

# Notas de electrónica molecular

Cristián G. Sánchez

7 de septiembre de 2006

## 1. Tight binding ortogonal de un orbital

Supongamos un sistema de núcleos y electrones. El Hamiltoniano de los electrones, suponiendo que la aproximación de Born-Oppenheimer es adecuada y que los electrones no interactúan, es:

$$H = \sum_i T_i + \sum_i \sum_j V(r_i - r_j) = \sum_i \left( T_i + \sum_j V(r_i - r_j) \right) = \sum_i h_i \quad (1)$$

en general voy a usar letras mayúsculas para los operadores, donde  $T_i$  es el operador de energía cinética del electrón  $i$  y  $V$  es el potencial de interacción electrón núcleo.  $r_j$  es la posición del núcleo  $j$ . El índice  $j$  corre sobre los núcleos. El Hamiltoniano total es la suma de  $n$  hamiltonianos chiquitos. Nótese que esto también podría ser un Hamiltoniano de Kohn-Sham donde aparte de los términos de arriba tengo un potencial local de correlación e intercambio sumado a cada  $h_i$ . El potencial de interacción con los núcleos es un *pseudopotencial* porque no consideramos los electrones de core y representamos la interacción conjunta con el núcleo y estos electrones por un solo potencial conjunto.

Ahora vamos a usar una combinación de orbitales atómicos como solución propuesta para la función de onda del electrón  $i$ :

$$\psi_i(r) = \sum_j c_{ij} \phi(r - r_j) \quad (2)$$

Donde  $\phi_j(r)$  es un orbital atómico esféricamente simétrico localizado centrado en el átomo  $j$ . Suponemos que los orbitales son ortogonales entre sí:

$$\int \phi^*(r - r_j) \phi(r - r_k) dr = \langle \phi_j | \phi_k \rangle = \delta_{jk}$$

La solución del problema variacional entonces es equivalente a resolver el problema de autovalores

$$h\psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

donde  $h$  es el operador Hamiltoniano que escribimos antes expresado en la base de orbitales localizados, es decir, la matriz de elementos:

$$h_{ij} = \int \phi^*(r - r_i) h \phi(r - r_j) dr = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$$

y  $\psi_i$  es el vector de los coeficientes  $c_{ij}$ . La función de onda para el sistema de  $N$  electrones es el determinante de Slater que resulta de ir llenando los orbitales desde el autovalor mas bajo

$$\Psi(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\phi_1(r_1) \cdots \phi_n(r_n))$$

Para simplificar todas las operaciones me voy a olvidar del spin y supongo que cada orbital puede contener a lo sumo un electrón. La energía del sistema de electrones (hay que hacer la cuenta) es

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i f_i \epsilon_i$$

es decir, la suma de las energías de cada orbital multiplicadas por la ocupación (Ejercicio: Demostrar que esto es cierto.).

Ahora miremos la forma de los elementos de matriz del Hamiltoniano:

$$h_{ij} = \int \phi(r - r_i) T_k \phi(r - r_j) dr + \sum_l \int \phi(r - r_i) V(r - r_l) \phi(r - r_j) dr$$

La primera integral es claramente una función de la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ . La segunda suma tiene integrales de tres tipos:

- Integrales donde  $i, j$  y  $l$  son el mismo átomo, es decir, los dos orbitales pertenecen al átomo sobre el que está centrado el potencial. Estas integrales son la energía del orbital en el átomo aislado.
- Integrales donde el potencial y uno de los orbitales están en el mismo átomo y el otro orbital está en un átomo diferente. Es decir,  $i = j \neq k$ . Estas se llaman integrales de dos centros y son claramente de nuevo, al igual que las integrales de la energía cinética función de la distancia entre los centros.
- Integrales donde  $i \neq j \neq k$ , estas integrales que se llaman de tres centros se suponen iguales a cero.

De esta forma, despreciando las integrales de tres centros los elementos de matriz diagonales de  $h$  se hacen iguales a las energías de los orbitales del átomo aislado y los elementos que están fuera de la diagonal son funciones de la distancia que se parametrizan a partir de resultados experimentales o cálculos de primeros principios. El cálculo de los elementos de matriz del Hamiltoniano no requiere entonces del cálculo de ninguna integral misteriosa sino que es una simple función de la distancia. Esta demás decir que esto esta MAL pero que lo hacemos porque todo se hace MUY rápido.

En principio para saber las propiedades del sistema necesitamos conocer la función de onda. Los sistemas que nos interesa tratar aqui son en general infinitos y por lo tanto no es posible resolver el problema de autovalores antes descrito. Ahora describiremos cómo es posible obtener propiedades del sistema sin tener que resolver el problema de autovalores

## 2. Autoconsistencia

Aca nos convencemos de como meter la autoconsistencia en un Hamiltoniano de tight binding. Para simplificar la vida supongo un sistema de dos orbitales base  $|\phi_1\rangle$  y  $|\phi_2\rangle$  ortogonales. proponemos una función de prueba  $|\psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle$ . El valor de expectación

de la energía es

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = c_1^* c_1 \epsilon_1 + c_1^* c_2 H_{12} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 \epsilon_2$$

