E) \right.$$

$$\left. - \frac{\gamma_b(E) \cdot (\Delta_{b\underline{k}} + \tilde{V}_{b\underline{k}} G_{\underline{k}\underline{k}}^M(E))}{u(E) + \gamma_b(E)} \right\}$$

$$\cdot \left\{ 1 - \frac{\gamma_a(E) \cdot \gamma_b(E)}{(u(E) + \gamma_a(E)) \cdot (u(E) + \gamma_b(E))} \right\}^{-1} \quad (2-83)$$

con

$$u(E) = 1 - \frac{(V_M)_{ab} (V_M)_{ba}}{(E - \tilde{E}_a)(E - \tilde{E}_b)} \quad (2-84)$$

$$Y_a(E) = \sum_{\underline{k}} G_{\underline{k}\underline{k}}^M(E) \tilde{V}_{a\underline{k}} W_{\underline{k}a} \quad (2-85)$$

$$Y_b(E) = \sum_{\underline{k}} G_{\underline{k}\underline{k}}^M(E) \tilde{V}_{b\underline{k}} W_{\underline{k}b} \quad (2-86)$$

$$N_{ab}(E) = \sum_{\underline{k}} S_{\underline{k}}^a(E) \Delta_{\underline{k}b} \quad (2-87)$$

$$N_{ba}(E) = \sum_{\underline{k}} S_{\underline{k}}^b(E) \Delta_{\underline{k}a} \quad (2-88)$$

Se han despreciado los términos del tipo $\langle \underline{k} | V | \underline{k}' \rangle$ suponiendo que la presencia de la molécula no altera el campo autoconsistente que actúa sobre los electrones del metal.

A continuación introducimos la densidad de estados del sistema definiéndola como

$$\rho(E) = \sum_{\nu} \delta(E - E_{\nu}) \quad (2-89)$$

donde E_{ν} representa a la energía de sus estados. En nuestro

caso (2-89) es

$$\rho(E) = \delta(E - \tilde{E}_a) + \delta(E - \tilde{E}_b) + \sum_{\tilde{k}} \delta(E - \epsilon_{\tilde{k}}) \quad (2-90)$$

o bien

$$\begin{aligned} \rho(E) = & -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{E - \tilde{E}_a + i\epsilon} - \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{E - \tilde{E}_b + i\epsilon} \\ & - \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\tilde{k}} \frac{1}{E - \epsilon_{\tilde{k}} + i\epsilon} \end{aligned} \quad (2-91)$$

donde ϵ es un infinitesimal positivo. Por otra parte la relación (2-60) escrita en la forma

$$(E - H_1 + i\epsilon) \cdot G(E) = \mathbb{1} \quad (2-92)$$

implica

$$\langle \tilde{k} | \frac{1}{E - H_1 + i\epsilon} | \tilde{k} \rangle = \frac{1}{E - \epsilon_{\tilde{k}} + i\epsilon} \quad (2-93)$$

$$\langle a | \frac{1}{E - H_1 + i\epsilon} | a \rangle = \frac{1}{E - \tilde{E}_a + i\epsilon} \quad (2-94)$$

$$\langle b | \frac{1}{E - H_1 + i\epsilon} | b \rangle = \frac{1}{E - \tilde{E}_b + i\epsilon} \quad (2-95)$$

es decir, podemos escribir

$$\begin{aligned} \rho(E) = & -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{aa}(E) - \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{bb}(E) \\ & - \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\underline{k}} G_{\underline{k}\underline{k}}(E) \end{aligned} \quad (2-96)$$

o sea,

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Traza } G(E) \quad (2-97)$$

Conociendo la densidad de estados se puede calcular la energía del sistema mediante la relación

$$W = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} dE \cdot E \cdot \rho(E) \quad (2-98)$$

donde el factor 2 está por el spin y ϵ_F es la energía de Fermi definida por la condición

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} dE \cdot \rho(E) = 1 \quad (2-99)$$

Nuestro interés es calcular la energía de interacción lateral en la molécula, es decir, la energía de interacción entre los protones. Para ello comparamos la energía del sistema para el caso en que los protones estén separados por una distancia $r_{AB} = |\underline{R}_A - \underline{R}_B|$ uno del otro con aquella que corresponde a una separación infinita, es decir, la energía de interacción vendrá dada por

$$W_{INT}^{r_{AB}} = W^{(r_{AB})} - W^{(\infty)} + W_c^{r(A,B)} \quad (2-100)$$

donde $W_c^{r(A,B)}$ es la repulsión coulombiana entre los protones.

La variación de la densidad de estados debida a la interacción será

$$\Delta \rho^{r_{AB}}(E) = \rho^{(r_{AB})}(E) - \rho^{(\infty)}(E) \quad (2-101)$$

Por otra parte, la conservación de la carga implica

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F(r_{AB})} \rho^{(r_{AB})}(E) dE = \int_{-\infty}^{\epsilon_F(\infty)} \rho^{(\infty)}(E) dE \quad (2-102)$$

donde se ha explicitado una posible dependencia de la energía de Fermi con r_{AB} .

Definiendo

$$\Delta \epsilon_F = \epsilon_F(r_{AB}) - \epsilon_F(\infty) \quad (2-103)$$

Las relaciones (2-101) y (2-102) implican al tomar $\Delta \epsilon_F$ muy pequeño,

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \Delta \rho^{r_{AB}}(E) dE = -\Delta \epsilon_F \cdot \rho^{(\infty)}(\epsilon_F) \quad (2-104)$$

donde se ha escrito $\epsilon_F = \epsilon_F^{(r_{AB})}$. Además

$$W_{INT}^{r_{AB}} = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} E \cdot \Delta \rho^{r_{AB}}(E) dE - 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F(\infty)} E \cdot \rho^{(\infty)}(E) dE + W_C^{r(A,B)}$$

$$= 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} E \Delta \rho^{r_{AB}}(E) - 2 \Delta \epsilon_F \cdot \epsilon_F \rho^{(\infty)}(\epsilon_F) + W_C^{r(A,B)}$$

(2-105)

que con (2-104) da

$$W_{INT}^{r_{AB}} = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} (E - \epsilon_F) \cdot \Delta \rho^{r_{AB}}(E) dE + W_C^{r(A,B)} \quad (2-106)$$

Hasta aquí el formalismo general.

III Aplicación del formalismo.

En este capítulo aplicaremos el formalismo del capítulo anterior al caso de una molécula ión hidrógeno adsorbida en una superficie definida por el plano (100) de un sólido b.c.c. (cubo de cuerpo centrado). Los estados electrónicos de la superficie se considerarán dentro de la aproximación de enlace fuerte (tight-binding)²⁵.

Para los estados de la molécula se tomarán sus estados ligante y antiligante definidos en (2-19) y (2-20). Como primera aproximación supondremos que la molécula interactuará sólo con la superficie y con ningún otro plano interior del cristal semi-infinito. En tal caso tomamos para los estados de la superficie los siguientes (apéndice 2)

$$|k_{\parallel}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{R_{\parallel}} |R_{\parallel}\rangle \cdot e^{-i k_{\parallel} \cdot R_{\parallel}} \quad (3-1)$$

donde N_{\parallel} es el número de átomos de la superficie y R_{\parallel} las componentes paralelas a la superficie de los vectores de posición de sus átomos. La superficie quedará completamente descrita por el conjunto de funciones $|k_{\parallel}\rangle$ que resulta de asignar al vector k_{\parallel} todos los vectores de la primera zona de Brillouin bidimensional correspondiente a la estructura de la superficie. La función (3-1) es una función de

Bloch respecto a desplazamientos paralelos al plano. Ahora bien, la función de Bloch del cristal infinito es en base a los resultados del apéndice 2

$$|k_{\perp}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\perp}}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} |k_{\perp} n\rangle \cdot e^{i n k_{\perp} d} \quad (3-2)$$

donde

$$|k_{\perp} n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{R_{\parallel}} |n d + R_{\parallel} + z_n\rangle \cdot e^{i k_{\parallel} \cdot (R_{\parallel} + z_n)} \quad (3-3)$$

lo cual indica que las funciones $\langle r | n d + R_{\parallel} + z_n \rangle$ son funciones de Wannier, es decir, están muy localizadas dentro de una celda primitiva. Estas funciones decaen más rápido que cualquier potencia no nula de $1/r$. Por simplicidad supondremos despreciables las magnitudes $\Delta_{k_{\parallel} a}$ y $\Delta_{k_{\parallel} b}$ que son la generalización de las definidas en (2-25) y (2-26) para el caso en que se considera sólo el plano que define a la superficie.

Bajo la suposición de que la formación de una superficie no altera el campo autoconsistente que actúa sobre los electrones del cristal infinito, la función de Green del plano superficial es, en base a los resultados del apéndice 2

$$G_{k_{\parallel} k_{\parallel}}^M(E) = \frac{1}{2T(k_{\parallel})^2} (\omega(k_{\parallel}) + i\mu(k_{\parallel})) \quad (3-4)$$

con

$$\omega(\underline{k}_{\parallel}) = E - W(\underline{k}_{\parallel}) \quad (3-5)$$

$$\mu(\underline{k}_{\parallel}) = \begin{cases} \left\{ 4T(\underline{k}_{\parallel})^2 - \omega(\underline{k}_{\parallel})^2 \right\}^{1/2} & \text{si } 4T(\underline{k}_{\parallel})^2 > \omega(\underline{k}_{\parallel})^2 \\ i \operatorname{sgn}(\omega(\underline{k}_{\parallel})) \cdot \left\{ \omega(\underline{k}_{\parallel})^2 - 4T(\underline{k}_{\parallel})^2 \right\}^{1/2} & \text{si } 4T(\underline{k}_{\parallel})^2 < \omega(\underline{k}_{\parallel})^2 \end{cases} \quad (3-6)$$

donde $W(\underline{k}_{\parallel})$ y $T(\underline{k}_{\parallel})$ corresponden a la expansión de la energía imperturbada del cristal infinito :

$$E_0(\underline{k}_{\parallel}) = W(\underline{k}_{\parallel}) + 2T(\underline{k}_{\parallel}) \cdot \cos k_{\perp} d \quad (3-7)$$

En la aproximación de enlace fuerte (tight-binding) se tiene para el plano (100) del cubo de cuerpo centrado

$$E_0(\underline{k}_{\parallel}) = 2E_1 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (3-8)$$

donde se ha tomado igual a cero al elemento de matriz a un centro del Hamiltoniano del cristal infinito, definiendo así el cero para la energía; E_1 es el elemento de matriz a dos centros del Hamiltoniano del cristal infinito. El parámetro de la red del plano se designa por a . La primera zona de Brillouin bidimensional correspondiente a la superficie se define de modo que

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x, k_y \leq \frac{\pi}{a} \quad (3-9)$$

De las relaciones (3-7) y (3-8) se tiene que

$$W(\underline{k}_{||}) = 2E_1 (\cos k_y a + \cos k_x a) \quad (3-10)$$

$$T(\underline{k}_{||}) = E_1$$

Para estudiar los cambios en las densidades de estado y la energía de interacción entre los protones de la molécula H_2^+ adsorta sobre la superficie, debemos considerar la disposición geométrica de los iones del sistema. Consideraremos, dentro del espíritu de un cálculo simple, que la molécula se adsorbe en la configuración que indica la figura 3-1, o sea su centro de gravedad se proyecta sobre un átomo.

