

Facultad de Matemática, Astronomía y Física  
Fa.M.A.F.

Trabajo Especial de Licenciatura en Física

**Disociación molecular, en catálisis heterogénea, como una transición de fase cuántica**

Ruderman Andres  
Directora: Dra. Elizabeth Santos  
Profesor Representante: Dr. Horacio Pastawski  
2011

*A Diana y Oscar*

## Agradecimientos

A Elizabeth y Horacio por su ayuda y paciencia

A mis padres, Diana y Oscar

A mis compañeros y amigos de la vida, de organización

## Resumen

En este trabajo desarrollamos un modelo para la interacción entre una molécula biatómica y un sustrato metálico. Interpretamos el mecanismo de disociación molecular por la presencia del sustrato, catálisis heterogénea, como una transición de fase cuántica. Los resultados obtenidos concuerdan con lo esperado, el mecanismo de disociación molecular, en este contexto, sucede como una transición de fase cuántica.

## Palabras claves

Moléculas, hidrógeno, transición de fase, cuántica, sustrato metálico.

## Clasificación

*31.15.ae Estructura electrónica y características de ligadura*

*31.15.X- Aproximaciones alternativas*

## Resumen

En una celda electroquímica las reacciones que suceden en la interfaz entre el electrodo y la solución son las que proveen la energía de la batería. En este trabajo nos concentraremos en modelar las reacciones de disociación de una molécula de hidrógeno en presencia del sustrato metálico.

Diversos trabajos y experiencias numéricas nos muestran que la catálisis heterogénea del H<sub>2</sub> es un proceso abrupto en donde la ruptura molecular sucede en un punto determinado del parámetro de acercamiento. En este trabajo buscamos asociar este comportamiento de disociación molecular con un mecanismo cuántico, las transiciones de fase cuántica. Para ello redujimos nuestro problema a un modelo de Enlaces Fuertes (Tight Binding) y utilizamos el formalismo de funciones de Green.

Los resultados obtenidos nos demostraron que, en nuestros modelos, la ruptura molecular ocurre como una transición de fase cuántica.

# Índice general

<b>1. Introducción.</b>	<b>2</b>
<b>2. Marco teórico.</b>	<b>5</b>
2.0.1. Moléculas y enlaces. . . . .	5
2.0.2. Teoría de orbitales frontera. . . . .	9
2.0.3. Metales cristalinos. . . . .	12
2.0.4. Funciones de Green. . . . .	15
2.0.5. Lanczos. . . . .	20
2.0.6. Transiciones de fase cuántica. . . . .	21
2.0.7. El problema de la disociación de la molécula de hidrógeno. . .	22
<b>3. Molécula interactuando con un metal.</b>	<b>24</b>
3.0.8. Molécula parada interactuando con un metal. . . . .	25
3.0.9. Molécula acostada interactuando con un metal. . . . .	40
<b>4. Conclusiones.</b>	<b>62</b>
<b>5. Apéndice.</b>	<b>65</b>
5.0.10. Apéndice A. . . . .	65
5.0.11. Apéndice B. . . . .	69
5.0.12. Apéndice C. . . . .	72
5.0.13. Apéndice D . . . . .	76
5.0.14. Apéndice E. . . . .	80
<b>6. Bibliografía</b>	<b>83</b>

# Capítulo 1

## Introducción.

En los últimos años la sociedad y la comunidad científica han entrado en consonancia acerca de un tema preocupante: la producción de energía. Además de los costos y la cantidad de energía producida, el tema que de a poco se vuelve central es la contaminación o los efectos sobre el ambiente y poblaciones que se derivan. Entre las posibilidades emergen las llamadas energías alternativas como la respuesta "limpia", es decir mecanismos de producción sin residuos peligrosos o por lo menos con niveles tolerables de emisiones.

La capacidad de producir nuevos conocimientos, el esfuerzo mancomunado de diferentes disciplinas que exigen estas tecnologías y el proceso de retroalimentación científico que producen, las transforman en estrategias para los países en desarrollo. Y es por eso que hemos decidido concentrarnos en el tema de las celdas de hidrógeno, una de las variantes tecnológicas que esperamos, den resultado en el tema de la generación de energía limpia.

Antes de encarar el problema tecnológico quedan varios puntos de desarrollo básico que solucionar. Problemas como la producción de hidrógeno, su almacenamiento o la construcción de las celdas mismas. En adelante nos concentraremos en los procesos de la catálisis heterogénea de reacciones de disociación molecular del hidrógeno, mediadas por metales de transición, como el platino. Dichas reacciones son de sumo interés ya que son las que proveen la energía a las celdas. Varios desarrollos se han hecho en esta área, desde los trabajos de Anderson y Newns [And78] [New69] y recientemente los desarrollos de Santos y Schmickler, entre otros, [SKS06], [SKS08], [SS07]. Para nosotros el punto principal es comprender el mecanismo de ruptura de una molécula homonuclear mediado por los estados del metal, la banda  $d$ , y poder predecir entonces propiedades catalíticas de los metales.

Encontramos en varios trabajos que el proceso de ruptura molecular, mediado por catalizadores, no es continuo. Es decir a medida que la molécula se acerca al metal la disociación sucede en un punto determinado de manera espontánea. Para poder

comprender este fenómeno la herramienta fundamental son las llamadas funciones de Green [And78] en un contexto de Hamiltonianos Tight Binding que nos permiten seguir los autoestados del sistema a través de sus polos.

En este marco, en los trabajos de E. Santos y W. Schmickler antes citados, encontramos que surge un elemento de interacción entre los átomos de la molécula debido a los estados del continuo metálico que compiten con el elemento de interacción molecular  $V_{AB}$  original. En una primera aproximación la interacción efectiva depende de la geometría de acercamiento del metal con la molécula, variando profundamente si la molécula se acerca parada o acostada respecto a la superficie del sustrato.

Una de las suposiciones básicas de nuestro trabajo, es que este elemento nuevo en la interacción intra molecular es responsable de la ruptura molecular y que esta es una transición de fase cuántica (QPT de sus siglas en inglés). Por lo general se reconoce una QPT como un comportamiento no-analítico del estado fundamental u otro observable del sistema en función de un parámetro que denominaremos  $g$ . Este tipo de fenómenos pueden ocurrir cuando el parámetro  $g$  mueve el sistema a través de un cruce de niveles (*level crossing*). El Hamiltoniano total se puede descomponer de la forma  $\mathbf{H}_1 + g\mathbf{H}_2$  donde  $\mathbf{H}_1$  y  $\mathbf{H}_2$  conmutan. En nuestro caso  $\mathbf{H}_1$  es el Hamiltoniano molecular,  $g$  es  $V_0$ , nuestro parámetro de interacción entre el metal y la molécula, y  $\mathbf{H}_2$  el Hamiltoniano correspondiente al metal. Al ser ortogonales los estados del metal con los de la molécula obtenemos la condición de que  $\mathbf{H}_1$  y  $\mathbf{H}_2$  conmuten. En sistemas finitos estas transiciones son muy raras pero se hacen cada vez más probable cuando empezamos a considerar una red infinita. En este caso el número infinito de grados de libertad de la red podría transformar una cruce prohibido (*avoided crossing*) en un cruce de niveles (*level crossing*). Sabemos que al variar el parámetro de interacción obtendremos varios tipos de estados, localizados, resonancias y virtuales [Dente].

Siguiendo con nuestro trabajo para poder representar el metal utilizamos el método de Lanczos que nos lleva de una representación tridimensional del metal a una unidimensional a través de una cadena [HHK75].

Recientes desarrollos han profundizado en el tema de la catálisis y nos aportan las herramientas básicas para encarar nuestro problema. Por un lado sabemos que sólo la banda  $d$  de un metal es relevante en el proceso de electrocatálisis mediada por metales [New68]. Tenemos además que la banda puede ser modelada por una elipse angosta [SLPQS09] y es crucial también la ubicación del nivel de Fermi del metal con respecto al centro de la banda [SPS08]. Estos elementos nos permitieron construir nuestro modelo de interacción. De trabajos en prensa de E. Santos y W. Schmickler pudimos determinar el criterio para la elección del valor de uno de los parámetros centrales del modelo, el elemento de enlace molecular  $V_{AB}$ . En la figura 1.1 vemos un esquema final: la banda  $d$  más angosta que la banda  $sp$  y centrada en la energía de Fermi. Por último tomamos, en nuestro modelo, el elemento de enlace  $V_{AB}$  por lo menos más grande, en valor absoluto, que el semi ancho de la banda  $d$ .



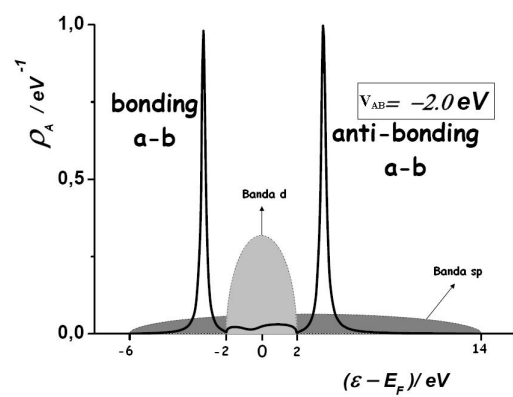


Figura 1.1: Densidad de estados sobre el átomo  $A$  más bandas  $sp$  y  $d$

# Capítulo 2

## Marco teórico.

*El objetivo de este capítulo es introducir los temas relevantes para la comprensión del trabajo. Comenzamos por introducir moléculas y enlaces desde una perspectiva del modelo de Enlaces Fuerte (Tight Binding). Luego introduciremos el campo teórico de los metales y diversas consecuencias que se desprenden de sus propiedades. Las herramientas que se presentan en esta sección son las llamadas funciones de Green y el método de Lanczos y por último veremos los acercamientos al problema de la adsorción del hidrógeno en metales.*

### 2.0.1. Moléculas y enlaces.

Cuando dos átomos se acercan para formar una molécula la energía potencial del sistema es, aproximadamente, una superposición de los potenciales atómicos.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (2.1)$$

Esto produce la pérdida de la simetría radial y de una resolución sencilla de la ecuación de Schrödinger. Una estrategia conveniente es respetar la simetría atómica compatibilizándola con la estructura impuesta por la molécula. Para encarar este problema utilizamos la aproximación LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)[Har00], que consiste en aproximar las funciones de onda moleculares como combinaciones de orbitales atómicos.