Para resolver el problema variacional inventamos la nueva función

$$\mathcal{L} = \langle \psi | H | \psi \rangle - \lambda(\langle \psi | \psi \rangle - 1)$$

donde el multiplicador indeterminado nos permite encontrar el mínimo de la energía sujeto a la condición de que la función de prueba esté normalizada. En términos de los coeficientes  $\mathcal{L}$  es

$$\mathcal{L} = c_1^* c_1 \epsilon_1 + c_1^* c_2 H_{12} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 \epsilon_2 - \lambda c_1^* c_1 - \lambda c_2^* c_2 + \lambda$$

Para resolver el problema tenemos que hacer cero el gradiente de  $\mathcal{L}$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_1^*} = c_1 \epsilon_1 + c_2 H_{12} - \lambda c_1 = 0$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_2^*} = c_2 \epsilon_2 + c_1 H_{21} - \lambda c_2 = 0$$

Que equivale a resolver el problema de autovalores  $H|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ . Hasta aquí, nada nuevo. Ahora reformulemos la energía agregando términos que dependan de la ocupación de los orbitales ( $n_i = c_i^* c_i$ ), como por ejemplo, una autointeracción de los electrones en el orbital (con una  $U$ ) y una interacción con un potencial externo (con una  $V$ ):

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle + n_1^2 U_1 + n_2^2 U_2 + n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (3)$$

Haciendo el mismo ejercicio de recién las derivadas nos quedan

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_1^*} = c_1(\epsilon_1 + 2n_1 U_1 + V_1) + c_2 H_{12} - \lambda c_1 = 0$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_2^*} = c_2(\epsilon_2 + 2n_2 U_2 + V_2) + c_1 H_{21} - \lambda c_2 = 0$$

Como se puede ver, es como si tuviéramos un nuevo  $\epsilon$  para cada orbital dado por

$$\epsilon'_i = \epsilon_i + 2n_i U_i + V_i$$

esta cantidad, que también está dada por la derivada de la energía con respecto a la ocupación del orbital  $i$   $\epsilon'_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$ , es un nuevo “autovalor efectivo” que podemos usar para calcular encontrar el problema de autovalores que corresponde al problema con autoconsistencia. Para calcular la energía se debe tener en cuenta que el hamiltoniano a utilizar en la ecuación 3 es  $\epsilon_i$  y no la cantidad primada. Si usáramos la cantidad primada, deberíamos cambiar la expresión de la energía para tener en cuenta este cambio y obtener el mismo valor.

### 3. Matriz densidad

Definimos como operador matriz densidad del sistema de electrones al objeto

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$$

Este objeto es un proyector (que proyecta sobre la función de onda del sistema) y por lo tanto tiene todas las propiedades que tienen los proyectores como idempotencia ( $\rho^2 = \rho$ ), etc.. Este objeto, en la representación de espacio real es algo que depende de  $2n$  coordenadas

$$\rho(r_1, \dots, r_n; r'_1, \dots, r'_n) = \Psi^*(r_1, \dots, r_n) \Psi(r'_1, \dots, r'_n)$$

Es útil definir la matriz densidad reducida de un cuerpo

$$\rho^1(r, r') = N \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_n) \Psi(r'_1, r_2, \dots, r_n) dr_2 \dots dr_n$$

en la que se ha integrado la parte diagonal (es decir haciendo por ej.  $r_2$  igual a  $r'_2$ ) dejando solo dos de las  $2n$  variables.

La matriz de densidad de un cuerpo es un objeto de importancia fundamental porque permite calcular el valor de expectación de cualquier operador de una partícula, es decir, de cualquier operador que depende de la coordenada de un único electrón, como es, por ejemplo,  $h_i$  más arriba.

Supongamos que  $O = \sum_i O(r_i, r'_i)$  es un operador suma de operadores de una partícula, que en este caso he puesto como operador no local. El valor de expectación de este operador es

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = \sum_i \int \dots \int \Psi^*(r_1, \dots, r_i, \dots, r_n) O(r_i, r'_i) \Psi(r_1, \dots, r'_i, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_i dr'_i \dots dr_n$$

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = \sum_i \int \dots \int \Psi^*(r_1, \dots, r_i, \dots, r_n) O(r_i, r'_i) \Psi(r_1, \dots, r'_i, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_i dr'_i \dots dr_n$$

Para un sistema de electrones independientes para el cual la función de onda es un determinante de Slater, la función de onda de un cuerpo toma la forma simple en la base de autofunciones de  $h$

$$\rho = \sum_i |\psi_i\rangle f_i \langle \psi_i| = \sum_i |\psi_i\rangle f(\epsilon_i) \langle \psi_i|$$

donde  $f$  es la ocupación del orbital en la primera forma y la función de Fermi en la segunda forma. (Es fascinante que por esto,  $\rho = f(H)$ ) En la base de orbitales atómicos tenemos que

$$\rho_{ij} = \langle \phi_i | \rho | \phi_j \rangle = \sum_k \langle \phi_i | \psi_k \rangle f(\epsilon_k) \langle \psi_k | \phi_j \rangle$$