Para los elementos de matriz $V_{\underline{k}_{||}a}$ y $V_{\underline{k}_{||}b}$ se tiene en base a (2-19), (2-20) y (3-3)

$$\langle \underline{k}_{||} | V_M | a^b \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{||}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \Delta)}} \sum_{R_{||}} (\langle R_{||} | V_M | A \rangle \pm \langle R_{||} | V_M | B \rangle) \cdot e^{i \underline{k}_{||} \cdot R_{||}} \quad (3-11)$$

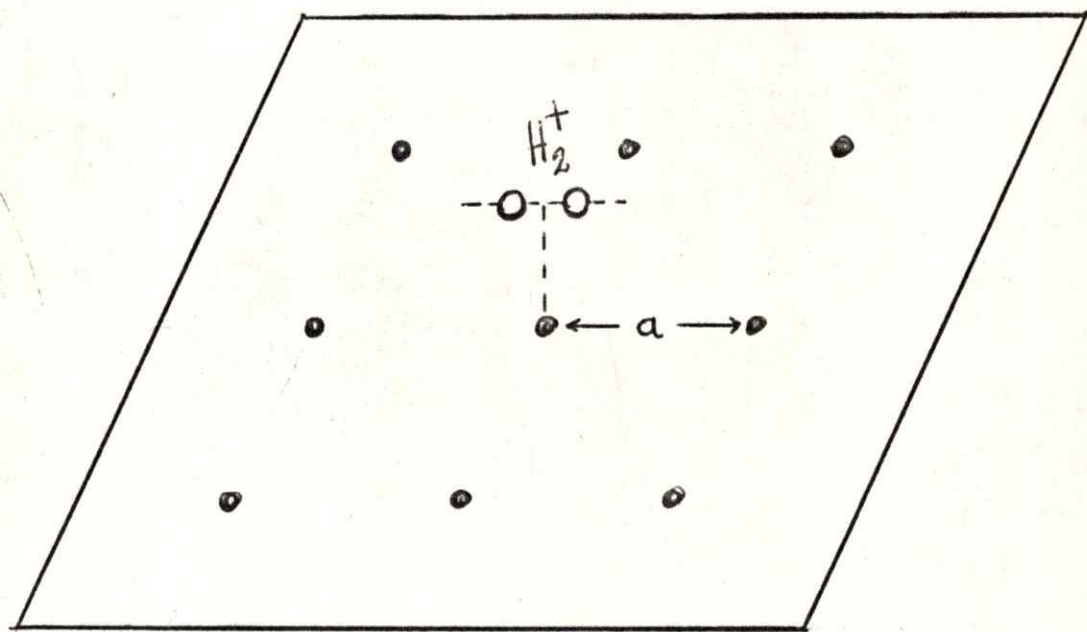


FIG. 3-1.

donde V_M es el potencial de la superficie y $|A\rangle$, $|B\rangle$ representan a los estados orbitales atómicos en torno al protón A y B respectivamente.

Suponiendo que la interacción molécula-superficie proviene principalmente de la interacción de la molécula con el átomo de la superficie sobre el cual se adsorbe se tiene:

$$\langle k_{\parallel} | V_M | A \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \langle 0 | V_M | A \rangle \quad (3-12)$$

$$\langle k_{\parallel} | V_M | B \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \langle 0 | V_M | B \rangle \quad (3-13)$$

donde se ha tomado el origen en el átomo de la superficie sobre el cual se sitúa el ión H_2^+ . Esta aproximación está sugerida por el hecho de que la distancia de adsorción característica es del orden de un radio de Bohr. Ahora bien, limitando la variación entre la distancia entre los protones a un rango no superior al parámetro de la red cristalina de la superficie parametrizamos en las magnitudes $\langle 0 | V_M | A \rangle$ y $\langle 0 | V_M | B \rangle$ tomándolas iguales a un parámetro $\sqrt{N_{\parallel}} V$. Con esto se tiene

$$\langle \tilde{k}_{||} | V_M | A \rangle = V \quad (3-14)$$

$$\langle \tilde{k}_{||} | V_M | B \rangle = V \quad (3-15)$$

y por lo tanto los elementos de matriz (3-11) son

$$V_{\tilde{k}_{||}} a = 0 \quad (3-16)$$

$$V_{\tilde{k}_{||}} b = \frac{2V}{\sqrt{2(1+\Delta)}} \quad (3-17)$$

Con todas las consideraciones anteriores los elementos diagonales de la función de Green del sistema, dadas por las relaciones (2-73) - (2-75) se reducen a :

$$G_{\tilde{k}_{||}\tilde{k}_{||}}(E) = G_{\tilde{k}_{||}\tilde{k}_{||}}^M(E) + G_{\tilde{k}_{||}\tilde{k}_{||}}^M(E)^2 \left[\frac{2V}{\sqrt{2(1+\Delta)}} \right]^2 G_{bb}(E) \quad (3-22)$$

$$G_{aa}(E) = (E - E_a)^{-1} \quad (3-23)$$

$$G_{bb}(E) = \left\{ E - E_b - \left[\frac{2V}{\sqrt{2(1+\Delta)}} \right]^2 \sum_{\tilde{k}_{||}} G_{\tilde{k}_{||}\tilde{k}_{||}}^M(E) \right\}^{-1} \quad (3-24)$$

Con estas expresiones podemos calcular la contribución a la densidad de estados de cada uno de los estados que definen el sistema. Para los estados de la superficie se observa claramente la variación debida a la interacción molécula adsorta-superficie. Para los estados de la molécula habrá una renormalización de su energía que dependerá tanto de la separación entre los protones como de la intensidad de la interacción. Todos los efectos dependen del cuadrado de la interacción. Las densidades ligante y antiligante están dadas por

$$S_b(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{I_b(E)}{(E - E_b - R_b(E))^2 + I_b(E)^2} \quad (3-25)$$

$$S_a(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{I_a(E)}{(E - E_a - R_a(E))^2 + I_a(E)^2} \quad (3-26)$$

donde se ha definido:

$$R_b(E) = \text{Re} \sum_{\tilde{k}_{||}} |V_{k_{||} a_b}|^2 \cdot G_{\tilde{k}_{||} \tilde{k}_{||}}^M(E) \quad (3-27)$$

$$I_{ab}(E) = \text{Im} \sum_{\tilde{k}_{||}} |V_{\tilde{k}_{||}ab}|^2 \cdot G_{\tilde{k}_{||}\tilde{k}_{||}}^M(E) \quad (3-28)$$

En base a (3-4), (3-5), (3-6) y (3-8) notemos que

$$-6E_1 < I_{ab}(E) < +6E_1 \quad (3-29)$$

que da un ancho, para la banda de los estados de la superficie, igual a $12E_1$. En la figura 3-2 aparecen calculados $I_a(E)$, $I_b(E)$, $R_a(E)$ y $R_b(E)$. La regularidad de $I_a(E)$ y $I_b(E)$ indican que los posibles máximos y puntos de inflexión de las densidades de estados estarán dominados principalmente por las magnitudes $R_a(E)$ y $R_b(E)$. Fuera de la banda, es decir, fuera del intervalo definido en (3-29) se tiene $I_a = I_b = 0$. En las expresiones (3-25) y (3-26) se entiende E por $E + i\epsilon$ donde ϵ es un infinitesimal positivo. Por lo tanto fuera de la banda es posible encontrar estados muy localizados cuando

$$E - E_{ab} - R_{ab}(E) = 0 \quad (3-30)$$

Estos son los estados fuera de la banda (split-off states)

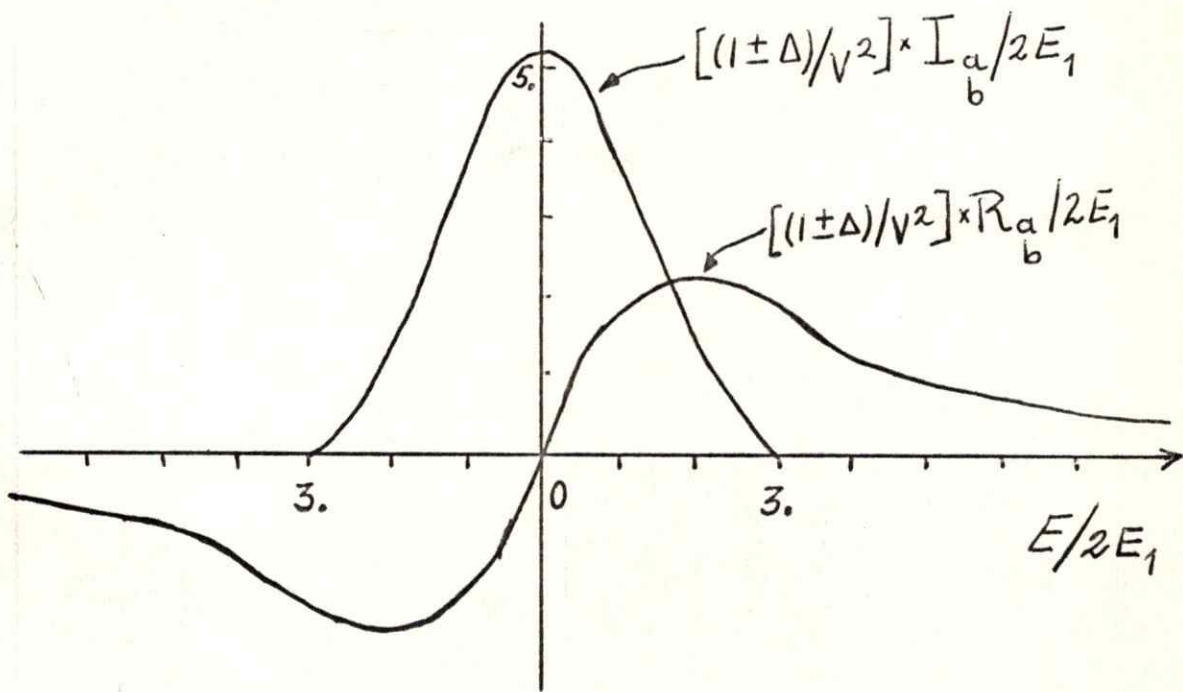


FIG. 3-2.

cuyas existencias y energías dependerán de V y la separación r_{AB} entre los protones. Si $E_{\frac{a}{b}}^s$ es solución de (3-30) las densidades fuera de la banda son

$$\rho_{\frac{a}{b}}^{(s)}(E) = \frac{\delta(E - E_{\frac{a}{b}}^s)}{1 - \frac{\partial}{\partial E} R_{\frac{a}{b}}(E)} \quad (3-31)$$

La derivada $\frac{\partial}{\partial E} R_{\frac{a}{b}}(E)$ es siempre negativa para valores de E fuera del intervalo de la banda. Esto implica que los estados fuera de la banda estarán ponderados por un factor menor o igual a la unidad. Además $\frac{\partial}{\partial E} R_{\frac{a}{b}}(E)$ disminuye al aumentar $|E|$ lo cual indica que la densidad de estados de la banda disminuirá al hacerse cada vez mayores los valores de las soluciones de la ecuación (3-30). Además como $R_{\frac{a}{b}}(E)$ y su derivada no son infinitas fuera de la banda, los estados fuera de la banda estarán ponderados por un factor no nulo.