Para empezar consideremos el caso de una molécula compuesta de dos átomos de hidrógeno. Para el H atómico los orbitales se obtienen de la ecuación

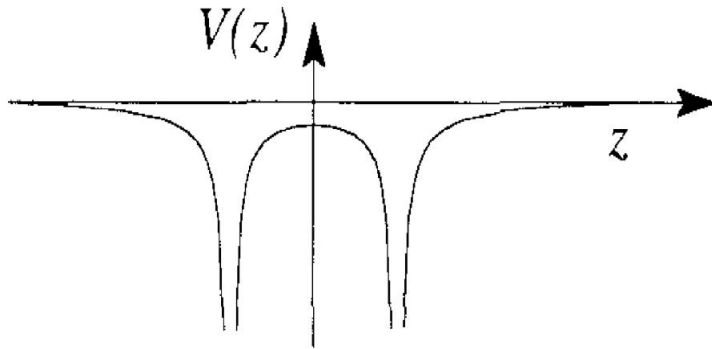


Figura 2.1: Potencial de dos átomos de hidrógeno

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right\} \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \varepsilon_{1s} \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (2.2)$$

Para la molécula sumamos los potenciales centrados en las posiciones  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , esto es la Ec 2.1 pero de la forma  $V(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$ , ver figura 2.1.

Vemos que este Hamiltoniano es simétrico alrededor del punto central y por lo tanto los autoestados deben ser simétricos o antisimétricos con respecto a este punto. Así que aproximando estos autoestados con el método LCAO tenemos que las soluciones son de la forma

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{\psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \pm \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)}{\sqrt{2}} \quad (2.3)$$

La Ec 2.3 nos da las funciones de onda descritas en la figura 2.2. La combinación simétrica, o par, en rojo es la de menor energía, dando lugar a el estado enlazado (*bonding*) de la molécula, y la antisimétrica, o impar, en verde la de mayor energía, estado antienlazante (*antibonding*), figura 2.3.

Introducimos ahora la notación de Dirac representando los estados por *kets* y sus complejos conjugados por *bra*. Así el orbital  $\psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  pasa a ser representado por  $|j\rangle$ . Escribimos el estado enlazante de la forma  $|+\rangle = \frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}}$ , nota-

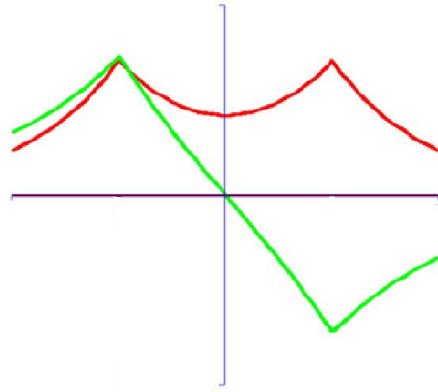


Figura 2.2: Aproximación LCAO de las funciones de onda del H<sub>2</sub>

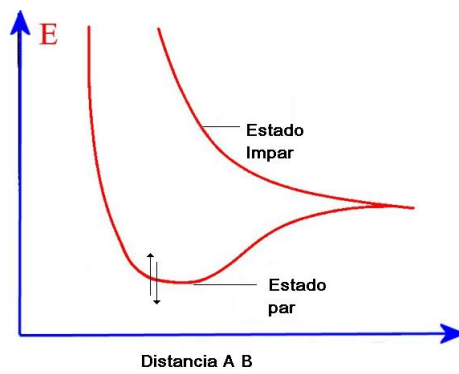


Figura 2.3: Energías de las funciones de onda LCAO del H<sub>2</sub>

mos que este estado, así como el antienlazante  $|-\rangle = \frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}}$ , están normalizados  $\langle + | + \rangle = \langle - | - \rangle = 1$  si el solapamiento entre los orbitales atómicos es nulo o muy pequeño. Podemos ahora calcular los elementos de matriz  $\langle i | \mathbf{H} | j \rangle = \int \psi_{1s}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{H} \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}$ . A partir de este esquema representamos la molécula en un modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*), donde consideramos a cada electrón fuertemente ligado al átomo al que pertenece. Obtenemos así los elementos de matriz correspondientes a las energías de los orbitales atómicos  $\langle 1 | \mathbf{H} | 1 \rangle = E_{1s}$  y  $\langle 2 | \mathbf{H} | 2 \rangle = E_{1s}$  y un término de deslocalización de los electrones en cada átomo  $\langle 1 | \mathbf{H} | 2 \rangle = \langle 2 | \mathbf{H} | 1 \rangle = V$  responsable del enlace molecular. Por lo tanto el Hamiltoniano de la molécula es:

$$H = E_{1s} |1\rangle \langle 1| + E_{1s} |2\rangle \langle 2| + V (|1\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 1|) \quad (2.4)$$

Analizando en detalle el término  $V$  vemos que este es negativo en virtud de que

$$V = \langle 1 | \mathbf{H} | 2 \rangle = \langle 1 | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) | 2 \rangle \quad (2.5)$$

$$= \langle 1 | E_{1s} + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) | 2 \rangle \approx \langle 1 | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) | 2 \rangle \leq 0 \quad (2.6)$$

En un esquema de Huckel extendido es estándar aproximar  $V \cong KE_{1s} \langle 1 | 2 \rangle$  [Hof63] con  $K = 0,5$ . Las energías del estado enlazante y antienlazante son respectivamente.

$$\langle + | \mathbf{H} | + \rangle = \frac{\langle 1 | \mathbf{H} | 1 \rangle + \langle 2 | \mathbf{H} | 2 \rangle + 2 \langle 1 | \mathbf{H} | 2 \rangle}{2} = E_{1s} + V \quad (2.7)$$

$$\langle - | \mathbf{H} | - \rangle = \frac{\langle 1 | \mathbf{H} | 1 \rangle + \langle 2 | \mathbf{H} | 2 \rangle - 2 \langle 1 | \mathbf{H} | 2 \rangle}{2} = E_{1s} - V \quad (2.8)$$

En un esquema energético vemos que al sistema le conviene, en términos de disminución de la energía, permanecer en el estado molecular, figura 2.4.

Por lo tanto la energía de los átomos separados es mayor que la energía total que resulta cuando los electrones son compartidos por ambos átomos, y ocupan

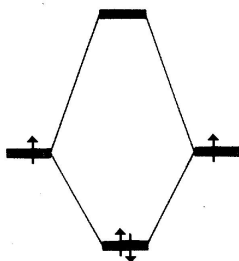


Figura 2.4: Esquema de energías de los orbitales moleculares

un orbital molecular. Para poder entender este fenómeno partimos del principio de incertidumbre de Heisenberg. Cuando permitimos que la incerteza en la localización del electrón aumente debido a tunelamiento posibilitado por el elemento de enlace  $V$  estamos acotando la dispersión del momento y por lo tanto disminuyendo el intervalo de energías cinéticas.

### 2.0.2. Teoría de orbitales frontera.

Esta teoría busca entender las reacciones y enlaces entre moléculas. Bajo este esquema las reacciones o interacciones químicas pueden analizarse desde el punto de vista de los orbitales de las moléculas interactuantes.

Nuestra herramienta de análisis es la teoría de perturbación. A segundo orden la interacción entre dos orbitales moleculares es

$$\Delta E = \frac{|H_{ij}|^2}{E_i^o - E_j^o} \quad (2.9)$$

Las interacciones entre orbitales pueden clasificarse de acuerdo a la cantidad de electrones, así vemos que en la figura 2.5 las interacciones entre los orbitales de la molécula  $A$  y la molécula  $B$  son: (1) y (2) de dos electrones, la (3) de cuatro y la (4) de cero electrones.

En este contexto las interacciones (1) y (2) son claramente más estabilizantes del sistema, ver figura 2.6.

La interacción (4) no tiene consecuencias energéticas directas ya que el estado enlazante formado no estaría ocupado, la interacción (3) es repulsiva debido a que la combinación antienlazante crece más en energía que lo que decrece la combinación

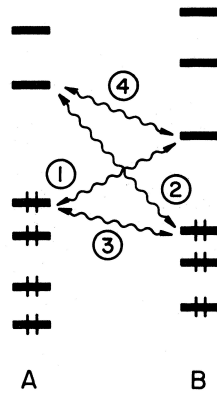


Figura 2.5: Interacciones entre orbitales

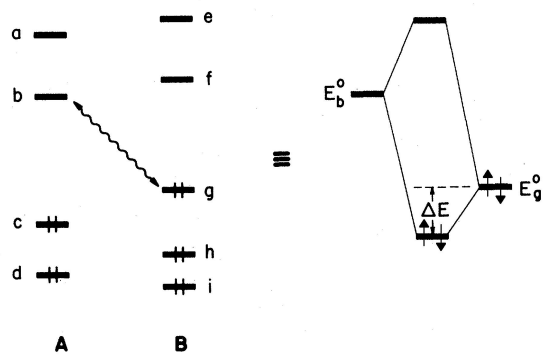


Figura 2.6: Esquema de energías de los enlaces moleculares

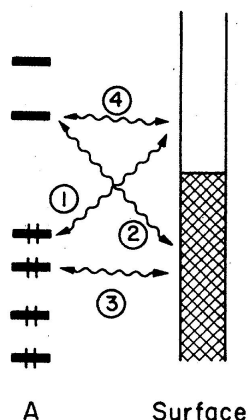


Figura 2.7: Esquema de interacciones molécula-metal

enlazante[Hof88]. En la figura 2.6 vemos que la diferencia de energía entre el nivel aceptor  $|b\rangle$  en la molécula  $A$  y el nivel donador  $|g\rangle$  en la molécula  $B$  es menor que la diferencia con  $|h\rangle$  o  $|i\rangle$  de la molécula  $B$ . Si además tuviésemos que los solapamientos  $\langle b|f\rangle$  o  $\langle b|i\rangle$  fuesen menores que  $\langle b|g\rangle$  tendríamos como resultado que la interacción sería en su mayoría entre  $b(A) - g(B)$ . En general se encuentra que los orbitales LUMO, orbital molecular desocupado más bajo, (del inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) y el HOMO, orbital molecular ocupado más alto, (del inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) son los que dominan la interacción.