Teniendo en cuenta que  $\langle \phi_i | \psi_k \rangle$  es el coeficiente del orbital (atómico)  $i$  en el orbital molecular  $k$  tenemos

$$\rho_{ij} = \sum_k c_{ik}^* c_{jk}$$

Los elementos diagonales en la representación de espacio real son la densidad electrónica

$$\langle r | \rho | r \rangle = \sum_k \langle r | \psi_k \rangle f(\epsilon_k) \langle \psi_k | r \rangle = \sum_k f(\epsilon_k) \psi_k^*(r) \psi_k(r) = n(r)$$

En la base de orbitales localizados, estos elementos representan la ocupación del orbital atómico, la carga de Mulliken:

$$n_i = \rho_{ii}$$

La energía es la traza del producto del Hamiltoniano por la matriz densidad, para demostrarlo tomamos la traza (que es independiente de la base) en la base de autofunciones de  $h$

Como vemos la matriz densidad de un cuerpo es un objeto que contiene la misma información que la función de onda (al menos en lo que respecta a valores de expectación de operadores de una partícula) y por lo tanto si sabemos la matriz densidad podemos saber muchas cosas sobre nuestro sistema. El formalismo de las funciones de Green que describo mas abajo permite encontrar la matriz densidad sin tener que resolver el problema de autovalores para un sistema infinito.

## 4. Funciones de Green

Aqui va como obtener la matriz densidad de la función de Green y la deducción de la ecuación de Dyson, quizas Lippmann-Schwinger cuando lo entienda.

## 5. El hilo con una impureza, en equilibrio electrónico

Consideremos dos alambres unidos por un único átomo.

(Poner aca figura del alambre)

El hopping en el alambre es  $\beta$  y  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son los hoppings (elementos de matriz) entre el átomo central y los primeros átomos de los alambres. El Hamiltoniano del sistema previo a conectar el átomo central a los alambres que suponemos resuelto es  $H^0$ . Luego de conectar el átomo, el nuevo Hamiltoniano es

$$H = H^0 + V$$

Donde  $V$  es el operador que contiene los  $\gamma$ . Sus elementos son distintos de cero solo para las uniones 12 y 23, por lo tanto  $V_{12} = V_{21} = \gamma_1$ ,  $V_{23} = V_{32} = \gamma_2$  y  $V_{ij} = 0$  si  $i, j \neq 1, 2, 3$ . Queremos encontrar el operador de Green del sistema despues de conectado. Este operador satisface la ecuación de Dyson:

$$G = G^0 + G^0 V G$$

o también

$$G = G^0 + G V G^0$$

Teniendo en cuenta que el producto de dos matrices  $A$  y  $B$  es

$$(AB)_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}$$

la ecuación de Dyson queda

$$G_{ij} = G_{ij}^0 + \sum_{k,l} G_{ik}^0 V_{kl} G_{lj}$$

Los elementos de  $G$  que necesitamos son  $G_{22}$ , que nos permitirá calcular la ocupación del orbital del átomo y  $G_{12}$  que nos dará la corriente y la fuerza. Empezando por  $G_{22}$ :

$$G_{22} = G_{22}^0 + G_{22}^0 V_{21} G_{12} + \cancel{G_{21}^0 V_{12} G_{22}} + G_{22}^0 V_{23} G_{32} + \cancel{G_{23}^0 V_{32} G_{22}}$$

Los términos tachados se cancelan porque tienen  $G_{12}^0$  y  $G_{23}^0$  como factor y estos elementos son cero debido a que en el sistema antes de unir no hay enlaces 12 ni 23. Necesitamos ahora los elementos  $G_{12}$  y  $G_{32}$ :

$$G_{12} = \cancel{G_{12}^0} + G_{11}^0 V_{12} G_{22} + \cancel{G_{12}^0 V_{21} G_{12}} + \cancel{G_{12}^0 V_{23} G_{32}} + \cancel{G_{13}^0 V_{32} G_{22}}$$

$$G_{32} = \cancel{G_{32}^0} + \cancel{G_{31}^0 V_{12} G_{22}} + \cancel{G_{32}^0 V_{21} G_{12}} + \cancel{G_{32}^0 V_{23} G_{32}} + G_{33}^0 V_{32} G_{22}$$

Los elementos que están tachados se anulan por la misma razón que los anteriores. Tenemos entonces:

$$G_{12} = G_{11}^0 V_{12} G_{22}$$

$$G_{32} = G_{33}^0 V_{32} G_{22}$$

reemplazando en  $G_{22}$ :

$$G_{22} = G_{22}^0 + G_{22}^0 V_{21} G_{11}^0 V_{12} G_{22} + G_{22}^0 V_{23} G_{33}^0 V_{32} G_{22}$$

operamos:

$$G_{22} = G_{22}^0 + G_{22}^0 (V_{21} G_{11}^0 V_{12} + V_{23} G_{33}^0 V_{32}) G_{22}$$

$$(1 - G_{22}^0 (V_{21} G_{11}^0 V_{12} + V_{23} G_{33}^0 V_{32})) G_{22} = G_{22}^0$$

$$G_{22} = \frac{G_{22}^0}{1 - G_{22}^0 (V_{21} G_{11}^0 V_{12} + V_{23} G_{33}^0 V_{32})}$$

dividiendo arriba y abajo por  $G_{22}^0$  y recordando que  $G_{22}^0 = \frac{1}{z - \epsilon_2}$  tenemos que