A continuación escribimos los resultados de un cálculo numérico para la situación Fig 3-7. Tomaremos el parámetro V/D entre $1/12$ y $1/2$. Los resultados para la densidad de estados ligante se muestran en las figuras 3-3, ..., 8. Para pequeños valores de V/D las densidades tienen forma de deltas ensanchadas localizadas en torno a E_b , un resultado evidente, una interacción débil no variará mucho los

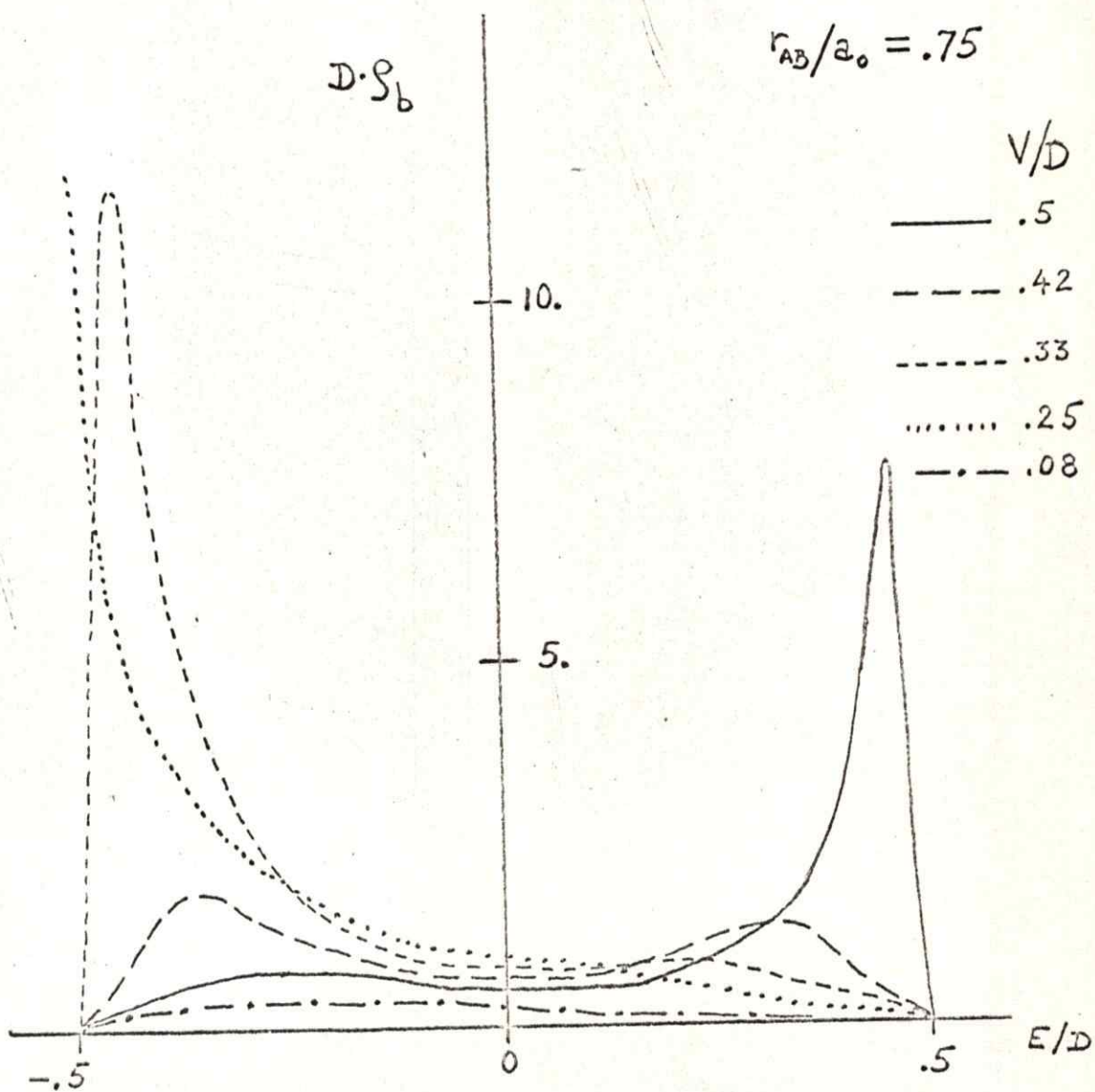


FIG. 3-3.

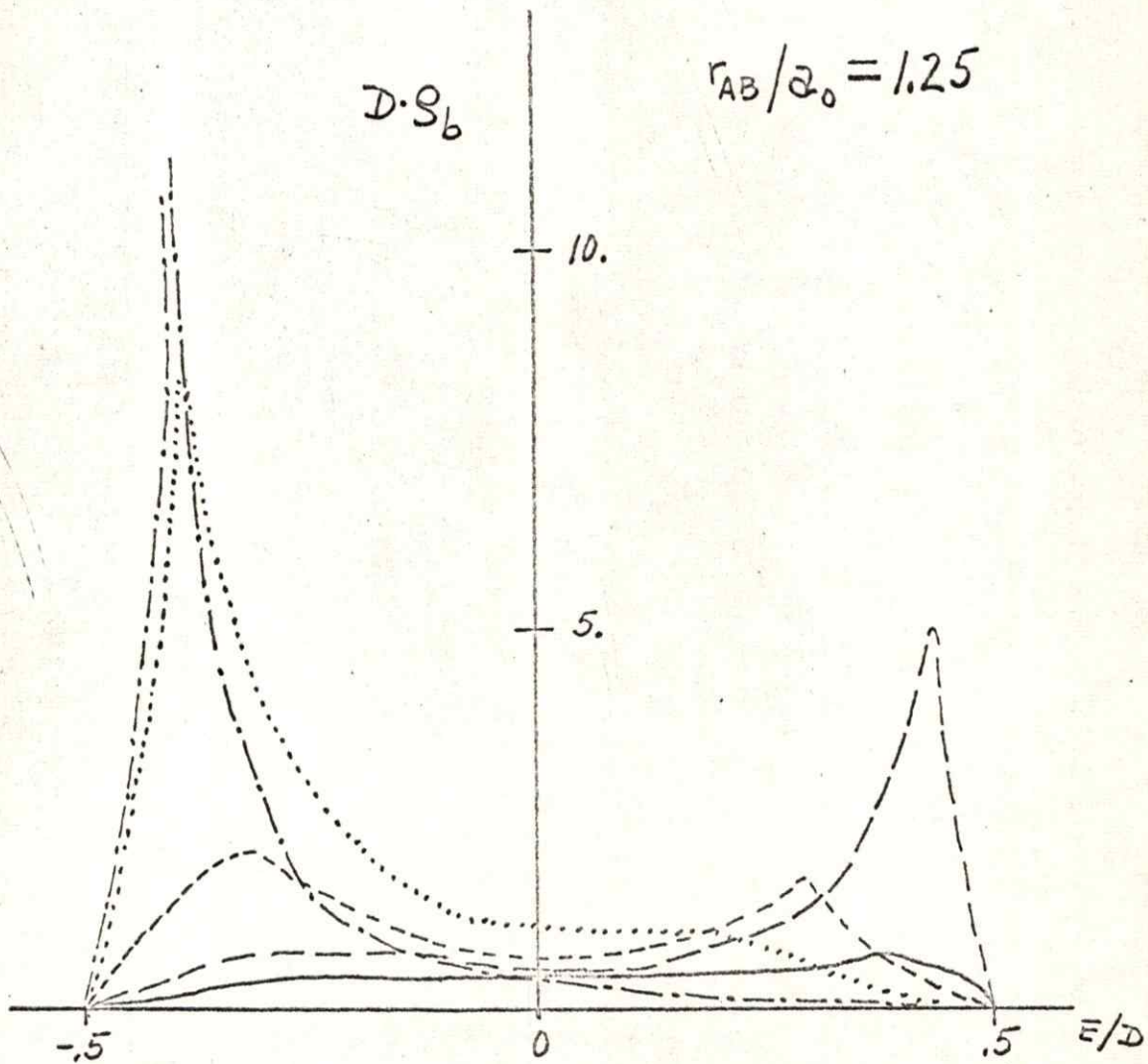


FIG. 3-4.

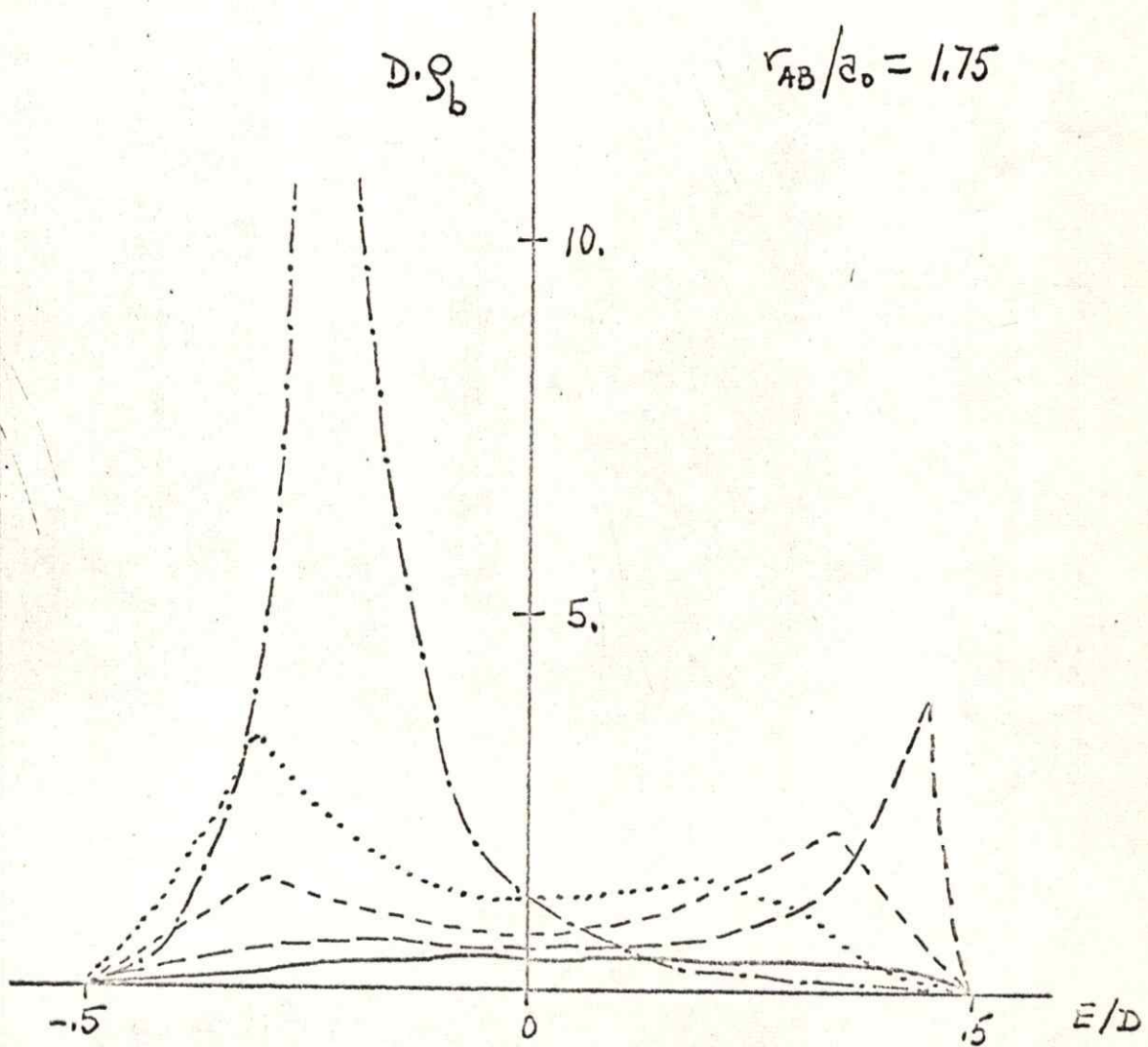


FIG. 3-5.