Cuando una molécula interactúa con la superficie de un metal tenemos que se dan situaciones, en algunos casos, similares a las anteriores. El metal actúa como un reservorio de electrones y puede actuar como HOMO o LUMO, en la figura 2.7 vemos las interacciones posibles[Hof88].

En este esquema podemos pensar en un metal cuyos orbitales HOMO o LUMO sean orbitales  $d$ . Como vimos, el estado simétrico es el de menor energía y por lo tanto nuestro HOMO. Así la interacción entre una molécula de  $H_2$  y un orbital metálico  $d_{xz}$  sería de la forma de la figura 2.8.

En este caso la sumatoria de los solapamientos de las funciones de onda es cero debido a la diferencia de signo entre lóbulo y lóbulo de la función del orbital  $d$ . Por otro lado si consideramos el estado antisimétrico, antienlazante, LUMO vemos que hay un solapamiento efectivo distinto de cero, figura 2.9, y por lo tanto adsorción.



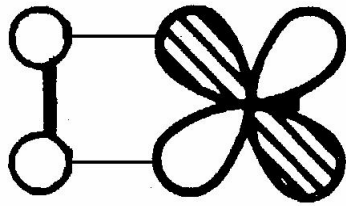


Figura 2.8: Orbitales frontera

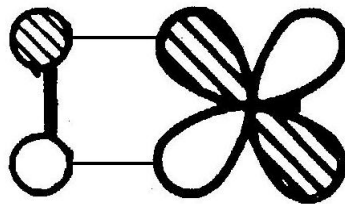


Figura 2.9: Orbitales frontera

Además notamos que el estado antiligante comienza a poblarse por lo que tendríamos un primer indicio de una ruptura molecular.

Comenzamos a encontrar aquí razones de simetría de los orbitales para definir si una interacción puede suceder o no. Esto es una herramienta poderosa a la hora de construir los modelos.

### 2.0.3. Metales cristalinos.

Se encuentra en la naturaleza que la estructura de los metales obedece a un arreglo periódico de los átomos. Así podemos pensar en un metal como una red tridimensional.

Un modelo en una dimensión surge de considerar una cadena lineal de  $N$  átomos con energías de sitio  $E_n$  y enlaces a primeros vecinos  $V_{n,n+1}$ , figura 2.10.

Como en el caso de las moléculas aproximamos los estados de este sistema como una suma de los orbitales atómicos (LCAO)  $|\varphi_n\rangle$

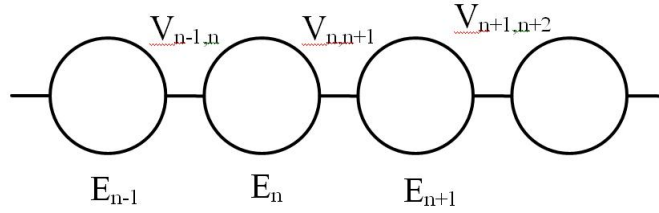


Figura 2.10: Cadena lineal

$$|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \quad (2.10)$$

Donde  $|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikx} |\varphi_n\rangle$ . Las soluciones  $|\psi\rangle = \sum_n \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikx_n} |\varphi_n\rangle$  son las llamadas funciones de Bloch. Si imponemos condiciones de contorno periódicas, es decir vemos a la cadena como un anillo en donde el átomo  $N + 1$  es el átomo 1, entonces tenemos que  $|\psi(x + Na)\rangle = |\psi(x)\rangle$ , para satisfacer esto el número de onda  $k$  sólo puede adoptar los valores  $\frac{2\pi}{aN}n$  con  $n = 1 \dots N$ . Vemos así que existen tantos estados como átomos en el cristal, así en sistemas macroscópicos con  $N$  del orden del número de Avogadro pasamos a un cuasi-continuo de estados.

Volviendo a una dimensión el Hamiltoniano de este sistema es

$$\mathbf{H} = \sum_n (E_n |n\rangle \langle n| + V_{n,n+1} |n\rangle \langle n+1| + V_{n+1,n} |n+1\rangle \langle n|) \quad (2.11)$$

En un caso real es una buena aproximación considerar que las energías de sitio son todas iguales a  $E_0$  y que los elementos de enlace todos iguales a  $V$ . El Hamiltoniano nos queda entonces:

$$\mathbf{H} = \sum_n [E_0 |n\rangle \langle n| + V (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|)] \quad (2.12)$$

Tenemos además que

$$\mathbf{H} |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad (2.13)$$

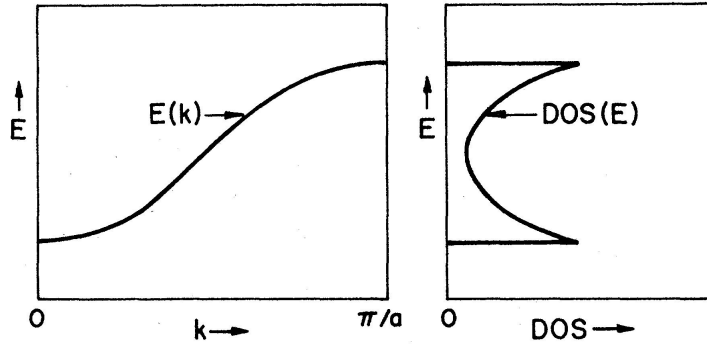


Figura 2.11: Energías y DOS de la cadena lineal homogénea

Si nos ubicamos en un átomo de la cadena obtenemos la ecuación

$$V |\psi_{n-1}\rangle + E_{1s} |\psi_n\rangle + V |\psi_{n+1}\rangle = \varepsilon |\psi_n\rangle \quad (2.14)$$

La cual nos lleva a las energías de cada estado

$$E(k) = E_{1s} + 2V \cos(ka) \quad (2.15)$$

En la figura 2.11 vemos la energía en función de  $k$  y su respectiva densidad de estados (recordemos que  $V < 0$ ).

Las regiones de energías permitidas para los estados colectivos del metal son llamadas bandas de energía de ancho  $4|V|$ . Nos concentremos ahora en dos valores particulares de  $k$ :  $0$  y  $\frac{\pi}{a}$ . Sabemos que el estado enlazante de un sistema, o de más baja energía, es aquel en el que todos los orbitales tienen la misma fase, o sea  $k = 0$ .  $|\psi_0\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle$ . En el otro extremo el estado de mayor energía, antienlazante, es aquel con mayor número de nodos y por lo tanto  $k = \frac{\pi}{a}$  dicho estado es  $|\psi_{\frac{\pi}{a}}\rangle = \sum_n e^{i\pi n} |\varphi_n\rangle = \sum_n (-1)^n |\varphi_n\rangle$ . Podemos pensar entonces en el número  $k$  como un parámetro que cuenta también el número de nodos de la función de onda.

El método para encontrar las soluciones en tres dimensiones es idéntico al descrito obteniendo  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ . En la red cúbica simple podemos separar variables dimensionales ya que la contribución a la energía de cada dimensión se separa

$E(k) = E_0 + E(k_x) + E(k_y) + E(k_z)$ . Esta estrategia nos permite concentrarnos en una sola dimensión y obtener las propiedades en tres dimensiones a partir de ella. Sin embargo nuestro enfoque lo realizamos a través del método de Lanczos en donde mediante un algoritmo reducimos las tres dimensiones del metal a una cadena lineal.

#### 2.0.4. Funciones de Green.

Para poder entender cómo es el proceso de interacción entre la molécula con los estados de la banda metálica introducimos una nueva herramienta, las llamadas Funciones de Green (FG). Estas funciones adquieren verdadera relevancia en el tratamiento de sistemas de muchas partículas ya que permiten una interpretación mucho más clara y rápida que la función de onda.