$$G_{22} = \frac{1}{(z - \epsilon_2) - (V_{21} G_{11}^0 V_{12} + V_{23} G_{33}^0 V_{32})}$$

definiendo las “self energies”  $\Sigma_L = -V_{21} G_{11}^0 V_{12}$  y  $\Sigma_R = -V_{23} G_{33}^0 V_{32}$  tenemos la versión final de

$$G_{22}(z) = \frac{1}{(z - \epsilon_2) + \Sigma_L + \Sigma_R}$$

$z$  recordemos es un número complejo. Los otros dos elementos útiles son  $G_{12}$  y  $G_{32}$  que quedan:

$$G_{12} = \frac{G_{11}^0 V_{12}}{(z - \epsilon_2) + \Sigma_L + \Sigma_R}$$

$$G_{32} = \frac{G_{33}^0 V_{32}}{(z - \epsilon_2) + \Sigma_L + \Sigma_R}$$

Para calcular las densidades de estados necesitamos:

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \Im G(E + i\delta) = -\frac{1}{\pi} G^+(E)$$

Ahora suponemos que las funciones de Green retardadas de los alambres desconectados son imaginarias puras y constantes:

$$G_{11}^{0+} = G_{33}^{0+} = -\frac{i}{|\beta|}$$

las self energies quedan

$$\Sigma_L^+ = -V_{21}G_{11}^{0+}V_{12} = -\gamma_1^2 \left( \frac{-i}{|\beta|} \right) = i \frac{\gamma_1^2}{|\beta|} = i\Delta_L$$

$$\Sigma_R^+ = -V_{23}G_{33}^{0+}V_{32} = -\gamma_2^2 \left( \frac{-i}{|\beta|} \right) = i \frac{\gamma_2^2}{|\beta|} = i\Delta_R$$

con lo que

$$G_{22}^+ = \frac{1}{E - \epsilon + i(\Delta_L + \Delta_R)} = \frac{(E - \epsilon) - i(\Delta_L + \Delta_R)}{(E - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2}$$

La densidad de estados nos queda

$$D_{22}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im G_{22}^+(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta_L + \Delta_R}{(E - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2}$$

esto es una Lorentziana centrada en  $\epsilon$  con FWHM igual a  $\Delta_L + \Delta_R$ . La conexión del átomo con el hilo ensancha la densidad de estados de una delta de Dirac a una Lorentziana. Usando la integral

$$\int \frac{du}{\Delta^2 + u^2} = \frac{1}{\Delta} \arctan\left(\frac{u}{\Delta}\right) + C$$

tenemos el elemento diagonal de la matriz densidad sobre el átomo

$$\begin{aligned} \rho_{22} &= \int_{-\infty}^{\mu} D_{22}(E) dE = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\mu} \frac{\Delta_L + \Delta_R}{(E - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2} dE \\ &= \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{E - \epsilon}{\Delta_L + \Delta_R}\right) \Big|_{-\infty}^{\mu} = \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{\mu - \epsilon}{\Delta_L + \Delta_R}\right) - \lim_{E \rightarrow -\infty} \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{E - \epsilon}{\Delta_L + \Delta_R}\right) \end{aligned}$$

que usando el límite  $\lim_{x \rightarrow -\infty} \arctan x = -\frac{\pi}{2}$  nos termina quedando

$$\rho_{22} = \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{\mu - \epsilon}{\Delta_L + \Delta_R}\right) + \frac{1}{2}$$

Ahora necesitamos  $\rho_{12}$ . Partiendo de

$$G_{12}^+ = \frac{G_{11}^{0+}V_{12}}{(z - \epsilon_2) + \Sigma_L^+ + \Sigma_R^+} = \frac{-\frac{i}{|\beta|}\gamma_1}{(E - \epsilon) + i(\Delta_L + \Delta_R)}$$

termina quedando

$$G_{12}^+ = -\frac{\gamma_1}{|\beta|} \frac{(\Delta_L + \Delta_R) + i(E - \epsilon)}{(E - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2}$$

la densidad de estados es:

$$D_{12}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im G_{12}^+(E) = \frac{\gamma_1}{\pi|\beta|} \frac{(E - \epsilon)}{(E - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2}$$

Utilizando la integral

$$\int \frac{x}{x^2 + a^2} = \frac{1}{2} \ln(x^2 + a^2) + C$$

que se hace facilmente por sustitución podemos clacular  $\rho_{12}$ . Hay un detalle que hay que tener en cuenta y es que debido a que hicimos la DOS constante la integral no converge

a no ser que le pongamos a la banda un límite inferior que denominamos  $U$ . Esta es una inconsistencia que salta por la aproximación que hicimos. Considerar la función de Green exacta para el hilo resuelve el problema pero hace que las integrales analíticas sean imposibles. Tenemos entonces para  $\rho_{12}$ :

$$\rho_{12} = \int_U^\mu D_{12}(E) dE = \frac{\gamma_1}{2\pi|\beta|} \ln \left( (E - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2 \right) \Big|_U^\mu$$

$$\rho_{12} = \frac{\gamma_1}{2\pi|\beta|} \ln \left( \frac{(\mu - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2}{(U - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2} \right)$$