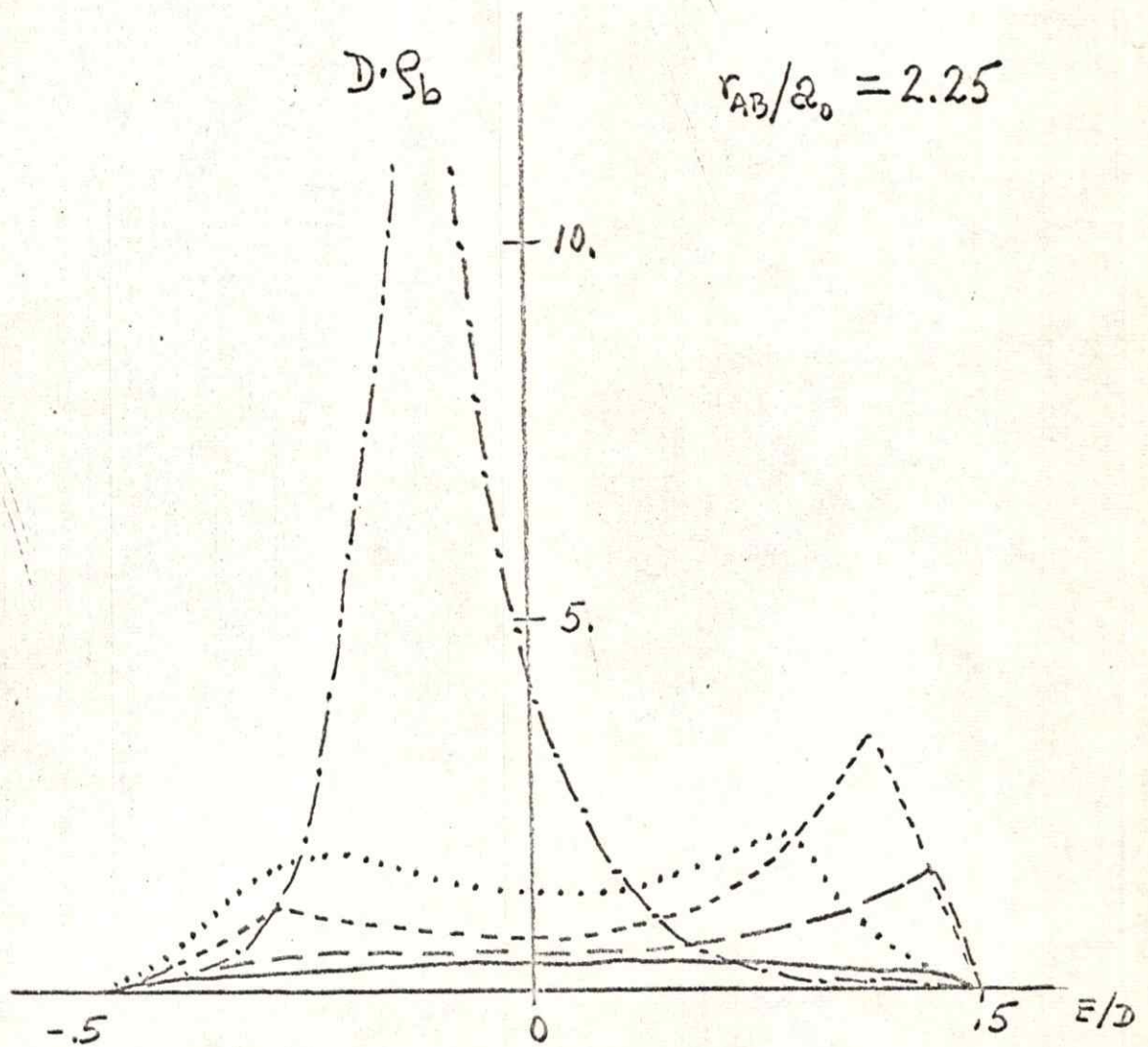


FIG. 3-6.

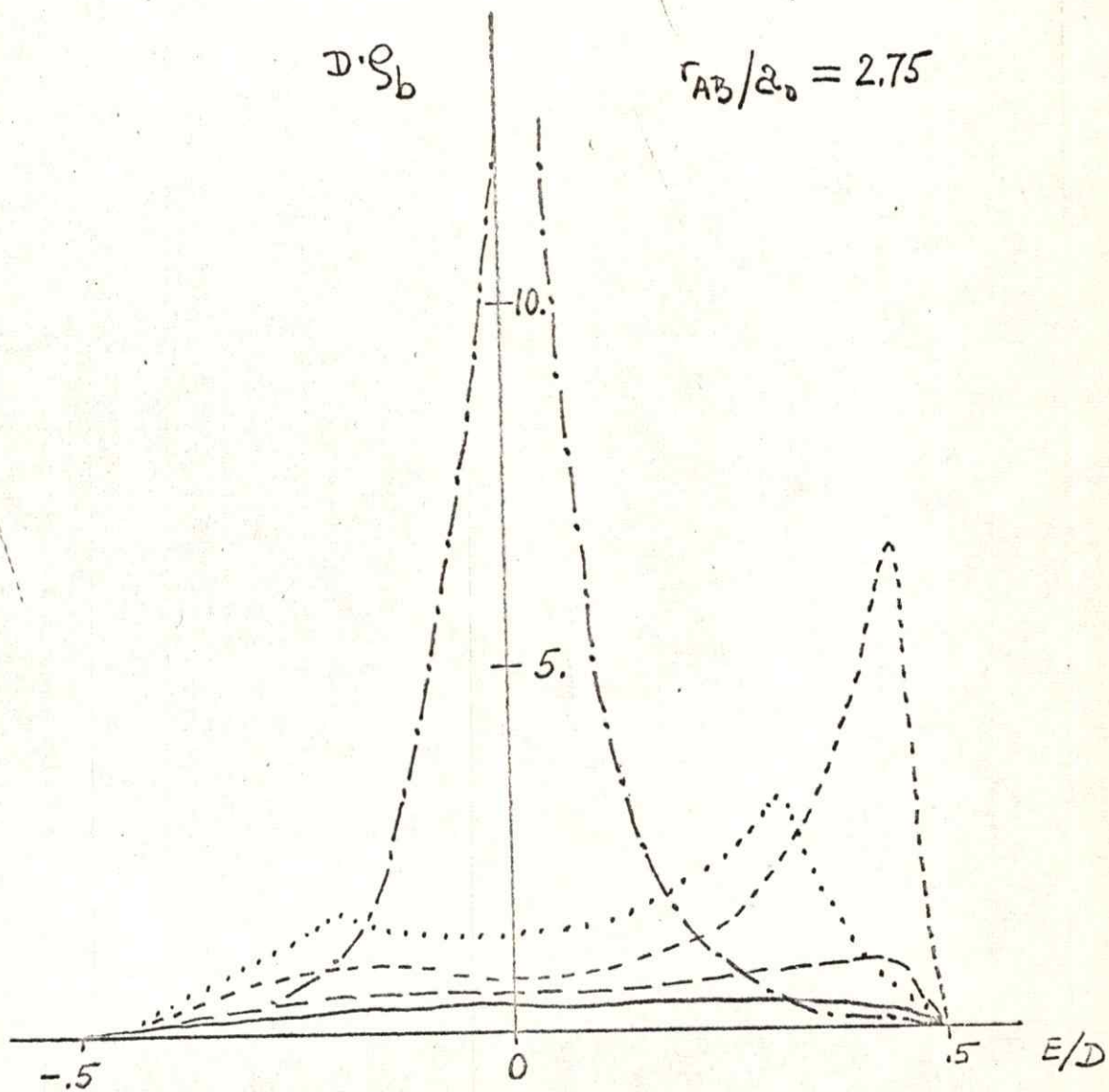


FIG. 3-7.

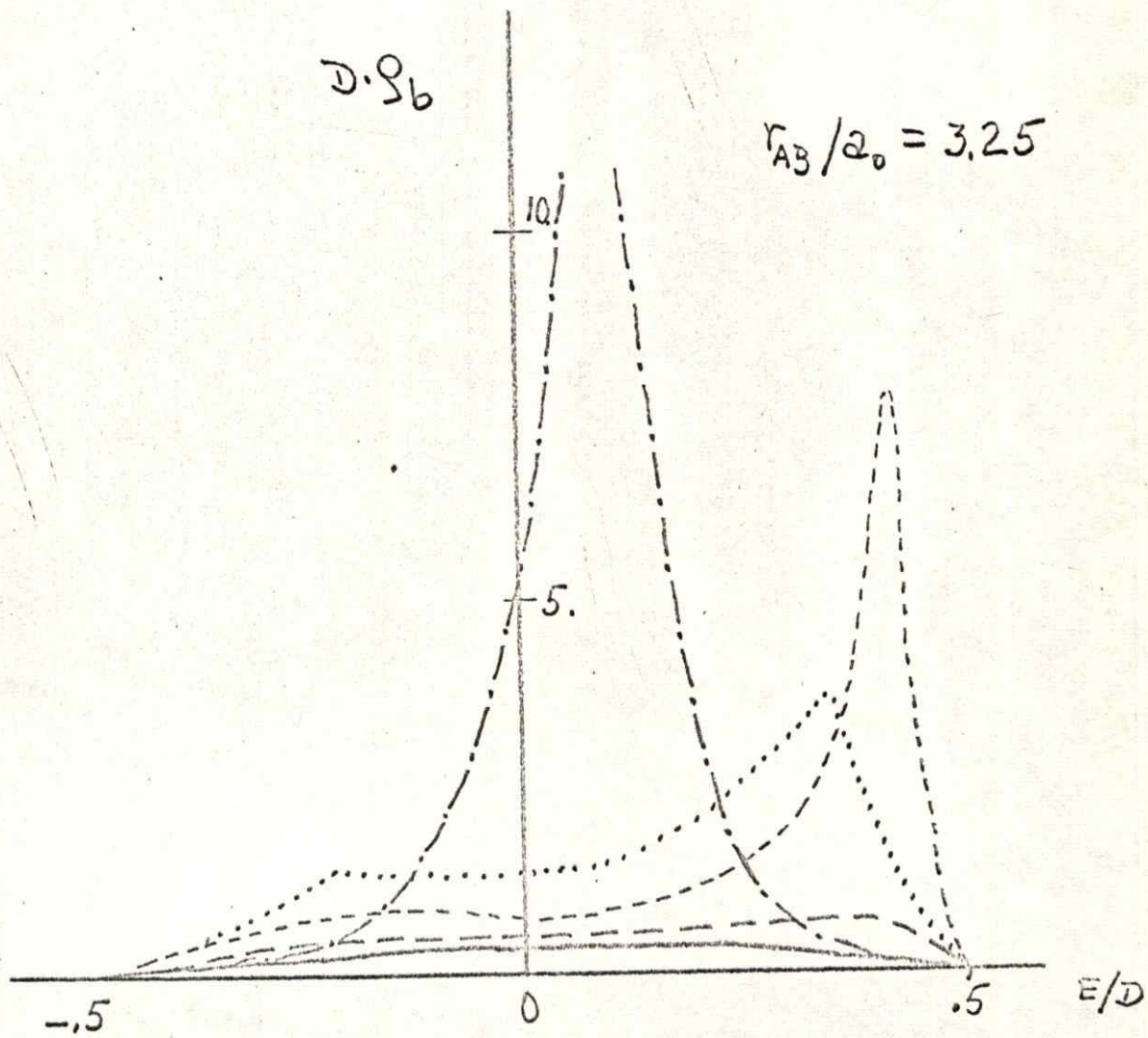


FIG. 3-8

estados de la molécula. En cuanto a los estados fuera de la banda notemos que $\frac{\partial}{\partial E} R_b^A(E)$ es proporcional a V/D , por lo tanto para valores pequeños de este parámetro el factor de ponderación tenderá a la unidad lo que hará que la densidad de estados de la banda sea muy pequeña cuando existe un estado fuera de la banda. En la tabla 3-1 se indica la existencia de estados fuera de la banda con energías menores que su límite inferior, para distintos valores de los parámetros V/D y r_{AB}/a_0 .

Para valores intermedios de V/D la densidad de estados ligante presenta máximos cuyas alturas están directamente relacionadas con la existencia de estados fuera de la banda: disminuyen cuando aumenta la ponderación de tal estado.

Para grandes valores de V/D la densidad de estados de la banda es insensible a los cambios de r_{AB}/a_0 , y la mayor contribución a la densidad vendrá de los estados fuera de la banda.

En cuanto a los estados antiligantes, de acuerdo a (2-19) y (3-23) estos serán deltas en E_a .

La densidad de estados de la superficie se reveló insensible a variaciones del parámetro r_{AB}/a_0 . Esto nos permite calcular la energía de interacción en base a (2-101) y (2-106) usando sólo (3-25) y (3-26). Los resultados

$\frac{v/D}{r_{AB}/20}$	$1/12$	$2/12$	$3/12$	$4/12$	$5/12$	$6/12$
.75	-.60	-.65	-.72	-.80	-.88	-.96
1.25	-	-.52	-.61	-.70	-.83	-.92
1.75	-	-	-.53	-.65	-.74	-.84
2.25	-	-	-	-.58	-.67	-.80
2.75	-	-	-	-.52	-.63	-.63
3.25	-	-	-	-	-.58	-.72
∞	-	-	-	-	-	-.56

TABLA . 3-1 .

aparecen indicados en la figura 3-9 . Para cada valor de V/D aparece un claro mínimo para $r_{AB}/a_0 \sim 1.25$, es decir, la molécula H_2^+ que en su estado libre tiene un tamaño del orden de 2.06 \AA , se contraerá al adsorberse en la superficie, en la situación A . El valor de la energía de interacción aumenta al aumentar V/D hasta el valor .5 , para el cual disminuye bruscamente; este es un efecto que viene del hecho que para $V/D \geq .5$ aparecerán siempre estados fuera de la banda para todo valor de r_{AB}/a_0 . Este valor crítico fue ya observado por Einstein y Schrieffer²¹ en el cálculo de la interacción indirecta entre dos átomos de hidrógeno adsorbidos en una superficie como la que se ha considerado en el presente trabajo.