Empezamos expresando la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo en forma matricial a través del método de Enlaces Fuertes (*Tight Binding*)

$$\mathbf{H} |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad (2.16)$$

$$(\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}) |\psi\rangle = 0 \quad (2.17)$$

Definimos la FG entonces como aquella que cumple la condición de que:

$$(\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}) \mathbf{G}(\varepsilon) = \mathbf{I}$$

Si los autovalores de  $\mathbf{H}$  son todos distintos de cero llegamos a

$$\mathbf{G} = (\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H})^{-1} \quad (2.18)$$

La importancia de la FG radica en la posibilidad de tratar sistemas de muchas partículas de forma simple pudiendo obtenerse los autovalores discretos del sistema como polos simples (de primer orden) de la FG [Eco06]. Podemos observar este hecho en un caso sencillo, un sistema de dos sitios no interactuantes.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Por lo que

$$\mathbf{G} = \frac{1}{(\varepsilon - E_2)(\varepsilon - E_1)} \begin{pmatrix} \varepsilon - E_2 & 0 \\ 0 & \varepsilon - E_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\varepsilon - E_1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\varepsilon - E_2} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Y los polos son evidentemente  $E_1$  y  $E_2$ . Para comprender más esta herramienta podemos ver un sistema más complejo con elementos de mezcla entre los estados.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_1 & V_{12} \\ V_{21} & E_2 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{G} = \frac{1}{(\varepsilon - E_2)(\varepsilon - E_1) - V_{12}V_{21}} \begin{pmatrix} \varepsilon - E_2 & V_{12} \\ V_{21} & \varepsilon - E_1 \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

Entonces el primer elemento de  $\mathbf{G}$  es  $G_{11} = \frac{1}{(\varepsilon - E_1) - \frac{V_{12}V_{21}}{(\varepsilon - E_2)}}$  y por lo tanto

la ecuación para obtener el polo es:

$$\varepsilon = E_1 + \frac{V_{12}V_{21}}{(\varepsilon - E_2)} \quad (2.23)$$

Si hacemos  $E_1 = E_2$  y  $V_{12} = V_{21} = V$  recuperamos el caso de la molécula homonuclear tratado al principio y como antes las energías son

$$\varepsilon = E_1 \pm V \quad (2.24)$$

De este ejemplo vemos que resolviendo las ecuaciones para encontrar los polos obtenemos las energías del sistema. De aquí en más podemos generalizar nuestro resultados a sistemas más grandes e inclusive infinitos.

En la Ec 2.23 la energía de sitio se ve corregida por el término  $\frac{V_{12}V_{21}}{(\varepsilon - E_2)}$  debido a la perturbación. Llamaremos a esta corrección  $\Sigma(\varepsilon)$  o "self-energy".

Consideremos ahora una cadena de tres sitios con interacción a primeros vecinos, el primer elemento de la FG es

$$G_{11} = \frac{1}{\varepsilon - E_1 - \frac{V_{12}V_{21}}{\varepsilon - E_2 - \frac{V_{23}V_{32}}{\varepsilon - E_3}}} \quad (2.25)$$

Cabe aclarar que este método es referido como el "proceso de decimación" [PM01]. Si hacemos que los elementos perturbativos de interacción sean todos iguales a  $V$  y las energías de sitio  $E_n = E \forall n$  entonces obtenemos

$$G_{11} = \frac{1}{\varepsilon - E - \frac{V^2}{\varepsilon - E - \frac{V^2}{\varepsilon - E}}} \quad (2.26)$$

$$G_{11} = \frac{1}{\varepsilon - E - \Sigma_3^+(\varepsilon)} \quad (2.27)$$

Si tomamos un sistema de  $n$  sitios tenemos que

$$\Sigma_{n+1}^+(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - E - \Sigma_n^+(\varepsilon)} \quad (2.28)$$

En el límite termodinámico  $n \rightarrow \infty$  cada sitio observa hacia la derecha el mismo ambiente que el anterior, así tenemos que  $\Sigma_n^+(\varepsilon) = \Sigma(\varepsilon)$ , entonces la ecuación 2.28 pasa a ser

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - E - \Sigma(\varepsilon)} \quad (2.29)$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado en  $\Sigma(\varepsilon)$  obtenemos dos soluciones, seleccionamos aquella que nos lleve a la FG retardada, o sea que nos de estados que decaen en tiempos positivos. Así escribiremos  $\Sigma(\varepsilon) = \Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon)$ , con:

$$\Delta(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\varepsilon - E}{2} + \sqrt{\frac{(\varepsilon - E)^2}{4} - V^2} & \varepsilon - E \leq -2|V| \\ \frac{\varepsilon - E}{2} & |\varepsilon - E| \leq 2|V| \\ \frac{\varepsilon - E}{2} - \sqrt{\frac{(\varepsilon - E)^2}{4} - V^2} & \varepsilon - E \geq 2|V| \end{cases} \quad (2.30)$$

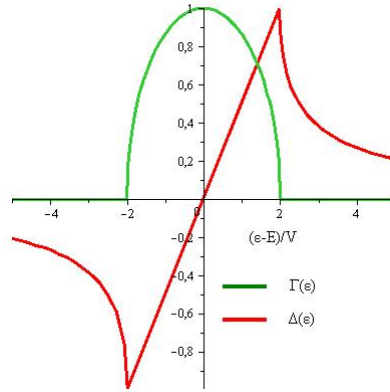


Figura 2.12: Sigma-”Self energy”

$$\Gamma(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & |\varepsilon - E| \geq 2|V| \\ \sqrt{V^2 - \frac{(\varepsilon - E)^2}{4}} & |\varepsilon - E| \leq 2|V| \end{cases} \quad (2.31)$$

En la figura 2.12 vemos el comportamiento de estas dos funciones.

La elección de los signos se debe a que  $\Sigma(\varepsilon)$  debe ir a cero cuando  $|\varepsilon| \rightarrow \infty$ . El hecho de que las ”self-energy” posean parte imaginaria es un efecto de introducción del continuo o límite termodinámico. Este hecho no es trivial y es el responsable de que puedan existir las transiciones de fase cuántica. Otro punto destacable emerge al considerar a la FG como la inversa del Hamiltoniano, entonces si las correcciones a las energías de sitio poseen parte imaginaria distinta de cero, como es el caso, el Hamiltoniano pierde su hermiticidad. Esto nos puede conducir a estados con energías complejas, llamados resonancias, en cuyo caso la parte imaginaria es la inversa de la probabilidad de un electrón que viva en dicho estado de pasar a otro. Por ejemplo en un sistema de dos espines conectados a un ambiente mediría el tiempo de vida del electrón en un estado ”down.º üp”.

A partir de la FG podemos obtener la densidad de estados local para cada sitio de una cadena en un esquema de Enlaces Fuertes [Eco06]. La densidad local adopta la forma:

$$N_n(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_{nn}) \quad (2.32)$$

Esta fórmula nos sirve para estados resonantes dentro de la banda en donde la parte imaginaria de la FG es diferente de cero. En el caso de que hubiese estados localizados fuera de la banda para poder verlos, ya que su densidad de estados es una delta de Dirac, agregamos una pequeña corrección negativa e imaginaria a las energías de sitios. Dicha corrección representaría una fuga de probabilidad de la función de onda sobre ese sitio al ambiente.

Los resultados aquí logrados están obtenidos en la base de sitios del sistema. Si pasamos a la base de estados  $k$  más los estados moleculares  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  podemos expresar la FG como

$$G_{AA} = \frac{1}{\varepsilon + is - E_A - \sum_k |V_{Ak}|^2 (\varepsilon + is - E_k)^{-1}} \quad (2.33)$$

$$G_{BB} = \frac{1}{\varepsilon + is - E_B - \sum_k |V_{Bk}|^2 (\varepsilon + is - E_k)^{-1}} \quad (2.34)$$

$$G_{kA} = \frac{V_{Ak}^* G_{AA}}{\varepsilon + is - E_k} \quad (2.35)$$

$$G_{kB} = \frac{V_{Bk}^* G_{BB}}{\varepsilon + is - E_k} \quad (2.36)$$

En este nuevo enfoque vemos que  $\sum_k |V_{Ak}|^2 (\varepsilon + is - E_k)^{-1}$  es nuestra "self-energy"  $\Sigma(\varepsilon)$  en la base sitio. Otra forma de expresar esta sumatoria es [Davison] en el límite  $s \rightarrow 0^+$

$$\sum_k |V_{Ak}|^2 (\varepsilon + is - E_k)^{-1} = \Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon) \quad (2.37)$$

Donde

$$\Gamma(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_{Ak}|^2 \delta(\varepsilon - E_k) \quad (2.38)$$

$$\Delta(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \quad (2.39)$$



Debemos notar que los términos  $V_{Ak}$  involucrados son aquellos debido a la interacción entre el estado  $|A\rangle$  y el primer sitio de la cadena. Una buena aproximación es considerar que dichos elementos  $|V_{Ak}|^2$  son iguales para todos los estados  $k$  y por lo tanto podemos reemplazar la sumatoria sobre las densidades de estados  $k$  por la densidad de estados sobre el primer sitio de la cadena, lo cual nos conduce a que la parte imaginaria de la "self-energy" puede aproximarse por la expresión usual de la Regla de Oro de Fermi (FGR por sus siglas en inglés) [FP06].

$$\Gamma(\varepsilon) \simeq \pi |V_{ef}|^2 N_0(E_A) = \Gamma_{FGR} \quad (2.40)$$

Este hecho nos permitirá corroborar nuestras suposiciones acerca del comportamiento de los estados en los modelos analizados en este trabajo.