Para calcular la fuerza hay que calcular la traza del producto entre la matriz densidad y el operador fuerza  $F = -\text{Tr} \left[ \rho \frac{\partial H}{\partial z} \right]$  siendo  $z$  la distancia del átomo a la superficie. No podemos calcular la energía porque involucra el producto de  $H$  con  $\rho$  que es una matriz infinita, en cambio, la derivada del Hamiltoniano sólo tiene aquellos elementos que cambian cuando se mueve el átomo. En este caso son  $\frac{\partial V_{12}}{\partial z}$ ,  $\frac{\partial V_{21}}{\partial z}$ ,  $\frac{\partial V_{23}}{\partial z}$  y  $\frac{\partial V_{32}}{\partial z}$ . Teniendo en cuenta que la traza de un producto es

$$\text{Tr} [A] = \sum_i A_{ii} \quad \text{Tr} [AB] = \sum_{i,j} A_{ij} B_{ji}$$

entonces

$$\text{Tr} [\rho F] = \rho_{12} F_{21} + \rho_{21} F_{12} + \rho_{23} F_{32} + \rho_{32} F_{23}$$

como  $\rho$  es hermítica  $\rho_{12} = \rho_{21}^*$  y  $F_{12} = F_{21}$ , por lo tanto

$$\text{Tr} [\rho F] = (\rho_{12} + \rho_{21}^*) F_{12} + (\rho_{23} + \rho_{32}^*) F_{23} = 2\Re[\rho_{12}] F_{12} + 2\Re[\rho_{23}] F_{23}$$

$$\text{Tr} [\rho F] = -2\Re[\rho_{12}] \frac{\partial V_{12}}{\partial z} - 2\Re[\rho_{23}] \frac{\partial V_{23}}{\partial z}$$

Con esto tenemos todos los elementos que necesitamos para resolver el caso de equilibrio, una vez definido el problema de la autoconsistencia.

Un detalle muy importante es que hasta ahora no hemos usado el spin de los electrones y por lo tanto los elementos de la matriz densidad deben ser multiplicados por dos. Entonces quedan:

$$\rho_{22} = \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{\mu - \epsilon}{\Delta_L + \Delta_R} \right) + 1$$

$$\rho_{12} = \frac{\gamma_1}{\pi|\beta|} \ln \left( \frac{(\mu - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2}{(U - \epsilon)^2 + (\Delta_L + \Delta_R)^2} \right)$$

## 6. Modelito electroquímico

El modelo a usar para describir la transferencia de electrones entre un átomo adsorbido en presencia de una punta de STM es como sigue: La interacción con la superficie y la punta se representará a través del modelo descrito en la sección anterior, la interacción con la superficie dada por el elemento de matriz  $\gamma_1$  dependerá de la distancia a la superficie, mientras que la interacción con la punta se hará mediante  $\gamma_2$  que será independiente de la posición del átomo representando el tuneo de los electrones del átomo hacia la punta a través del agua u otro medio. El valor de  $\gamma_2$  se establecerá de forma tal que la corriente entre la punta y el sustrato corresponda a aquella que se mide en el experimento cuando el



átomo se encuentra en la posición de equilibrio. Para  $\gamma_2$  y la parte repulsiva usaremos los parámetros que están en [1]. Las funciones usadas para describir el hopping y la repulsión en función de la distancia son:

$$\gamma(z) = -\frac{\epsilon c}{2} \left(\frac{a}{z}\right)^q$$

$$E_{\text{rep}}(z) = \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{a}{z}\right)^p$$

Los parámetros toman los valores siguientes:  $\epsilon = 0,007868$  eV,  $a = 4,08$  Å,  $p = 11$ ,  $q = 4$  y  $c = 139,07$  que corresponden a los valores ajustados en [1] para el Au. El valor de  $\beta$  es el que corresponde a  $\gamma(2,5)$ , que es el que siempre he usado con Tchavdar para los hilos que hemos usado.

Planteamos el siguiente modelo para la energía, basado (o copiado) del modelo de Wolfgang para transferencia de iones y electrones [2] pero sin tener en cuenta la coordenada del solvente:

$$E(z) = E_{\text{rep}}(z) + \text{Tr}[\rho H] - q^2 E_{\text{solv}}(z) - \frac{1}{16\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q^2}{z} + q\eta_0\eta(z) \quad (4)$$

Los términos son, la energía repulsiva, la energía electrónica, la energía de solvatación, la interacción de carga imagen y la interacción con el potencial impuesto desde el exterior por el potencioestado.  $q$  es la carga neta del átomo  $q = 1 - n$ , siendo  $n$  la ocupación del orbital que es igual al elemento diagonal de la matriz densidad del que hablábamos antes  $\rho_{22}$ . La energía de solvatación es una función de la distancia dada por una función interruptor (que describo mas adelante) que interpola entre la energía de solvatación completa en el seno de la solución ( $z \rightarrow \infty$ ) y un 50 % cuando el ion está adsorbido. Lo mismo pasa con la interacción con el potencial  $\eta(z)$  que va entre cero en la superficie del electrodo y 1 en el seno de la solución, escaleada por el sobrepotencial  $\eta_0$  que en este caso está referido al potencial de carga cero de la superficie. La función interruptor que uso es:

$$\theta(z) = \frac{1}{1 + e^{-10(x-1/2)}}$$

Utilizando esta función, las energías de solvatación y de interacción con el potencial quedan:

$$\eta(z) = \theta\left(\frac{z - z_0}{l_{\text{solv}}}\right)$$

$$E_{\text{solv}}(z) = E_{\text{solv}}^0 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \theta\left(\frac{z - z_0}{l_{\text{solv}}}\right) \right)$$