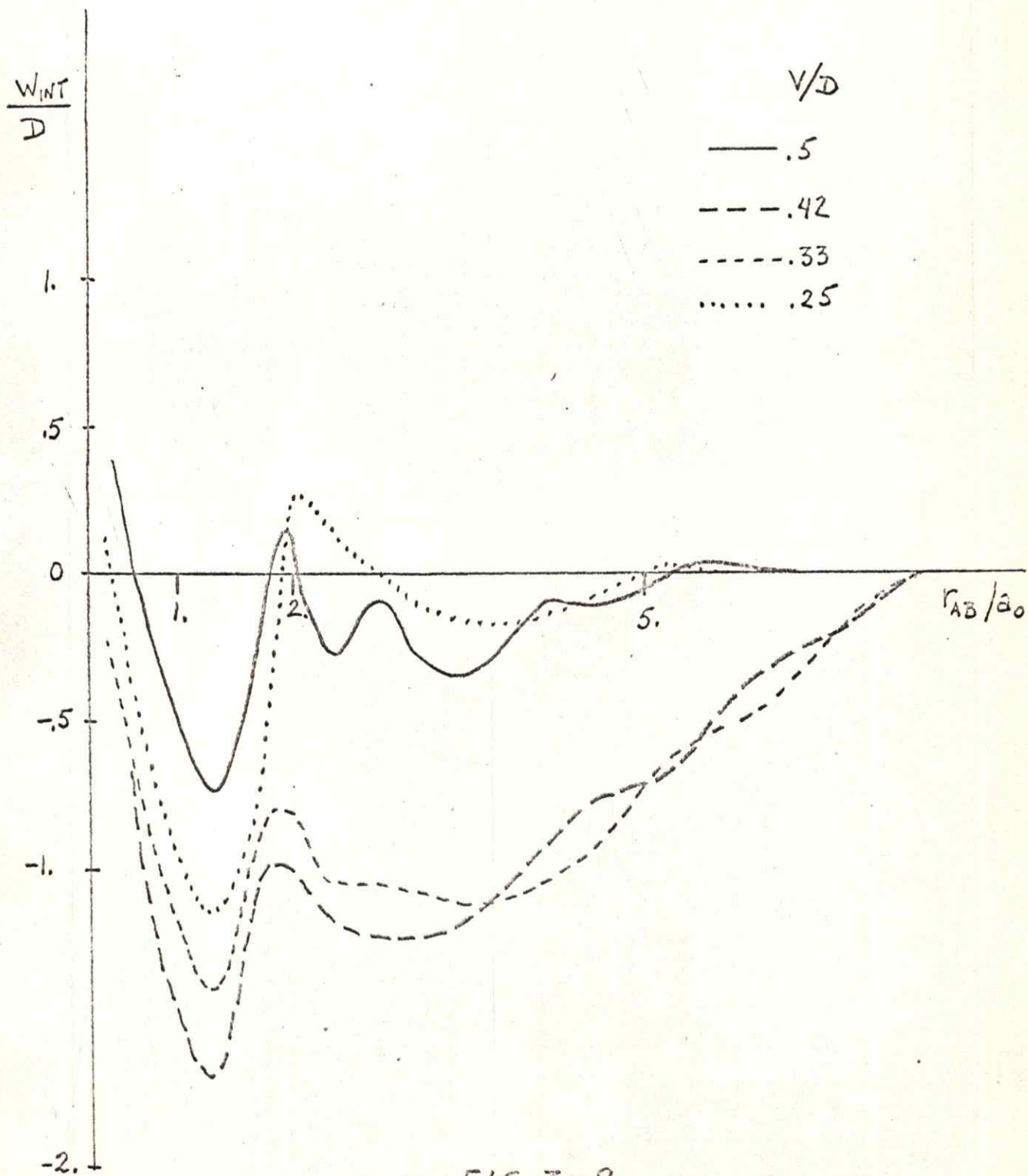


FIG. 3-9.



IV Resumen y conclusiones

La naturaleza simple de la molécula ión de hidrógeno ha permitido construir un modelo simple para estudiar la interacción entre átomos adsorbidos sobre superficies metálicas. Dentro de la aproximación LCAO (combinaciones lineales de orbitales atómicos) se tiene a un electrón resonando entre estados de la molécula H_2^+ y estados de la superficie localizados en torno a sus átomos. Con esto se ha desarrollado un formalismo para estudiar la interacción entre dos protones en la vecindad de una superficie tipo enlace fuerte (tight-binding). El formalismo se basa en el uso de las pseudo funciones de Green, las cuales incluyen el efecto de la superposición entre los estados ligante o antiligante de la molécula adsorbida con los estados de la superficie. Las funciones de Green calculadas contienen explícitamente a esta superposición lo cual permite hacer aproximaciones inmediatas referentes a ella. En el presente cálculo, y con el fin de presentar los resultados con un mínimo de parámetros, se ha tomado la superposición como nula. Ciertamente, esto abre la posibilidad de importantes generalizaciones y extensiones de la presente investigación.

Conociendo las funciones de Green del sistema completo, se han calculado las densidades de estado del sistema con el fin de usarlas en el cálculo de la energía de interacción entre los protones. La densidad de estados del sistema ha

resultado descomponible en tres partes: la densidad de los estados electrónicos de la superficie, la densidad de estados ligante de la molécula adsorbida y la correspondiente densidad de estados antiligante. Estas densidades resultan, dentro de nuestras aproximaciones, dependientes de cuatro parámetros: el ancho de la banda del metal, la parte del elemento de matriz de transferencia de carga que depende de la distancia molécula adsorta-superficie, la energía de Fermi del metal y la distancia entre los protones de la molécula adsorbida. Parametrizando en el potencial de interacción limitado a primeros vecinos se realizaron cálculos numéricos para el caso en que la molécula se adsorba directamente sobre un átomo de la red de la superficie, según lo muestra la figura 3-1. Como resultados se obtiene, para las distintas densidades, lo siguiente: i) El estado antiligante permanece inalterado lo que significa que su densidad de estados será una delta localizada en E_a , la energía del nivel antiligante. ii) Para ciertos valores de V/D y r_{AB}/a_0 , el nivel ligante sufre un ensanchamiento producto de la hibridización $V_{k//b}$ dada en (3-17), un efecto típico en los fenómenos donde se tiene resonancia entre los distintos estados de un sistema. Sin tomar en cuenta a los estados fuera de la banda se tiene que: para $V \lesssim D/12$ la forma de la densidad de estados corresponde a la de una delta ensanchada en

torno a E_p siempre que este valor se encuentre dentro de la banda; a medida que aumenta V hasta $\sim D/2$ la forma va cambiando, obteniéndose densidades que presentan dos máximos cuyas localizaciones y magnitudes dependen de V y E_p , y que varían de modo que el aumento de uno implica la disminución del otro. iii) Dependiendo de los valores de V/D y r_{AB}/a_0 , existen contribuciones a esta densidad provenientes de estados muy localizados fuera de la banda. Para pequeños valores de V/D estos estados sólo existen cuando la distancia entre los protones es del orden de $0.75a_0$; a medida que se aumenta V/D comienzan a aparecer estos estados para mayores valores de r_{AB}/a_0 . Para valores de V/D mayores que $1/2$ estos estados existirán siempre, independientemente de la magnitud de la separación entre los protones. La contribución a la densidad, provenientes de estos estados, está ponderada por un factor que va desde un valor cercano a cero hasta la unidad, de modo tal que la ponderación aumenta al aumentar el valor absoluto de la energía de tales estados. iv) El rasgo fundamental de la densidad de estados de la superficie es su insensibilidad frente a variaciones en r_{AB} .

En cuanto a la energía de interacción entre los protones los resultados numéricos para el tipo de adsorción A revelan esencialmente que: i) La interacción es de carácter oscilante y alcanza un rango del orden del parámetro de la red de la superficie. ii) La molécula adsorbida de este modo se contrae hasta un valor de equilibrio que no depende mayormente del valor del parámetro V/D en el rango $[1/6, 1/12]$, siendo la magnitud de la energía de interacción comparable con el ancho de la banda. Concluyendo, es necesario señalar que si bien el presente cálculo es de carácter cualitativo, predice la posibilidad de una adsorción que liga aún más a los protones de la molécula ión de hidrógeno. Se deja abierto el camino para el cálculo en otros modos de adsorción.

Para finalizar estableceremos un posible refinamiento del modelo presentado. Este consiste en introducir un nuevo parámetro: la longitud de apantallamiento de los protones adsorbidos provocado por los electrones de la superficie. En el presente cálculo se han usado las energías ligante y antiligante de la molécula H_2^+ que resultan de resolver la ecuación de Schrödinger para un potencial coulombiano, $\sim 1/r$. Sustituyendo a este potencial por uno tipo Yukawa, $\sim \exp(-r/\lambda)/r$, se obtienen nuevas energías ligante y antiligante que dependerán del parámetro λ , haciendo a su vez dependiente de él a

toda la teoría. En el apéndice 3 se da una justificación para la introducción de tal potencial apantallado en base a consideraciones sobre el problema de dos cargas sumergidas en un gas de electrones, dentro de la aproximación de fases aleatorias R P A (Random Phase Approximation) y al orden más bajo en la constante de acoplamiento entre electrones y plasmones.

Apéndice 1

En este apéndice se resuelve el sistema de las pseudo-funciones de Green del sistema, obteniéndose sus elementos diagonales.

El sistema en cuestión es

$$\sum_{k''} (G_{kk''}^M)^{-1} G_{k''k'} + (\epsilon \Delta_{ka} - \tilde{V}_{ka}) G_{ak'} + (\epsilon \Delta_{kb} - \tilde{V}_{kb}) G_{bk'} = \delta_{kk'} \quad (A1-1)$$

$$= \sum_{k'} \tilde{V}_{ak'} G_{k'h} + (\epsilon - \tilde{E}_a) G_{ak} - (V_M)_{ab} G_{bk} = \Delta_{ak} \quad (A1-2)$$

$$- \sum_{k'} \tilde{V}_{bk'} G_{k'h} + (\epsilon - \tilde{E}_b) G_{bk} - (V_M)_{ba} G_{ak} = \Delta_{bk} \quad (A1-3)$$

Por otra parte sabemos que

$$G_{ka} = \sum_{k'} G_{kk'} \Delta_{k'a} ; G_{kb} = \sum_{k'} G_{kk'} \Delta_{k'b} ; \sum_{k'} |\Delta_{k'a}|^2 = 1$$

que combinado con lo anterior da

$$- \sum_{k'} \tilde{V}_{ak'} G_{k'a} + (\epsilon - \tilde{E}_a) G_{aa} - (V_M)_{ab} G_{ba} = 1 \quad (A1-4)$$

$$- \sum_{k'} \tilde{V}_{bk'} G_{k'b} - (V_M)_{ba} G_{ab} + (\epsilon - \tilde{E}_b) G_{bb} = 1 \quad (A1-5)$$

$$(G_{kk}^M)^{-1} G_{ka} + (\epsilon \Delta_{ka} - \tilde{V}_{ka}) G_{aa} + (\epsilon \Delta_{kb} - \tilde{V}_{kb}) G_{ba} = \Delta_{ka} \quad (A2-6)$$

$$(G_{kk}^M)^{-1} G_{kb} + (\epsilon \Delta_{ka} - \tilde{V}_{ka}) G_{ab} + (\epsilon \Delta_{kb} - \tilde{V}_{kb}) G_{bb} = \Delta_{kb} \quad (A2-7)$$