### 2.0.5. Lanczos.

En nuestro problema de la interacción entre un metal y una molécula nos topamos con la dificultad de representar las geometrías tridimensionales de forma tal que conserven sus significados físicos pero no introduzcan detalles irrelevantes para el caso. En este sentido lo más importante en la interacción son los estados del continuo metálico que están dentro de la banda  $d$ . Para simplificar el sistema y obtener un modelo lo más significativo posible utilizamos el algoritmo de Lanczos. Este consiste en un método recursivo en el cual una nueva base  $|s\rangle$  es generada a través de un estado base  $|1\rangle$  multiplicando una y otra vez por el Hamiltoniano. Los estados están definidos por

$$|s+1\rangle = \mathbf{H}|s\rangle - E_s|s\rangle - V_{s-1,s}^2|s-1\rangle \quad (2.41)$$

Los elementos  $E_s$  y  $V_{s-1,s}$  están contruidos de tal forma que los estados sean ortogonales a sus predecesores. Tenemos así que los únicos elementos diferentes de cero del nuevo Hamiltonianos son

$$H_{ss} = \frac{\langle s|\mathbf{H}|s\rangle}{\langle s|s\rangle} = E_s \quad (2.42)$$

$$H_{ss-1} = H_{s-1s} = \frac{\langle s-1|\mathbf{H}|s\rangle}{\langle s-1|s-1\rangle \langle s|s\rangle} = V_{s-1,s} \quad (2.43)$$

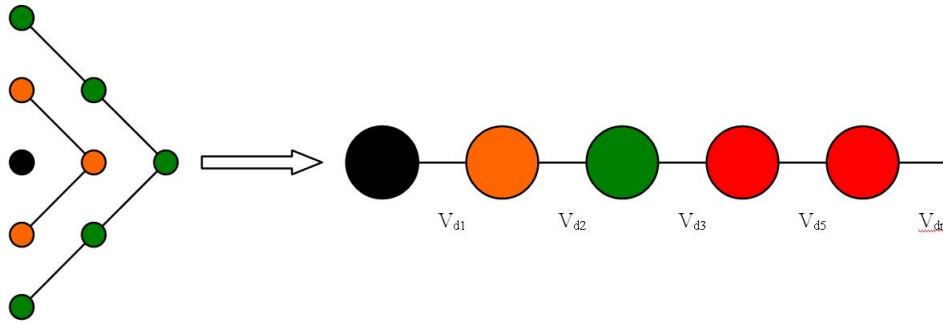


Figura 2.13: Esquema de Lanczos

El estado  $|1\rangle$  puede ser un orbital atómico y el resto de los vecinos se introduce a través de la aplicación del Hamiltoniano. Al final del proceso lo que obtenemos es una matriz tridiagonal autoadjunta en donde en la diagonal principal se encuentran las energías de sitio efectivas y en las diagonales secundarias los elementos de enlace efectivos de una cadena lineal.

Para comprender el método podemos pensar en un sistema bidimensional como el de la figura 2.13 en el que nuestro estado  $|1\rangle$  es un orbital en un átomo de la superficie, pintado de negro. A partir de éste consideramos los siguientes átomos en orden de vecindad y así sucesivamente vamos generando capas con los átomos del mismo orden. Una buena aproximación consiste en tomar todas las energías de sitio iguales y considerar que a medida que nos vamos introduciendo en el *bulk* del metal los elementos de enlace convergen a un valor estable [HHK75]. En los modelos trabajados a continuación tomamos que el primer y segundo elemento de enlace son diferentes de los elementos del seno del metal.

El Hamiltoniano de este sistema nos queda

$$\mathbf{H} = \sum_n [E_n |n\rangle \langle n| + V_{dn} (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|)] \quad (2.44)$$

### 2.0.6. Transiciones de fase cuántica.

La dinámica de un sistema finito se caracteriza por un número también finito de estados. La acción de una perturbación puede desplazar dichos estados generando cruces entre ellos sólo cuando la mezcla esta impedida por simetría. En caso

contrario se producen repulsiones de niveles denominadas "avoided crossing". Sin embargo, se verifica que [ADLP06] la introducción de un acoplamiento con un continuo de estados (denominado un baño o ambiente) puede modificar sustancialmente la dinámica del sistema. Por ejemplo, en un sistema de dos niveles con una oscilación de Rabi asociada, al incrementar la interacción con el baño la frecuencia se hace cada vez menor, dejando de oscilar para cierta interacción crítica. En algunos casos se puede ver que el resultado es una transición de fase dinámica con propiedades no analíticas [ADLP06], [FP06], [DBP08]. Experimentalmente esto se observa en varios sistemas físicos y en diversas variantes del fenómeno denominado colapso de línea o angostamiento por intercambio [And54], [NNCCC08]. El análisis teórico en términos del formalismo de FG, [ADLP06], [P07] muestra que el continuo de estados del ambiente acoplado es crucial para permitir estas transiciones. Un sistema finito nunca daría lugar a un comportamiento no-analítico como función del parámetro [Sachdev].

En este trabajo intentamos explorar las consecuencias de considerar la molécula como un sistema de dos niveles mezclados que se acopla a un continuo proveniente de los estados del metal, a la luz de la teoría de Transiciones de Fase Dinámicas. El parámetro de acoplamiento sería la interacción entre la molécula y los estados del continuo y, de acuerdo con la descripción a la Hückel, esta interacción resulta naturalmente controlado por la distancia a la superficie metálica.

### 2.0.7. El problema de la disociación de la molécula de hidrógeno.

Es un hecho conocido que en la adsorción del hidrógeno sobre metales de transición el elemento más relevante es la banda  $d$  [New69] ya que ésta tiene orbitales altamente direccionales hacia afuera de la superficie (si consideramos  $z$  la dirección perpendicular a la superficie los orbitales relevantes serían  $d_{z^2}$  y  $d_{xz}$  o  $d_{yz}$ ). Sabemos que el solapamiento entre orbitales  $d$  es menor debido a que sus funciones de onda son más localizadas que los orbitales  $s$  o  $p$  [Ashcroft] dando lugar así a bandas  $d$  más angostas.

Como mencionamos antes, la densidad de estados local puede ser calculada mediante la Ec 2.32. La densidad de estados metálicos ubicados sobre el sitio que representa a la superficie se muestra en la figura 2.14 y es igual a  $N_{0d}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}([G_{00}]_d) = \frac{\Gamma_d(\varepsilon)}{\pi V_d^2}$  para la banda  $d$ , en verde, y  $N_{0s}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}([G_{00}]_s) = \frac{\Gamma_s(\varepsilon)}{\pi V_s^2}$  para la banda  $s$  en marrón. La línea roja representa la banda  $d$  pero con energías de enlace inhomogéneas hasta la segunda. La densidad de estados en el primer sitio de esta cadena inhomogénea es

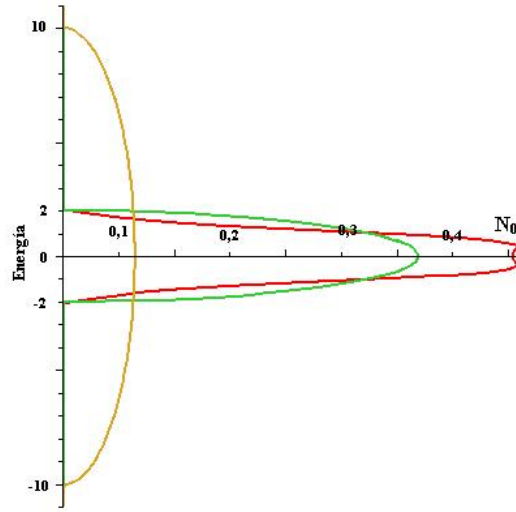


Figura 2.14: Densidades de estado local sobre la superficie de una cadena lineal. En marrón la banda  $sp$ , en verde la banda  $d$ . En rojo la banda de una cadena inhomogénea con  $V_2 = -0,9eV$  y  $V_1 = -0,8eV$

$$N_0 = \frac{\alpha \Gamma_d(\varepsilon) V_1^2}{\pi \left[ (\beta \varepsilon^2 - V_1^2)^2 + \alpha^2 \varepsilon^2 \Gamma_d^2(\varepsilon) \right]}$$

donde  $\alpha = \left( \frac{V_2}{V_d} \right)^2$  y  $\beta = 1 - \alpha/2$ .

Los valores utilizados para las energías de enlace fueron tomados de los trabajos de Elizabeth Santos y Wolfgang Schmickler [SBS]. Vemos así que las bandas  $d$  son mucho más angostas que las bandas  $sp$  y corroboramos que la aproximación de bandas elípticas y angostas es muy cercana al caso real [SLPQS09]. Para modelar la molécula homonuclear consideramos al elemento de enlace mayor que el semi ancho de la banda  $d$ .

## Capítulo 3

# Molécula interactuando con un metal.

*En primera instancia trabajaremos sobre la interacción de una molécula con un sustrato metálico en una geometría particular, denominada parada. De esta forma la molécula se acerca en posición vertical con respecto a la superficie metálica y sólo interactúa el átomo más cercano al plano metálico. Como segundo caso exploraremos la interacción entre el metal y una molécula que se acerca acostada a la superficie.*

*El sistema en conjunto se representa (modelo de Hückel) como un sub sistema de dos sitios (orbitales atómicos  $E_A$  y  $E_B$ ) interactuando con otro sub sistema representado por el sustrato metálico. Los orbitales en cada átomo de la molécula están unidos por un elemento de enlace  $V_{AB}$ . Como ya vimos, los orbitales de la banda  $d$  del sustrato (orbitales  $E_d$ ) relevantes para la catálisis son representados, luego de una transformación de Lanczos por una cadena de sitios efectivos donde cada uno de ellos representa un orden  $n$  diferente de vecindad respecto de la molécula absorbida. Estos orbitales efectivos resultan unidos por elementos de enlace  $V_{dn}$ , que eventualmente dependen de  $n$ . Crucial en nuestro modelo es la interacción entre la molécula y el sitio de superficie metálica,  $V_0$  (ver figura 3.1) ya que ésta contiene la dependencia explícita con la distancia. De ahora en adelante el elemento de interacción molecular se toma  $V_{AB} = -2,5eV$ ,  $V_d = -1eV$ , las energías de sitio efectivo del metal  $E_d = 0eV$ , con estos valores lo que obtenemos es un catalizador con una banda  $d$  cuya energía de centro de banda coincide con la energía de Fermi. Por último las energías de los orbitales atómicos  $E_A = E_B = 0eV$ .*

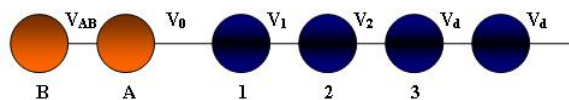


Figura 3.1: Cadena lineal inhomogénea

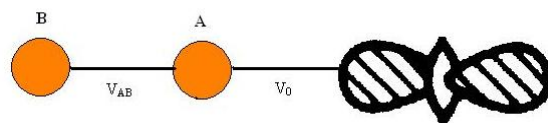


Figura 3.2: Esquema de orbitales del enlace, permitido por simetría

### 3.0.8. Molécula parada interactuando con un metal.

En esta geometría sólo el átomo más cercano interactúa con el metal. Como ya discutimos, la cadena efectiva resultante es ligeramente inhomogénea obteniéndose la homogeneidad como condición asintótica ( $n \rightarrow \infty$ ).[HHK75] Sin embargo, optamos por conservar una leve inhomogeneidad en primeras energías de enlace de la cadena respetando la secuencia  $|V_{dn}| \equiv |V_{dn}| \leq |V_{d(n+1)}|$  impuesta por el número de vecinos. Esto nos permite mantener una representación que resulta crucial para el análisis. Para  $n = 1$  y  $n = 2$  tomamos  $V_{d1} = V_1$  y  $V_{d2} = V_2$ , para  $n \geq 3$  tomamos  $V_{dn} = V_d$ , ver figura 3.1

Bajo la teoría de orbitales frontera podemos ver que en este modelo la interacción con la superficie es mediada a través de los orbitales  $d_{z^2}$  y no con los orbitales  $d_{xy}$  o  $d_{xz}$ , figuras 3.2 y 3.3 ya que el solapamiento neto es cero en el caso de  $d_{xz}$ .