A la parte de la interacción de carga imagen se la puede cambiar un poco para que no diverja en el plano imagen, pero en realidad opera cerca de la superficie y no cambia nada de los resultados, a esto hay que probarlo en detalle pero creo que se la puede eliminar para facilitar las cosas.

Como dije antes, la traza del producto  $\rho H$  es infinita y por lo tanto hay que hacer una manganeta y calcular la energía a través de la fuerza:

$$E(z) = E(z_0) + \int_{z_0}^z F(z) dz$$

siendo la fuerza:

$$F(z) = - \left( \frac{\partial E_{\text{rep}}}{\partial z} + \text{Tr}\left[\rho \frac{\partial H}{\partial z}\right] - q^2 \frac{\partial E_{\text{solv}}}{\partial z} + \frac{1}{16\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q^2}{z^2} + q\eta_0 \frac{\partial \eta}{\partial z} \right)$$

La autoconsistencia del modelo viene dada por el hecho de que la energía en la ecuación 4 depende de la ocupación del orbital del adsorbato y la ocupación a su vez depende de la posición del autovalor que como vimos en la sección sobre autoconsistencia depende también de la ocupación. La dependencia del autovalor con la ocupación la podemos obtener, como vimos antes de

$$\epsilon' = \frac{\partial E}{\partial n} = \epsilon + 2qE_{\text{solv}}(z) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{z} - \eta_0\eta(z)$$

Yo razono un poco esta ecuación de la siguiente manera. Si  $\epsilon'$  sube, eso va a tender a desocupar el orbital y viceversa. Los terminos de carga imagen y solvatación estabilizan un sistema cargado y por lo tanto van a querer desocupar el orbital para producir un ión y por lo tanto suben el autovalor (asumiendo carga positiva que debería ser la solución más estable para el problema en cuestión (porqué?), hay una solución simétrica con carga negativa). De la misma forma se puede razonar para el término que depende del potencial dentro de la solución.

Resumiendo, la forma de resolver el problema para el caso de equilibrio es encontrar la solución a la ecuación  $n = \rho_{22}(\epsilon(n))$  y una vez que se tiene el valor de  $\epsilon$  y  $n$  utilizarlos para calcular la fuerza e integrar en  $z$  para obtener la energía.

## 7. Fuera del equilibrio

Antes de tratar el problema electroquímico que requiere de un cuidado especial a la hora de definir claramente que valores toman los potenciales electroquímicos de los electrones en cada electrodo vamos a tratar el problema en vacío. Sea el cable que teníamos antes, pero ahora aplicamos una diferencia de potencial entre los dos hilos que suponemos conectados a reservorios infinitos que inyectan electrones desde el infinito con los potenciales químicos adecuados  $\mu_1$  y  $\mu_2$ . Sigo ahora más o menos liberalmente el razonamiento que hace Tchavdar en [3], usando un solo corte. Dado el sistema los autoestados pueden ser divididos en dos tipos: Estados que son ondas incidentes desde la derecha, llenos hasta  $\mu_2$  que al llegar a la unión son parcialmente reflejados y transmitidos y estados que vienen de la izquierda, poblados hasta  $\mu_1$  que reaccionan de la misma manera al llegar a la unión.

La matriz densidad del sistema, dividida de acuerdo a cada tipo de estado es:

$$\rho = \int_{-\infty}^{\infty} f(E - \mu_1) D_1(E) dE + \int_{-\infty}^{\infty} f(E - \mu_2) D_2(E) dE$$

donde  $f(E)$  es la función de Fermi y

$$D_1(E) = \sum_1 |\psi_1\rangle \delta(E - \epsilon_1) \langle \psi_1|$$

$$D_2(E) = \sum_2 |\psi_2\rangle \delta(E - \epsilon_2) \langle \psi_2|$$

l densidad de estados total es la suma de estas densidades parciales

$$D(E) = D_1(E) + D_2(E)$$

Que en equilibrio debe ser igual a la densidad de estados que obteníamos anteriormente. Nótese que todo el secreto consiste en la división de los estados en dos tipos y su población

con electrones hasta dos potenciales químicos distintos. El resto de la ciencia es encontrar una forma de obtener las densidades de estados parciales, lo cual se logra haciendo uso de la teoría de scattering.