Luego:

$$G_{ka} = G_{jk}^M [\Delta_{ka} - W_{ka} G_{aa} - W_{kb} G_{ba}] \quad (A2-8)$$

$$G_{kb} = (a \leftrightarrow b) \quad (A2-9)$$

Donde se ha definido

$$W_{ka} = E \Delta_{ka} - \tilde{V}_{ka} \quad (A2-10)$$

Reemplazando en (A1-4) y (A1-5) se tiene

$$-\sum_k \tilde{V}_{ak} G_{jk}^M (\Delta_{ka} - W_{ka} G_{aa} - W_{kb} G_{ba}) + (E - \tilde{E}_a) G_{aa} - (V_M)_{ab} G_{ba} = 1 \quad (A2-11)$$

y lo análogo para (A1-5). Despejando G_{aa} y G_{bb} se tiene

$$G_{aa} = \left[1 + \sum_k \tilde{V}_{ak} G_{jk}^M (\Delta_{ka} - W_{kb} G_{ba}) + (V_M)_{ab} G_{ba} \right] \cdot (E - \tilde{E}_a + \sum_k \tilde{V}_{ak} G_{jk}^M W_{ka})^{-1} \quad (A2-12)$$

$$G_{bb} = (a \leftrightarrow b) \quad (A2-13)$$

Pero

$$G_{ba} = \sum_{k'} G_{bk'} \Delta_{k'a} \quad \text{y} \quad G_{ab} = \sum_{k'} G_{ak'} \Delta_{k'b} \quad (\text{A2-14})$$

Despejando G_{ak} y G_{bk} de (A1-2) y (A1-3) resulta

$$G_{ak} = \frac{\Delta_{ak} + \sum_{k'} V_{ak'} G_{k'k}}{\bar{E} - \bar{E}_a} + \frac{(V_M)_{ab}}{\bar{E} - \bar{E}_a} G_{bk} \quad (\text{A2-15})$$

$$G_{bk} = (a \longleftrightarrow b) \quad (\text{A2-16})$$

La suma que aparece en estas expresiones la calculamos de (A1-1) obteniéndose un nuevo sistema para G_{ak} y G_{bk} que resuelto se reemplaza en (A2-14), (A2-12, B) y (A2-1) resultando los elementos diagonales (2-73), (2-74) y (2-75) con las correspondientes definiciones dadas por (2-76, ..., 88).

Apéndice 2.

En este apéndice describiremos a la superficie en base al formalismo de Kalkstein y Soven.³

Pasando un plano imaginario, con una determinada dirección cristalográfica, a través de un cristal infinito, se define como plano superficial a uno de los dos planos inmediatamente adyacente al plano imaginario. La idea aparece ilustrada en la figura A2-1 para el caso de un cristal b.c.c. (cubo de cuerpo centrado).

Para aislar la superficie de la parte situada más allá del plano de corte se utiliza el siguiente argumento: Si H_0 es el operador hamiltoniano del cristal infinito y H el del cristal cortado, se define una perturbación introducida por el corte, en la forma

$$V = H - H_0 \quad (A2-1)$$

Como el corte debe aislar las dos partes del cristal se tiene:

$$\langle R | H | R' \rangle = 0 \quad (A2-2)$$

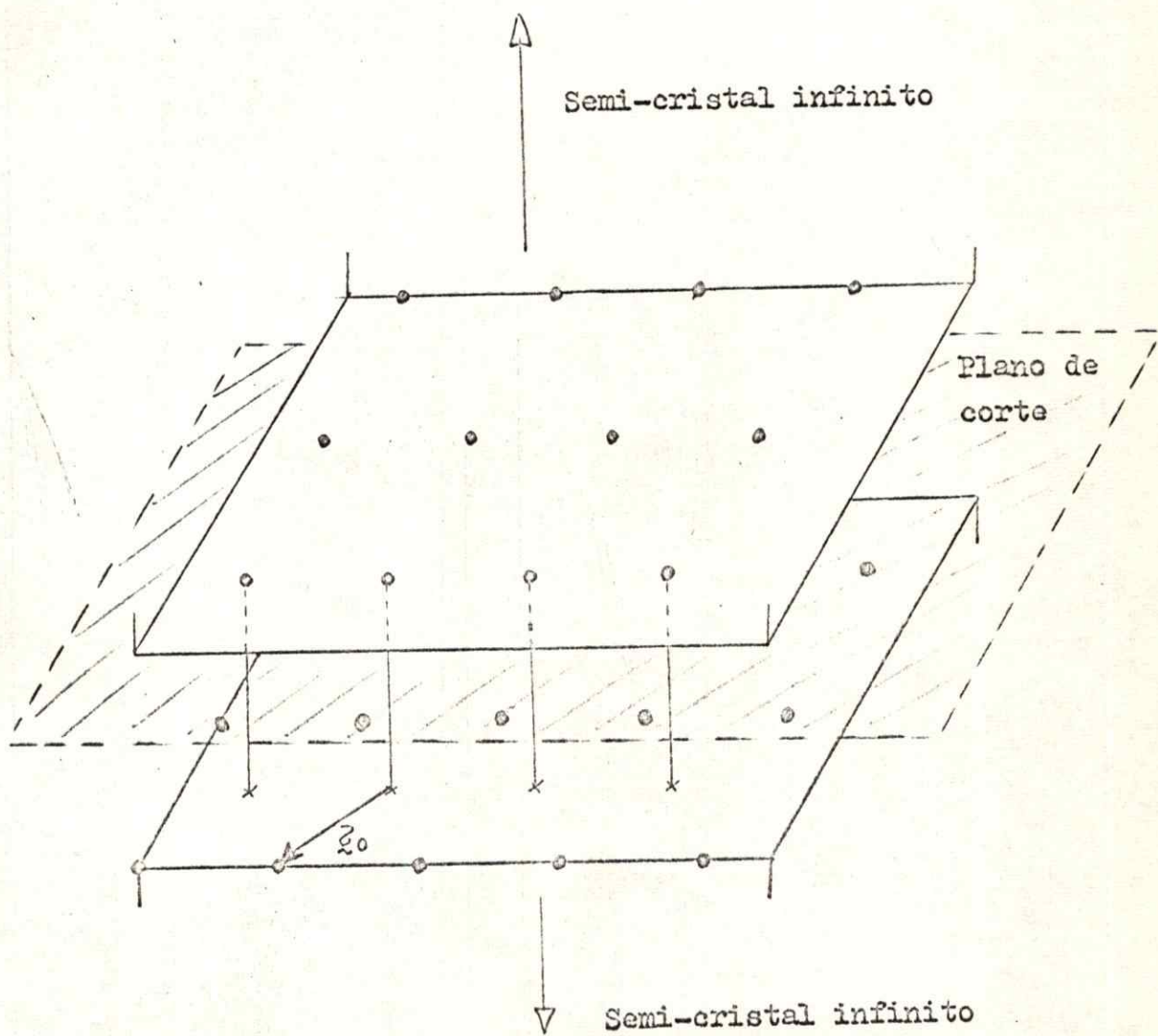


FIG. A2-1

donde $|\underline{R}\rangle$ y $|\underline{R}'\rangle$ son funciones localizadas en lugares de la red a distintos lados del plano de corte. Una representación útil para calcular los elementos de matriz es la llamada de Bloch-Wannier. Si \underline{d} es el vector perpendicular al plano de corte y $|\underline{d}|$ representa la distancia entre planos adyacentes, al elegir el origen de coordenadas en un lugar de la red situado en uno de los semi-cristales, se tiene que cualquier vector arbitrario \underline{R} se puede escribir en la forma:

$$\underline{R} = n\underline{d} + \underline{R}_{||} + \underline{z}_n \quad (A2-3)$$

donde $n = 0, 1, \dots, 0$, $n = -1, -2, \dots$ para átomos en uno u otro lado del plano de corte. $\underline{R}_{||}$ es la coordenada del vector \underline{R} en el plano P_0 donde está situado el origen, y \underline{z}_n es el vector de traslación, paralelo al plano de corte, que hace coincidir los átomos del plano n -ésimo con los del plano P_0 .

La simetría translacional de los planos paralelos al plano de corte permite definir las funciones

$$|k_{||}, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{||}}} \sum_{\underline{R}_{||}} |m\underline{d} + \underline{R}_{||} + \underline{z}_n\rangle \cdot e^{-ik_{||} \cdot (\underline{R}_{||} + \underline{z}_n)} \quad (A2-4)$$

donde $N_{||}$ es el número de átomos del plano; $\underline{k}_{||}$ es un vector de onda paralelo al plano. Todas las funciones de onda de este tipo se obtienen al tomar $\underline{k}_{||}$ todos los valores de la zona de Brillouin bidimensional correspondiente a la estructura de la superficie. Las funciones definidas en (A2-4) son del tipo Bloch con respecto a traslaciones paralelas al plano de corte. Además son mutuamente ortogonales ya que se supondrá que las funciones $|\underline{R}\rangle$ lo son. En los elementos de matriz se considerará implícito el vector \underline{k} ya que la mencionada simetría traslacional implica su conservación.

Las funciones de Green del sistema se definen por la relación entre operadores:

$$(E - i\delta + H) \cdot G(E) = \mathbb{1} \quad (A2-5)$$

donde δ es un infinitesimal positivo.

Si a H_0 le corresponde la función de Green G_0 , se tiene de la relación:

$$G = G_0 + G_0 V G \quad (A2-6)$$

que, para cada $\underline{k}_{||}$:

$$G(m, n) = G_0(m, n) + \sum_{p, q} G_0(m, p) V(p, q) G(q, n) \quad (A2-7)$$

donde

$$G_0(m, n) = \langle \underline{k}_{\parallel} m | G_0 | \underline{k}_{\parallel} n \rangle \quad (A2-8)$$

$$G(m, n) = \langle \underline{k}_{\parallel} m | G | \underline{k}_{\parallel} n \rangle \quad (A2-9)$$

$$V(m, n) = \langle \underline{k}_{\parallel} m | V | \underline{k}_{\parallel} n \rangle \quad (A2-10)$$

Ahora bien, de (A2-1) y (A2-2):

$$\langle \underline{R} | V | \underline{R}' \rangle = - \langle \underline{R} | H_0 | \underline{R}' \rangle \quad (A2-11)$$

si \underline{R} y \underline{R}' no están al mismo lado del plano de corte. Además llamando U la variación del potencial autoconsistente que actúa sobre los electrones, se tiene que

$$\langle \underline{R} | V | \underline{R}' \rangle = \langle \underline{R} | U | \underline{R}' \rangle \quad (A2-12)$$

para \underline{R} y \underline{R}' del mismo lado del corte.

Suponiendo que el Hamiltoniano del cristal infinito tiene elementos de matriz a un centro y a dos centros sólo para vecinos más cercanos, se tiene:

$$\langle \underline{R} | H_0 | \underline{R}' \rangle = \begin{cases} E_0 & \text{si } \underline{R} = \underline{R}' \\ E_1 & \text{si } \underline{R} \text{ y } \underline{R}' \text{ representan a dos} \\ 0 & \text{en todo otro caso} \end{cases} \text{ primeros vecinos} \quad (A2-13)$$

Suponiendo además que la perturbación U está completamente confinada a los planos definidos como superficies, se escribe:

$$\langle \underline{R} | U | \underline{R}' \rangle = \begin{cases} U_0 & \text{si } \underline{R} = \underline{R}' \text{ en la superficie} \\ 0 & \text{en todo otro caso} \end{cases} \quad (A2-14)$$

Las aproximaciones (A2-13) y (A2-14) implican, en base a (A2-11), (A2-12), (A2-10) y (A2-4) que

$$V = \begin{pmatrix} V(0,0) & V(0,-1) \\ V(-1,0) & V(-1,-1) \end{pmatrix} \quad (A2-15)$$

Además, no habiendo propagación a través del plano de corte, se tiene $G(m, n) = 0$ si m y n se refieren a lados distintos.