Vemos que en el caso de los orbitales  $d_{xy}$  o  $d_{xz}$  la interacción está negada por simetría.

Luego de estas aclaraciones entramos en el problema. El Hamiltoniano de este sistema es:

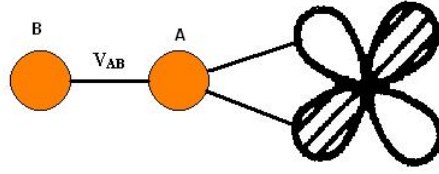


Figura 3.3: Esquema de orbitales del enlace, no permitido por simetría

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_B & V_{AB} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ V_{AB} & E_A & V_0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & V_0 & E_d & V_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & V_1 & E_d & V_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & V_2 & E_d & V_d & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_d & E_d & \dots \\ \vdots & & & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

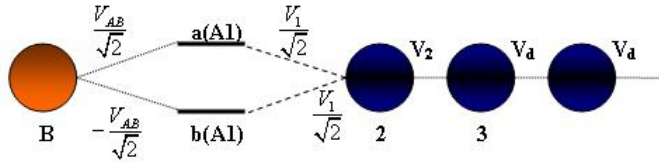
Por lo que la función de Green en el sitio  $B$  es:

$$G_{BB}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - E_B - \frac{V_{AB}^2}{\varepsilon - E_A - \frac{V_0^2}{\varepsilon - E_d - \frac{V_1^2}{\varepsilon - E_d - \frac{V_2^2}{V_d^2} \Sigma(\varepsilon)}}}} \quad (3.2)$$

Donde:

$$\Delta(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\varepsilon - E}{2} + \sqrt{\frac{(\varepsilon - E)^2}{4} - V^2} & \varepsilon - E \leq -2|V| \\ \frac{\varepsilon - E}{2} & |\varepsilon - E| \leq 2|V| \\ \frac{\varepsilon - E}{2} - \sqrt{\frac{(\varepsilon - E)^2}{4} - V^2} & \varepsilon - E \geq 2|V| \end{cases} \quad (3.3)$$

$$\Gamma(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & |\varepsilon - E| \geq 2|V| \\ \sqrt{V^2 - \frac{(\varepsilon - E)^2}{4}} & |\varepsilon - E| \leq 2|V| \end{cases} \quad (3.4)$$


 Figura 3.4: Cadena lineal inhomogénea con cambio de base en los sitios  $A$  y  $1$ 

### Modelo efectivo en la base de enlaces

El primer modelo analizado consistió en tomar los sitios  $A$  y  $1$  en la base simétrica *enlazante-antienlazante* (ver figura 3.4):

En esta nueva base el Hamiltoniano nos queda:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{V_{AB}}{\sqrt{2}} & \frac{V_{AB}}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \frac{V_{AB}}{\sqrt{2}} & V_0 & 0 & \frac{V_1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \\ \frac{V_{AB}}{\sqrt{2}} & 0 & -V_0 & -\frac{V_1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \\ 0 & \frac{V_1}{\sqrt{2}} & -\frac{V_1}{\sqrt{2}} & 0 & V_2 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & V_2 & 0 & V_d & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_d & 0 & \\ \vdots & & & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

La parte del Hamiltoniano correspondiente a los estados *enlazante* y *antienlazante* adopta la forma  $\begin{pmatrix} V_0 & 0 \\ 0 & -V_0 \end{pmatrix}$  y las funciones de Green para este sistema aislado son:

$$G_{\mp}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon \pm V_0} \quad (3.6)$$



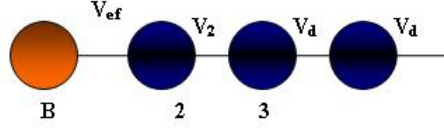


Figura 3.5: Cadena lineal inhomogénea efectiva

El signo  $\pm$  corresponde a los estados *enlazante* y *antienlazante* respectivamente. Así podemos decimar los estados  $|+\rangle_{A1}$  y  $|-\rangle_{A1}$  a los sitios  $B$  y  $2$  y pasar a un modelo de un sitio adherido a una cadena, ver figura 3, donde  $E_B$  se encuentra corregida por el término

$$\Delta_B(\epsilon) = \frac{|V_{AB}|^2}{2} (G_- + G_+) \quad (3.7)$$

y  $E_{d2}$  por

$$\Delta_{d2}(\epsilon) = \frac{|V_1|^2}{2} (G_- + G_+) \quad (3.8)$$

Entre los sitios  $B$  y  $2$  aparece una interacción efectiva a través de los estados *enlazante* y *antienlazante*:

$$V_{ef}(\epsilon) = \frac{V_{AB}V_1}{2} (G_+ - G_-) \quad (3.9)$$

Obtenemos así una interacción efectiva de  $B$  y  $2$  a través de  $A$  y  $1$ , compare las figuras 3.24 y 3.5.

Debido a que los estados *enlazante* y *antienlazante* no poseen autovalores cerca de  $E_B$  o  $E_{d2}$  y por lo tanto  $\Delta_B(\epsilon)$  o  $\Delta_{d2}(\epsilon)$  no poseen singularidades en las vecindades de  $E_B$  o  $E_{d2}$  respectivamente podemos obtener una buena aproximación haciendo [LPD89].

$$\Delta_B(\epsilon) \simeq \Delta_B(E_B) = 0 \quad (3.10)$$

y

$$\Delta_{d2}(\varepsilon) \simeq \Delta_{d2}(E_{d2}) = 0 \quad (3.11)$$

Para aproximar  $V_{ef}$  debemos hacer:

$$V_{ef} \left( \frac{E_B + E_d}{2} \right) = -\frac{V_{AB}V_1}{V_0} \quad (3.12)$$

Utilizando las ecuaciones 3.10, 3.11 y 3.12 obtenemos el Hamiltoniano para este sistema efectivo:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & V_{ef} & 0 & \dots \\ V_{ef} & 0 & V_d & \\ 0 & V_d & 0 & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

y la función de Green para el sitio  $B$ :

$$G_{BB} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{ef}^2}{\varepsilon - \frac{V_d^2}{V_d^2} [\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon)]}} \quad (3.14)$$

Para buscar los polos hacemos uso además de la aproximación de banda ancha para  $\Sigma$ , o sea  $\Sigma(\varepsilon) \approx \Sigma(E_d)$ . Cabe destacar que la parte real de los polos de las FG se corresponden con las autoenergías del sistema, mientras que la parte imaginaria del polo cuantifica la razón de decaimiento del autoestado[FP06].

Las soluciones son, ver apéndice:

$$\varepsilon_{\pm}^2 = \frac{2V_{ef}^2 - \frac{V_0^4}{V_d^2}}{2} \pm \frac{\frac{V_0^2}{V_d^2} |V_d| \sqrt{\frac{V_0^4}{V_d^2} - 4V_{ef}^2}}{2} \quad (3.15)$$

Las partes reales e imaginarias de las soluciones se muestran en las figuras 3.6 y 3.7 respectivamente, para valores de  $V_2 = -0,9eV$  y  $V_1 = -0,8eV$ . La gráfica

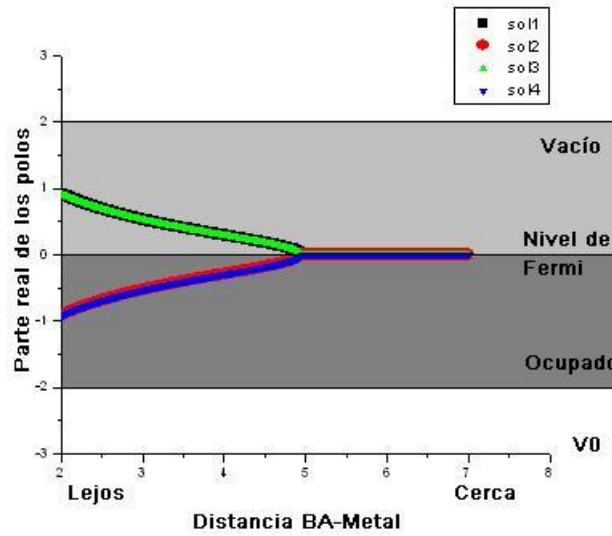


Figura 3.6: Parte real de los polos, modelo efectivo

comienza en valores de  $V_0$  mayores a  $2eV$  debido a que en esta aproximación valores menores carecen de sentido físico.