La solución del problema empieza por obtener los estado del sistema en términos de los estados del sistema con un corte, que en este caso será en el enlace 12. Ahora cito literalmente a Tchavdar:

“La teoría de scattering nos dice que cada estado  $|\psi_1\rangle$  con energía  $E_1$  proviene de un estado  $\phi_1$  del sistema cortado de la izquierda con la misma energía y puede ser obtenido a través de la solución de la ecuación de Lippmann-Schwinger correspondiente, de la misma forma para los estados que vienen de la derecha:”

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= [1 + G^+(E_1)V]|\phi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle &= [1 + G^+(E_2)V]|\phi_2\rangle \end{aligned}$$

por lo tanto las densidades de estados del sistema unido pueden ser obtenidas a partir de las densidades de estados del sistema cortado si conocemos el operador de Green del sistema unido:

$$\begin{aligned} D_1(E) &= [1 + G^+(E)V]d_1(E)[1 + VG^-(E)] \\ D_2(E) &= [1 + G^+(E)V]d_2(E)[1 + VG^-(E)] \end{aligned}$$

con

$$\begin{aligned} d_1(E) &= \sum_1 |\phi_1\rangle \delta(E - \epsilon_1) \langle \phi_1| \\ d_2(E) &= \sum_2 |\phi_2\rangle \delta(E - \epsilon_2) \langle \phi_2| \end{aligned}$$

Que a su vez pueden ser calculadas a partir de los operadores de Green del sistema con el corte

$$\begin{aligned} d_1(E) &= \frac{1}{2\pi i} (G_1^{0-}(E) - G_1^{0+}(E)) = -\frac{1}{\pi} \Im G_1^{0+}(E) \\ d_2(E) &= \frac{1}{2\pi i} (G_2^{0-}(E) - G_2^{0+}(E)) = -\frac{1}{\pi} \Im G_2^{0+}(E) \end{aligned}$$

Ahora todo es cuestion de hacer cuentas. Como antes, nos hacen falta  $D_{22}$ ,  $D_{12}$  y  $D_{23}$ . En todas las cuentas voy a tratar de conservar el orden de los operadores para que estas deducciones sirvan, con cuidado, para un sistema mas complicado que solo un átomo. Empezando por  $D_{22}$ :

$$\begin{aligned} D_1 &= (1 + G^+V)d_1(1 + VG^-) \\ &= (1 + G^+V)(d_1 + d_1VG^-) \\ &= d_1 + d_1VG^- + G^+Vd_1 + G^+Vd_1VG^- \end{aligned}$$

Recordemos que  $V$  ahora sólo tiene elementos distintos de cero  $V_{12}$  y  $V_{21}$  porque ese es el único enlace que cortamos. Vamos ahora por partes.  $(d_1)_{22}$  no es cero, porque corresponde a la densidad de estados en el átomo cuando esta unido al alambre de la derecha solamente, ahí tenemos el primer término, despues tenemos:

$$(d_1VG^-)_{22} = \underbrace{(d_1)_{21}V_{12}G_{22}^-}_{\text{}} + \underbrace{(d_1)_{22}V_{21}G_{12}^-}_{\text{}}$$

$$(d_1 V G^-)_{22} = \cancel{G_{21}^+ V_{12} (d_1)_{22}} + \cancel{G_{22}^+ V_{21} (d_1)_{12}}$$

$$\begin{aligned} (G^+ V d_1)_{22} &= \cancel{G_{21}^+ V_{12} (d_1)_{21} V_{12} G_{22}^-} + G_{22}^+ V_{21} (d_1)_{11} V_{12} G_{22}^- \\ &\quad + \cancel{G_{22}^+ V_{21} (d_1)_{12} V_{21} G_{12}^-} + \cancel{G_{21}^+ V_{12} (d_1)_{22} V_{21} G_{12}^-} \end{aligned}$$

Sobrevive un único término, debido a que todos los  $(d_1)_{12}$  o  $(d_1)_{22}$  son cero debido a que las  $d_1$  corresponden al sistema con el corte. Queda:

$$\begin{aligned} (D_1)_{22} &= G_{22}^+ V_{21} (d_1)_{11} V_{12} G_{22}^- \\ &= \frac{1}{2\pi i} (G_{22}^+ V_{21} G_{11}^{0-} V_{12} G_{22}^- - G_{22}^+ V_{21} G_{11}^{0+} V_{12} G_{22}^-) \\ &= \frac{1}{2\pi i} (G_{22}^+ \Sigma_1^- G_{22}^- - G_{22}^+ \Sigma_1^+ G_{22}^-) \\ &= -\frac{1}{2\pi} (G_{22}^+ \Gamma_1 G_{22}^-) \end{aligned}$$

con  $\Gamma_1 = i(\Sigma_1^+ - \Sigma_1^-)$

Si procedemos de la misma forma con  $(D_2)_{22}$  tenemos que

$$\begin{aligned} (D_2)_{22} &= (d_2)_{22} + (d_2)_{22} V_{21} G_{12}^- + G_{21}^+ V_{12} (d_2)_{22} \\ &\quad + \cancel{G_{22}^+ V_{21} (d_2)_{11} V_{12} G_{22}^-} + G_{21}^+ V_{12} (d_2)_{22} V_{21} G_{22}^- \end{aligned}$$

de la cual sólo se anula un término. Para simplificar las cuentas y encontrar una expresión simétrica con la que obtuvimos para la  $D_1$  podemos empezar de nuevo haciendo el corte en el enlace 23. Ahora  $V$  sólo tiene elementos  $V_{23}$  y  $V_{32}$