Aplicando (A2-4) en (A2-8), (9) y (10) tiene:

$$G_0(m,p) = \frac{1}{N_{II}} \sum_{R_{II}, R_{II}'} \langle m \underline{d} + R_{II} + \underline{z}_m | p \underline{d} + R_{II}' + \underline{z}_p \rangle \cdot e^{i k_{II} \cdot (R_{II}' + \underline{z}_p - R_{II} - \underline{z}_m)}$$

y por simetría traslacional:

$$G_0(m-p) = \sum_{R_{II}} \langle m \underline{d} + \underline{z}_m | G_0 | p \underline{d} + R_{II}' + \underline{z}_p \rangle \cdot e^{i k_{II} \cdot (R_{II}' + \underline{z}_p - \underline{z}_m)} \quad (A2-16)$$

$$V(p,q) = \sum_{R_{II}} \langle p \underline{d} + \underline{z}_p | V | q \underline{d} + R_{II}' + \underline{z}_q \rangle \cdot e^{i k_{II} \cdot (R_{II}' + \underline{z}_q - \underline{z}_p)} \quad (A2-17)$$

Sobre el plano m -ésimo : $m \geq 0$

Es necesario determinar $G_0(n)$. Un vector de onda del cristal infinito se puede escribir como

$$\underline{k} = \underline{k}_{\parallel} + \underline{k}_{\perp}$$

con la restricción $|\underline{k}_{\perp}| \leq \pi/d$. La función de Bloch del cristal infinito es entonces

$$|k\rangle = |\underline{k}_{\perp}, k_{\parallel}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\perp}}} \sum_n |k_{\parallel}, n\rangle e^{in k_{\perp} d} \quad (A2-21)$$

donde N_{\perp} es el número total de planos paralelos al plano de corte. Ahora bien, si $E_0(\underline{k})$ es el esquema de energía del cristal imperturbado, se tiene

$$\langle \underline{k} | G_0 | \underline{k}' \rangle = \delta(\underline{k}' - \underline{k}) \cdot (\bar{E} - i\delta - E_0(\underline{k}))^{-1} \quad (A2-22)$$

Por otra parte:

$$\langle \underline{k} | G_0 | \underline{k}' \rangle = \sum_n G_0(n) e^{-in k_{\perp}' d} \quad (A2-23)$$

de donde

$$G_0(n) = \frac{1}{N_{\perp}} \sum_{\underline{k}_{\perp}} e^{in k_{\perp} d} (\bar{E} - i\delta - E_0(\underline{k}))^{-1} \quad (A2-24)$$

En el modelo en consideración $E_0(\underline{k}) = \langle \underline{k} | H_0 | \underline{k} \rangle$.

Se tiene usando (A2-21)

$$E_0(\underline{k}) = \frac{1}{N_{\perp}} \sum_{n,m} \langle \underline{k}_{\parallel} n | H_0 | \underline{k}_{\parallel} m \rangle \cdot e^{-in k_{\perp} d} \cdot e^{im k_{\perp} d}$$

$$= W(\underline{k}_{\parallel}) + 2T(\underline{k}_{\parallel}) \cos(k_{\perp} d + \theta(\underline{k}_{\parallel})) \quad (\text{A2-25})$$

Luego, reemplazando en (A2-24):

$$G_0(n) = \frac{1}{N_{\perp}} \sum_{k_{\perp}} \frac{e^{in k_{\perp} d}}{E - i\delta - W - 2T \cos(k_{\perp} d + \theta)}$$

(A2-26)

$$= i(4T^2 - \omega^2)^{-1/2} \left(\frac{\omega + i(4T^2 - \omega^2)^{1/2}}{2T} \right) e^{-in\theta}$$

donde $\omega = E - W(\underline{k}_{\parallel})$. Si $\omega^2 > 4T^2$, la raíz cuadrada se interpreta como $i \operatorname{sgn}(\omega) \cdot (\omega^2 - 4T^2)^{1/2}$. El resultado (A2-26) para $G_0(n)$ se aplican en (A2-20). Definiendo $\mu = (4T^2 - \omega^2)^{1/2}$ y usando el hecho que $V(-1,0) = -Te^{i\theta}$, $V(0,0) = U_0$ se tiene

$$G(m, m) = i\mu^{-1} \left[1 + \left(\frac{\omega + i\mu}{2\Gamma} \right)^{2/m} \right]$$

$$\cdot \left(\frac{\mu - i(\omega - 2U_0)}{\mu + i(\omega - 2U_0)} \right) \quad (A2-27)$$

Esta es la función de Green del m-ésimo plano. Con esto y puesto que la función $|k_{\parallel} m\rangle$ es apreciable sólo cerca del plano m , podemos definir una densidad de estados por átomo para átomos de dicho plano

$$S_m(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{N_{\parallel}} \operatorname{Im} \sum_{k_{\parallel}} G(m, m, k_{\parallel}) \quad (A2-28)$$

denominada Densidad de Estados Local (DEL).

Apéndice 3.

En este apéndice consideraremos el problema de la interacción entre dos impurezas cargadas, A y B, con coordenadas \vec{R}_A y \vec{R}_B , sumergidas en un gas de electrones.

Siguiendo el tratamiento de Pines (D. Pines, "Elementary excitations in Solids") escribimos el Hamiltoniano para tales impurezas en el modo siguiente:

$$H = H_{el} + H_{pl} + H_{scr} + H_{el-pl} + U + H_{imp} \quad (A4-1)$$

donde.

$$H_{el} = \sum_i p_i^2 / 2m$$

es la energía cinética de los electrones;

$$H_{pl} = \sum_{|\underline{q}| < q_c} \left\{ \frac{\pi_{\underline{q}}^+ \pi_{\underline{q}}}{2} + \frac{Q_{\underline{q}}^+ Q_{\underline{q}}}{2} \omega_p^2 - \frac{2\pi n e^2}{q^2} \right\} \quad (A4-2)$$

es el Hamiltoniano de los plasmones con $\omega_p = (4\pi n e^2 / m)$, siendo n la densidad electrónica;

$$H_{scr} = \sum_{|\underline{q}| > q_c} \frac{2\pi e^2}{q^2} (\rho_{\underline{q}}^+ \rho_{\underline{q}} - n) \quad (A4-3)$$

es la interacción coulombiana de corto alcance, i.e., apantallada, entre los electrones;

$$H_{el-pl} = i \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i \sum_{|\underline{q}| < q_c} M_{\underline{q}} Q_{\underline{q}} \cdot \frac{q}{2m} (p_i \cdot e^{-i\underline{q} \cdot \underline{r}_i} + e^{-i\underline{q} \cdot \underline{r}_i} \cdot p_i) \quad (A4-4)$$

es la parte de "fases aleatorias" (random phase) de la interacción electrón - plasmón;

$$U = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_i \sum_{q \neq q'} Q_q^+ Q_{q'} \frac{q \cdot q'}{|q| |q'|} e^{-i(q - q') \cdot r_i} \quad (A4-5)$$

es la interacción electrones-plasmones adicional; y

$$H_{imp} = -\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\underline{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} S_{\underline{q}}^+ (e^{-i\underline{q} \cdot R_A} + e^{-i\underline{q} \cdot R_B}) \quad (A4-6)$$

es la interacción electrones-impurezas. Todo lo anterior con

$$\pi_{\underline{q}} = \left(\frac{\hbar \omega_p}{2}\right)^{1/2} i (a_{\underline{q}}^+ - a_{-\underline{q}}) \quad (A4-7)$$

$$Q_{\underline{q}} = \left(\frac{\hbar}{2\omega_p}\right)^{1/2} (a_{\underline{q}} + a_{-\underline{q}}) \quad (A4-8)$$

$$M_{\underline{q}} = \left(\frac{4\pi e^2}{q^2}\right)^{1/2} \quad (A4-9)$$

$$S_{\underline{q}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_i e^{-i\underline{q} \cdot r_i} \quad (A4-10)$$

siendo $a_{\underline{q}}^+$ y $a_{\underline{q}}$ operadores bosónicos de creación y destrucción, con las reglas de conmutación

$$[a_{\underline{q}}, a_{\underline{q}'}]_- = 0 = [a_{\underline{q}}^+, a_{\underline{q}'}^+]_- ; \quad [a_{\underline{q}}, a_{\underline{q}'}^+] = \delta_{\underline{q}, \underline{q}'} \quad (A4-11)$$

Usando estas relaciones podemos escribir H_{pl} como

$$H_{pl} = \sum_{|q| < q_c} \left(\hbar \omega_p (a_q^+ a_q + \frac{1}{2}) - \frac{2\pi n e^2}{q^2} \right) \quad (A4-12)$$

De ahora en adelante olvidaremos el término U del Hamiltoniano (A4-1) y trataremos el Hamiltoniano

$$H' = H - U = H_{el} + H_{pl} + H_{ker} + H_{el-pl} + H_{imp} \quad (A4-13)$$

Hacemos a continuación la siguiente transformación canónica

$$\mathcal{H} = e^{-iS/\hbar} H' e^{iS/\hbar} \quad (A4-14)$$

con S definido por

$$S = \frac{i}{2\sqrt{\Omega}} \sum_i \sum_{|q| < q_c} \frac{M_q \pi q^+}{m \omega_p^2} q \cdot (p_i \cdot e^{-iq \cdot r_i} + e^{-iq \cdot r_i} p_i) \quad (A4-15)$$

Considerando la constante de acoplamiento electrón - plasmón

$$\frac{q \cdot p_i}{m \omega_p} \approx g$$

se tiene que

$$\frac{S}{\hbar} \approx \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \cdot \frac{M_q \pi q^+}{\hbar \omega_p} g \approx g \sqrt{\frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\hbar \omega_p}} \approx O(g) \quad (A4-16)$$

De la relación (A4-14) tenemos, al primer orden en g ,

$$\mathcal{H} = H' - \frac{i}{\hbar} [S, H'] \quad (A4-17)$$

La evaluación de los diferentes conmutadores da

$$-\frac{i}{\hbar} [S, H_{el}] = 0$$

$$-\frac{i}{\hbar} [S, H_{pl}] = -H_{el-pl}$$

$$-\frac{i}{\hbar} [S, H_{el-pl}] = O(g^2)$$

$-\frac{i}{\hbar} [S, H_{over}] =$ a un término que se desprecia porque describe a un acoplamiento entre plasmones y electrones que corresponden a aproximaciones más exactas que el R P A. (Pines pág.113)

$$-\frac{i}{\hbar} [S, H_{imp}] = -\frac{1}{m\omega_p^2} \cdot \frac{1}{\Omega} \sum_i \sum_{|q| < q_c} \sum_{|q'| < q_c} M_q \Pi_q^\dagger \frac{4\pi e^2}{q'^2} \cdot (q \cdot q') \cdot e^{-i(q-q') \cdot R_i} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} (e^{-iq' \cdot R_A} + e^{-iq' \cdot R_B})$$

Usando estos resultados y la ecuación (A4-17) se encuentra

$$\mathcal{H} \approx H_{el} + H_{pl} + V + H_{imp} + O(g^2) \quad (A4-18)$$

con

$$V = -\frac{1}{m\omega_p^2} \cdot \frac{1}{\Omega} \sum_i \sum_{\substack{|q| < q_c \\ |q'| < q_c}} M_q \Pi_q^\dagger \frac{4\pi e^2}{q'^2} (q \cdot q') e^{-i(q-q') \cdot R_i} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} (e^{-iq' \cdot R_A} + e^{-iq' \cdot R_B}) \quad (A4-19)$$

Usamos ahora la aproximación de las fases aleatorias (RPA) escribiendo

$$V \xrightarrow[\text{RPA}]{q=q'} - \frac{1}{m\omega_p^2} \cdot \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_i \sum_{|q| < q_c} M_q \pi_q^\dagger \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot q^2 \cdot (e^{-iq \cdot R_A} + e^{-iq \cdot R_B})$$

Recordando que

$$\pi_q^\dagger = i \sqrt{\frac{\hbar \omega_p}{2}} (a_q^\dagger - a_{-q})$$

$$M_q = \left(\frac{4\pi e^2}{q^2} \right)^{1/2}$$

y notando

$$\frac{1}{\Omega} \sum_i 1 = n$$

obtenemos

$$V = -i \sqrt{\frac{2\pi e^2 \hbar \omega_p}{\Omega}} \sum_{|q| < q_c} \frac{1}{q} (e^{-iq \cdot R_A} + e^{-iq \cdot R_B}) \cdot (a_q^\dagger - a_{-q})$$

$$\equiv -i \sum_{|q| < q_c} A_q \cdot (a_q^\dagger - a_{-q}) \quad (\text{A4-20})$$

Es decir, al primer orden en g el Hamiltoniano (A4-18) es

$$H = H_{el} + H_{pl} + V + H_{imp} \quad (\text{A4-21})$$

con V dado por (A4-20)

Con el fin de calcular la interacción directa entre las dos cargas, necesitamos sólo diagonalizar el Hamiltoniano

$$H_1^{pl} \equiv H_{pl} + V = \hbar\omega_p \sum_{|\underline{q}| < q_c} (a_{\underline{q}}^{\dagger} a_{\underline{q}} + \frac{1}{2}) - i \sum_{|\underline{q}| < q_c} A_{\underline{q}} (a_{\underline{q}}^{\dagger} - a_{-\underline{q}}) \quad (A4-22)$$

El estado fundamental de H_1^{pl} diferirá de aquel de H_{pl} : esta diferencia será una función de \underline{R}_A y \underline{R}_B , que representará a la energía de interacción directa entre A y B.