De la figura 3.7 podemos ver que hay dos soluciones que poseen parte imaginaria positiva, lo que implicaría que corresponden a estados cuya norma crece exponencialmente en el tiempo. Estas soluciones son polos de la FG avanzada y no corresponden polo de la FG retardada que son los polos relevantes para nuestro estudio [DBP08]. Así de las dos soluciones físicamente aceptables podemos apreciar que para determinado valor de  $V_0$  las partes reales colapsan a un mismo valor y las partes imaginarias se bifurcan. Esta transición no es continua y presenta propiedades no analíticas. El punto de transición se obtiene según el procedimiento descrito en el apéndice. Este ocurre para los valores  $V_0 = \frac{2|V_{AB}V_1V_d|}{V_2^2}$ .

Esta primera aproximación pareciera sugerirnos lo que está ocurriendo, los estados  $B$  y  $2$  interactúan a través del *enlace efectivo*  $V_{ef}$  y generan dos estados, uno *enlazante*  $|+\rangle_{B2}$  y otro *anti-enlazante*  $|-\rangle_{B2}$  que a un determinado valor crítico de la interacción  $V_0$  colapsan en dos estados (figura 3.6) cuyas partes imaginarias se bifurcan (figura 3.7). Vemos que para el primer estado su parte imaginaria tiende a 0 y correspondería al estado del sitio  $B$  desenlazado de la molécula interactuando con la banda y el segundo, parte imaginaria decreciente, correspondería al sitio  $2$  deslocalizándose y que por lo tanto vuelve a estar fuertemente ligado a la banda.

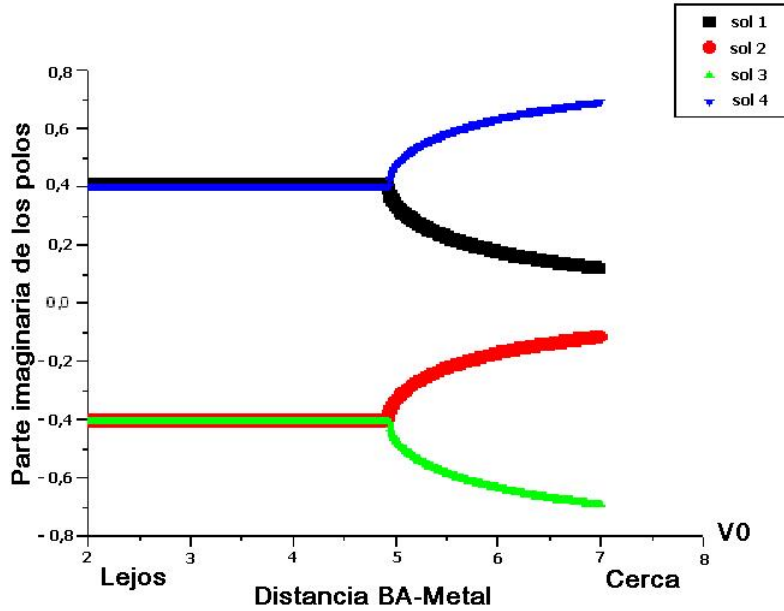


Figura 3.7: Parte imaginaria de los polos, modelo efectivo

### Modelo en base atómica.

Para profundizar en el análisis se procedió a indagar el modelo en la representación original en la base atómica descartando las simetrizaciones impuestas por el enlace de adsorción. Comenzamos haciendo  $V_2 = V_1 = V_d$ , por lo que la función de Green para este sistema para el sitio  $B$  nos queda:

$$G_{BB} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{AB}^2}{\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - [\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon)]}}} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{AB}^2}{\varepsilon - \frac{V_0^2}{V_d^2} [\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon)]}} \quad (3.16)$$

Los resultados se muestran en las figuras 3.8 y 3.9 parte real y parte imaginaria respectivamente, ver apéndice.

Las soluciones válidas de la FG retardada son, ver apéndice, la 1 y la 2 en todas la regiones, la 3 no es solución en ninguna región y la 4 lo es a partir del punto en

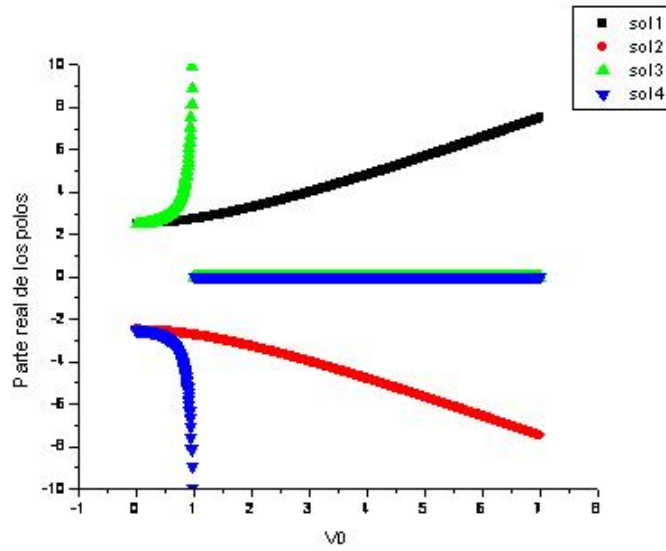


Figura 3.8: Parte real de los polos, modelo homogéneo

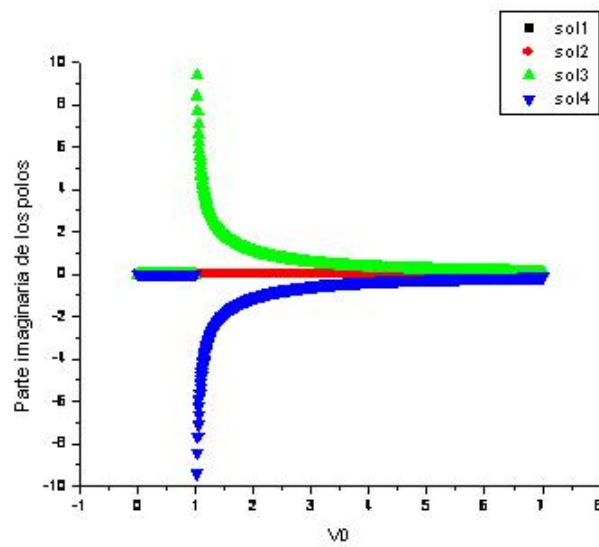


Figura 3.9: Parte imaginaria de los polos, modelo homogéneo

que la parte real del polo se hace cero. Esta diferencia entre las soluciones 3 y 4 es consistente con el hecho de que la solución 4 tiene parte imaginaria negativa siempre y la 3 no.

Al analizar este modelo encontramos en la transición cuántica un indicio de una transición química: la disociación molecular. Al tener este modelo todos los elementos de enlace homogéneos el análisis del proceso físico se dificulta al no contar con los estados de la banda que se localizan al tener elementos de enlaces diferentes.

El siguiente modelo consiste en tomar  $V_2 = V_d$  y hacer  $V_1$  diferente de  $V_d$ . En este caso la función de Green del sistema es:

$$G_{BB} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{AB}^2}{\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \frac{V_1^2}{\varepsilon - (\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon))}}} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{AB}^2}{\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \frac{V_1^2}{V_d^2}(\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon))}} \quad (3.17)$$

Los resultados se muestran en las figuras 3.10 y 3.11 parte real e imaginaria respectivamente, ver apéndice.

Los polos válidos, ver apéndice son el amarillo, marrón y negro.

En este caso los polos no definen resonancias que sean identificables con enlaces entre el adsorbato y el metal. Esto nos lleva al siguiente modelo en donde  $V_1$  y  $V_2$  son diferentes de  $V_d$ . Así obtenemos en este modelo una representación más fidedigna del problema sobre la superficie del metal representada a través del método de Lanczos [HHK75].

La función de Green para este cuarto modelo es:

$$G_{BB} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{ab}^2}{\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \frac{V_1^2}{\varepsilon - \frac{V_2^2}{\varepsilon - (\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon))}}} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{AB}^2}{\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \frac{V_1^2}{\varepsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2}(\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon))}} \quad (3.18)$$

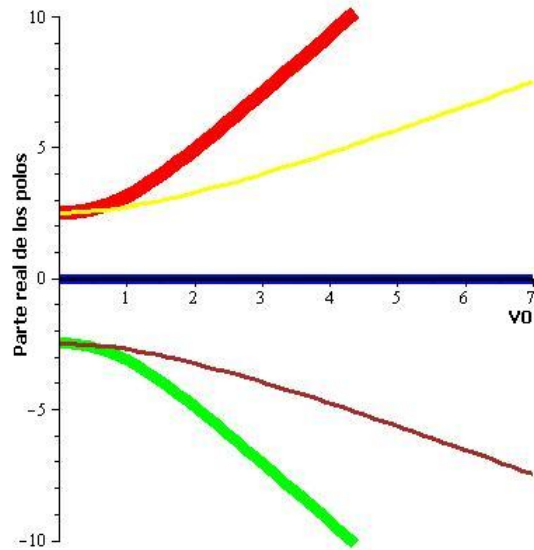


Figura 3.10: Parte real de los polos, modelo inhomogéneo:  $V_2 = V_d$  y  $V_1$  es diferente de  $V_d$

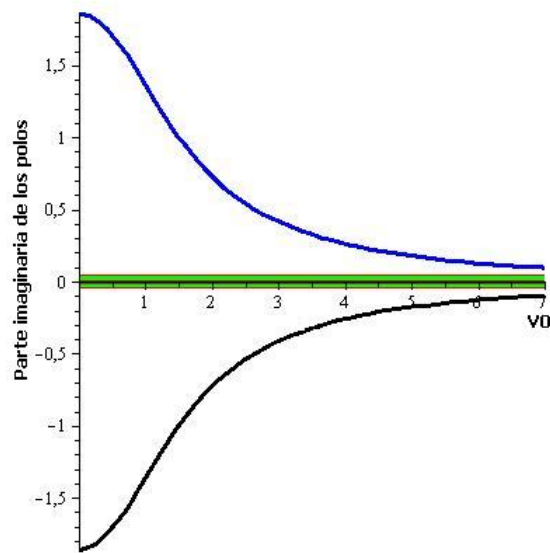


Figura 3.11: Parte imaginaria de los polos, modelo inhomogéneo:  $V_2 = V_d$  y  $V_1$  es diferente de  $V_d$