$$(D_2)_{22} = (d_2)_{22} + (d_2 V G^-)_{22} + (G^+ V d_2)_{22} + (G^+ V d_2 V G^-)_{22}$$

elemento por elemento

$$(d_2 V G^-)_{22} = \cancel{(d_2)_{22} V_{23} G_{32}^-} + \cancel{(d_2)_{23} V_{32} G_{22}^-}$$

$$(G^+ V d_2)_{22} = \cancel{G_{22}^+ V_{23} (d_2)_{32}} + \cancel{G_{23}^+ V_{32} (d_2)_{22}}$$

$$\begin{aligned} (G^+ V d_2 V G^-)_{22} &= \cancel{G_{22}^+ V_{23} (d_2)_{32} V_{23} G_{32}^-} + \cancel{G_{23}^+ V_{32} (d_2)_{23} V_{32} G_{22}^-} \\ &\quad + \cancel{G_{22}^+ V_{23} (d_2)_{33} V_{32} G_{22}^-} + \cancel{G_{23}^+ V_{32} (d_2)_{22} V_{23} G_{32}^-} \end{aligned}$$

Con lo cual nos queda un único término, como antes

$$\begin{aligned} (D_2)_{22} &= G_{22}^+ V_{23} (d_2)_{33} V_{32} G_{22}^- \\ &= \frac{1}{2\pi i} (G_{22}^+ V_{23} G_{33}^{0-} V_{32} G_{22}^- - G_{22}^+ V_{23} G_{33}^{0+} V_{32} G_{22}^-) \\ &= -\frac{1}{2\pi} (G_{22}^+ \Gamma_2 G_{22}^-) \end{aligned}$$

con  $\Gamma_2 = i(\Sigma_2^+ - \Sigma_2^-)$ . En el equilibrio se debe cumplir que

$$D_{22} = (D_1)_{22} + (D_2)_{22} = -\frac{1}{2\pi} G_{22}^+ (\Gamma_1 + \Gamma_2) G_{22}^-$$

tiene que ser igual a la expresión que obtuvimos anteriormente para el caso de equilibrio

$$D_{22} = -\frac{1}{\pi} \Im G_{22}^+ = \frac{1}{2\pi i} (G_{22}^- - G_{22}^+)$$

Para demostrar esto vemos que

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 = i(\Sigma^+ - \Sigma^-)$$

con  $\Sigma^+ = \Sigma_1^+ + \Sigma_2^+$  y lo mismo para la otra, la self energy total es la suma de las self energies de cada terminal. Teniendo en cuenta que

$$(G_{22}^+)^{-1} = E - H + \Sigma^+$$

por lo tanto

$$(G_{22}^+)^{-1} - (G_{22}^-)^{-1} = \Sigma^+ - \Sigma^-$$

la suma de las gammas queda entonces

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 = i((G_{22}^+)^{-1} - (G_{22}^-)^{-1})$$

reemplazando en la densidad de estados

$$\begin{aligned} D_{22} &= -\frac{i}{2\pi} G_{22}^+ ((G_{22}^+)^{-1} - (G_{22}^-)^{-1}) G_{22}^- \\ &= -\frac{i}{2\pi} (G_{22}^+ (G_{22}^+)^{-1} G_{22}^- - G_{22}^+ (G_{22}^-)^{-1} G_{22}^-) \\ &= \frac{1}{2\pi i} (G_{22}^- - G_{22}^+) \end{aligned}$$

Para estar seguro de que todo está bien deberíamos demostrar que las dos formas de calcular  $D_2$  son equivalentes pero todavia no me doy cuenta como se puede hacer esto.

Ahora vamos con los elementos 12 que me hacen falta para calcular la fuerza. Haciendo las cuentas igual que antes, primero cortando el enlace 12 y despues el 23. Nos queda un solo término para cada una de las densidades que terminan siendo

$$(D_1)_{12} = G_{12}^+ V_{21} (d_1)_{11} V_{12} G_{22}^- = \frac{1}{2\pi} G_{12}^+ \Gamma_1 G_{22}^-$$

$$(D_2)_{12} = G_{12}^+ V_{23} (d_2)_{33} V_{32} G_{22}^- = \frac{1}{2\pi} G_{12}^+ \Gamma_2 G_{22}^-$$

En el equilibrio esto debería ser igual a la expresión que sacamos antes, pero tampoco logro encontrar una forma de demostrarlo, la manganeta de antes ahora no funciona porque tengo la  $G_{12}^+$  de un solo lado.

Usando las expresiones que habiamos calculado para las  $G$  antes:

$$\begin{aligned} G_{22}^+ &= \frac{1}{E - \epsilon + i(\Delta_L + \Delta_R)} \\ G_{12}^+ &= \frac{-\frac{i}{|\beta|} \gamma_1}{(E - \epsilon) + i(\Delta_L + \Delta_R)} \\ \Gamma_1 &= i(\Sigma_1^+ - \Sigma_1^-) = -2\Delta_L^2 \\ \Gamma_2 &= i(\Sigma_2^+ - \Sigma_2^-) = -2\Delta_r^2 \end{aligned}$$

## 8. Disquisición sobre los distintos potenciales

### Referencias

[1] a

[2] a

[3] a

[4] a

[5] a