Notemos que H_1^{pl} es de la forma

$$H_1^{pl} = \sum_{|\underline{q}| < q_c} H_{\underline{q}} \quad (A4-23)$$

con

$$H_{\underline{q}} = (a_{\underline{q}}^{\dagger} a_{\underline{q}} + \frac{1}{2}) \hbar\omega_p - i A_{\underline{q}} (a_{\underline{q}}^{\dagger} - a_{-\underline{q}}) \quad (A4-24)$$

Por otra parte notemos que

$$\begin{aligned} H_1^{pl} &= \frac{1}{2} \sum_{|\underline{q}| < q_c} (H_{\underline{q}} + H_{-\underline{q}}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{|\underline{q}| < q_c} \hbar\omega_p (a_{\underline{q}}^{\dagger} a_{\underline{q}} + a_{-\underline{q}}^{\dagger} a_{-\underline{q}} + 1) \\ &\quad - \frac{i}{2} \sum_{|\underline{q}| < q_c} [A_{\underline{q}} (a_{\underline{q}}^{\dagger} - a_{-\underline{q}}) + A_{-\underline{q}}^* (a_{-\underline{q}}^{\dagger} - a_{\underline{q}})] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{|\underline{q}| < q_c} [\hbar\omega_p (a_{\underline{q}}^{\dagger} a_{\underline{q}} + \frac{1}{2}) - i (A_{\underline{q}} a_{\underline{q}}^{\dagger} + A_{\underline{q}}^* a_{\underline{q}})] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{|\underline{q}| < q_c} [\hbar\omega_p (a_{-\underline{q}}^{\dagger} a_{-\underline{q}} + \frac{1}{2}) - i (A_{-\underline{q}} a_{-\underline{q}}^{\dagger} + A_{-\underline{q}}^* a_{-\underline{q}})] \\
& = \sum_{|\underline{q}| < q_c} [\hbar\omega_p (a_{\underline{q}}^{\dagger} a_{\underline{q}} + \frac{1}{2}) - i (A_{\underline{q}} a_{\underline{q}}^{\dagger} + A_{\underline{q}}^* a_{\underline{q}})] \\
& = \hbar\omega_p \sum_{|\underline{q}| < q_c} [a_{\underline{q}}^{\dagger} a_{\underline{q}} + \frac{1}{2} - \frac{i}{\hbar\omega_p} (A_{\underline{q}} a_{\underline{q}}^{\dagger} + A_{\underline{q}}^* a_{\underline{q}})] \quad (A4-25)
\end{aligned}$$

Además como

$$a_{\underline{q}}^{\dagger} a_{\underline{q}} - \frac{i}{\hbar\omega_p} (A_{\underline{q}} a_{\underline{q}}^{\dagger} + A_{\underline{q}}^* a_{\underline{q}}) = (a_{\underline{q}}^{\dagger} - c_{\underline{q}}^*) (a_{\underline{q}} - c_{\underline{q}}) - |c_{\underline{q}}|^2 \quad (A4-26)$$

con

$$c_{\underline{q}} = i \frac{A_{\underline{q}}}{\hbar\omega_p} \quad ; \quad c_{\underline{q}}^* = -i \frac{A_{\underline{q}}^*}{\hbar\omega_p} \quad (A4-27)$$

(los $c_{\underline{q}}$ son complejos), se tiene definiendo

$$b_{\underline{q}}^{\dagger} = a_{\underline{q}}^{\dagger} - c_{\underline{q}}^*$$

$$b_{\underline{q}} = a_{\underline{q}} - c_{\underline{q}} \quad (A4-28)$$

$$([b_{\underline{q}}, b_{\underline{q}}^{\dagger}] = [a_{\underline{q}}, a_{\underline{q}}^{\dagger}] = 1),$$

$$H_1^{pl} = \hbar \omega_p \sum_{|q| < q_c} b_q^+ b_q - \hbar \omega_p \sum_{|q| < q_c} |c_q|^2 \quad (A4-29)$$

de modo que el cambio ΔE en la energía del plasmón está dado por

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\hbar \omega_p \sum_{|q| < q_c} |c_q|^2 = \frac{1}{\hbar \omega_p} \sum_{|q| < q_c} |A_q|^2 \\ &= -\frac{1}{\hbar \omega_p} \cdot \frac{2\pi e^2 \hbar \omega_p}{\Omega} \sum_{|q| < q_c} \frac{1}{q^2} |e^{-iq \cdot R_A} + e^{-iq \cdot R_B}|^2 \end{aligned} \quad (A4-30)$$

Usando la relación

$$\sum_{|q| < q_c} \longrightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{|q| < q_c} d^3 q \quad (A4-31)$$

escribimos

$$\Delta E = -\frac{e^2}{4\pi^2} \int_{|q| < q_c} d^3 q \frac{1}{q^2} 2(1 + \cos q \cdot (R_A - R_B)) \quad (A4-32)$$

Ahora bien, la parte que depende de $R_A - R_B = R_{AB}$ es

$$\Delta E(R_{AB}) = -\frac{e^2}{2\pi^2} \int_{|q| < q_c} d^3 q \frac{\cos q \cdot R_{AB}}{q^2} \quad (A4-33)$$

por otra parte se tiene

$$\frac{e^2}{2\pi^2} \int_{\text{Todos } q} d^3 q \frac{e^{-iq \cdot R_{AB}}}{q^2} = \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (A4-34)$$

o sea

$$\Delta E(R_{AB}) = -\frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{e^2}{2\pi^2} \int_{|\mathbf{q}| > q_c} d^3q \frac{\omega_{\mathbf{q}} \cdot R_{AB}}{q^2} \quad (A4-35)$$

Ahora, definiendo

$$\mathcal{V}(R_{AB}) \equiv \frac{e^2}{2\pi^2} \int_{|\mathbf{q}| > q_c} d^3q \frac{\omega_{\mathbf{q}} \cdot R_{AB}}{q^2} = \frac{e^2}{\pi R_{AB}} \int_{q_c/R_{AB}}^{\infty} \frac{\sin X}{X} \quad (A4-36)$$

escribimos finalmente

$$\Delta E(R_{AB}) = -\frac{e^2}{R_{AB}} + \mathcal{V}(R_{AB}) \quad (A4-37)$$

De acuerdo con Bohm y Pines (D.Bohm-D.Pines, Phys.Rev. 92,609 (1953) , ver figura 1 y ecuación(19) de tal artículo) $\mathcal{V}(R_{AB})$ es muy parecido a un potencial de Yukawa

$$\mathcal{V}(R_{AB}) \approx \frac{e^2}{R_{AB}} e^{-q_c R_{AB}} \quad (A4-38)$$

de donde concluimos que el proceso que hemos descrito, i.e., el intercambio de plasmones virtuales entre las cargas A y B, tiene el efecto de cambiar la interacción coulombiana "desnuda" e^2 / R_{AB} (que naturalmente debe ser incluida en el Hamiltoniano de partida) en una interacción coulombiana apantallada con una longitud de apantallamiento igual a q_c^{-1} . Presumiblemente en el caso de dos cargas adsorbidas sobre una superficie, la principal diferencia radicará en el valor de q_c , que cerca de la superficie tendrá valores menores que dentro del metal.

El Hamiltoniano total para el sistema de "electrones más dos cargas" , puede escribirse, como hemos señalado, en la forma

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{el}} + H_1^{\text{pl}}(R_{AB}) + H_{\text{imp}} + \frac{e^2}{|R_{AB}|} + O(q^2) \quad (\text{A4-39})$$

Plasmones y electrones están completamente desacoplados en este Hamiltoniano, de modo que podemos escribir

$$E = \langle H_{\text{tot}} \rangle = \langle H_1^{\text{pl}} \rangle + \langle H_{\text{el}} + H_{\text{imp}} \rangle + \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (\text{A4-40})$$

con

$$\langle H_1^{\text{pl}} \rangle = E_{\text{pl}}^{(0)} + \mathcal{E}(R_{AB}) - \frac{e^2}{R_{AB}}$$

de estas relaciones se obtiene

$$E = E_{\text{pl}}^{(0)} + \mathcal{E}(R_{AB}) + \langle H_{\text{el}} + H_{\text{imp}} \rangle \quad (\text{A4-41})$$

donde el último término es un valor promedio tomado sobre el estado electrónico fundamental.

Ahora bien, queda aún un problema pendiente: aparentemente, en el Hamiltoniano electrónico

$$H_0 = H_{\text{el}} + H_{\text{imp}} \quad (\text{A4-42})$$

el segundo término, dado por (A4-6), representa una interacción coulombiana no apantallada entre los electrones y las dos impurezas. Esto no es correcto, y mostraremos ahora por qué H_{imp} debe ser reemplazado por una interacción coulombiana apantallada

De acuerdo con Pines existe una condición subsidiaria

asociada con el uso del Hamiltoniano (A4-1); es la siguiente:

$$\pi_{\tilde{q}} - M_{\tilde{q}} S_{\tilde{q}} = 0, \quad (|\tilde{q}| < q_c) \quad (A4-43)$$

lo que implica

$$\pi_{\tilde{q}}^+ - M_{\tilde{q}} S_{\tilde{q}}^+ = 0, \quad (|\tilde{q}| < q_c) \quad (A4-44)$$

Ahora, si hacemos la transformación canónica (A4-14), la condición (A4-44) cambia en

$$e^{-iS/\hbar} \pi_{\tilde{q}}^+ e^{iS/\hbar} - M_{\tilde{q}} e^{-iS/\hbar} S_{\tilde{q}}^+ e^{iS/\hbar} = 0 \quad (A4-45)$$

i.e., al primer orden en g

$$\pi_{\tilde{q}}^+ - \frac{i}{\hbar} [S, \pi_{\tilde{q}}^+] - M_{\tilde{q}} S_{\tilde{q}}^+ + \frac{i}{\hbar} M_{\tilde{q}} [S, S_{\tilde{q}}^+] = 0, \quad |\tilde{q}| < q_c \quad (A4-46)$$

El cálculo de los conmutadores da

$$[S, \pi_{\tilde{q}}^+] = 0$$

$$[S, S_{\tilde{q}}^+] = \begin{cases} \frac{i}{\hbar} \sum_i \sum_{|\tilde{q}'| < q_c} \frac{M_{\tilde{q}'} \pi_{\tilde{q}'}^+}{m\omega_{\tilde{q}'}} \hbar e^{i(\tilde{q}-\tilde{q}') \cdot \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{n}_i \cdot \frac{(\tilde{q} \cdot \tilde{q}')}{|\tilde{q} \cdot \tilde{q}'|} & \text{si } |\tilde{q}| < q_c \\ 0 & \text{si } |\tilde{q}| > q_c \end{cases}$$

Y calculando la suma en la aproximación R P A se obtiene