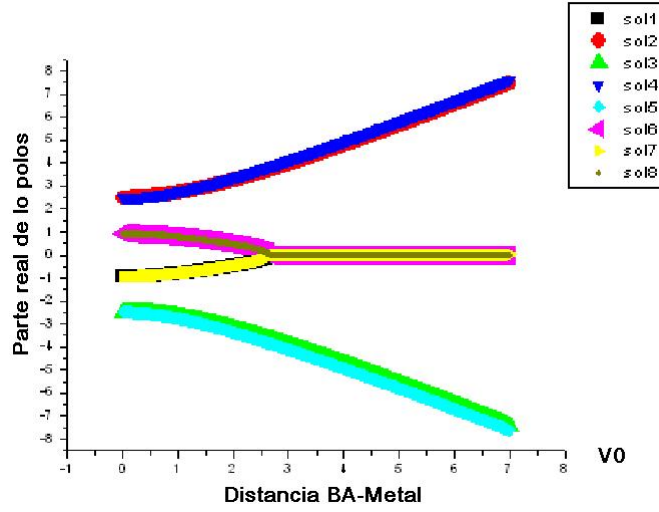


Figura 3.12: Parte real de los polos, modelo inhomogéneo:  $V_1$  y  $V_2$  son diferentes de  $V_d$

Los polos de este modelo se encuentran a través de la ecuación:

$$\begin{aligned}
 0 = & \varepsilon \left( \varepsilon \left( \varepsilon \left( \varepsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon)) \right) - V_1^2 \right) - V_0^2 \left( \varepsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon)) \right) \right) \\
 & - V_{AB}^2 \left( \varepsilon \left( \varepsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon)) \right) - V_1^2 \right)
 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Siendo  $\alpha = \frac{V_2^2}{V_d^2}$ . En las figuras 3.12 y 3.13 se muestran la parte real e imaginaria de las soluciones, ver apéndice.

Como en los casos anteriores nos encontramos con soluciones que no se corresponden con polos de la FG retardada ya sea que su parte imaginaria sea positiva y nos lleve a un estado no normalizable y/o que la solución reintroducida en la función de Green no produzca una divergencia en esta (ver apéndice).

En este caso las soluciones físicas son cuatro. Encontramos las soluciones correspondiente a los estados  $b(AB)$  y  $a(Ab)$ , ver figura 3.14, en los valores  $\varepsilon_{b(a)} = \pm V_{AB}$ .



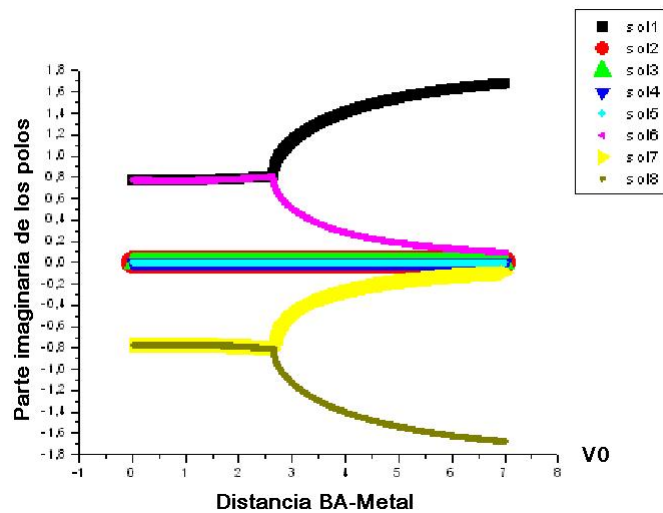


Figura 3.13: Parte imaginaria de los polos, modelo inhomogéneo:  $V_1$  y  $V_2$  son diferentes de  $V_d$

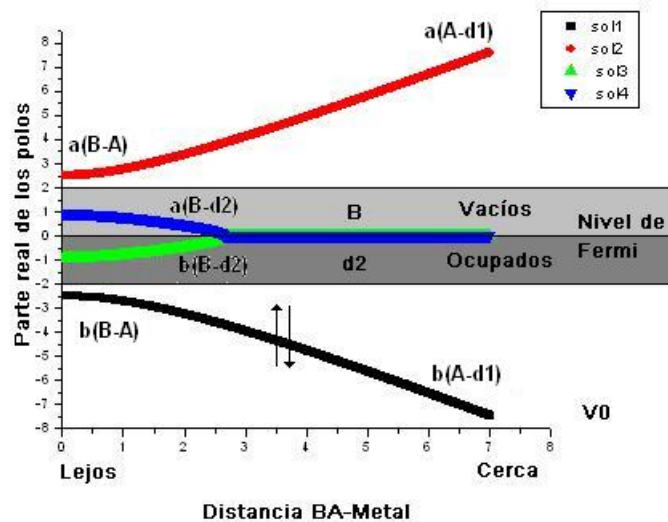


Figura 3.14: Energías del sistema, modelo  $V_1$  y  $V_2$  diferentes de  $V_d$

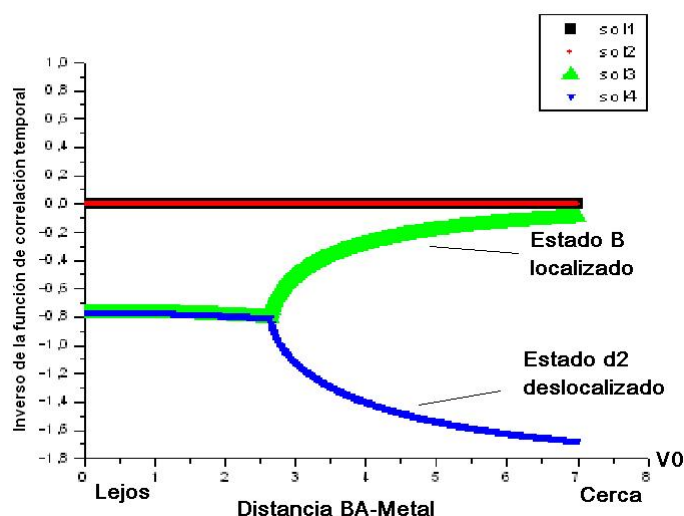


Figura 3.15: Inverso de la Función de correlación temporal, modelo  $V_1$  y  $V_2$  diferentes de  $V_d$

A medida que aumenta la interacción  $V_0$  con el metal los estados  $b(AB)$  y  $a(AB)$  van pasando a formar estados  $b(A1)$  y  $a(A1)$  respectivamente. Esta transición, de tipo "anti-crossing", es continua.

Observando las otras dos soluciones físicas restantes observamos una transición no analítica tanto en la parte real como imaginaria de los polos (figuras 3.14 y 3.15). Como habíamos presupuesto en el primer modelo estas corresponden a los estados de carácter  $b(B2)$  y  $a(B2)$ . En este proceso hallamos que dichos estados colapsan en un solo estado abruptamente de manera no analítica. Este colapso significa que se pierde el enlace del orbital  $B$ .

Aquí retornamos al modelo en la base de enlaces. Decimamos nuevamente los sitios  $A$  y  $1$  pero no aproximamos las correcciones y el enlace efectivo resultante. Luego realizamos un cambio de base a la representación simétrica de los estados  $B$  y  $2$  y en dicha base calculamos las densidades de estado de los estados simétrico  $|+\rangle_{B2}$  y antisimétrico  $|-\rangle_{B2}$ , para valores de  $V_0$  menores al valor crítico. Los resultados obtenidos muestran que los máximos de las densidades de estados de  $|+\rangle_{B2}$  y  $|-\rangle_{B2}$  están centrados en los valores de las energías correspondientes a la parte real de los polos que habíamos asociado a  $b(B2)$  y  $a(B2)$  respectivamente, ver figuras 3.16 y 3.17. En rojo la densidad de estados correspondiente a  $|+\rangle_{B2}$  y en verde a  $|-\rangle_{B2}$ . Vemos así confirmada nuestra suposición acerca de estos estados en la región anterior al punto de transición.

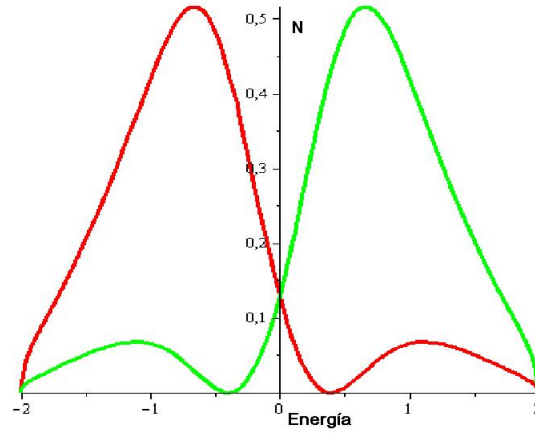


Figura 3.16:  $V_{AB} = -2,5eV$ ,  $Vd = -1eV$ ,  $V_2 = -0,9eV$ ,  $V_1 = -0,8eV$ ,  $V_0 = 2eV$

A su vez corroboramos que la base simétrica, o sea los estados  $|B\rangle$  y  $|2\rangle$  con el mismo peso en la combinación lineal, es la más acertada para describir el proceso.

Siguiendo con el análisis de las conclusiones del modelo para la región comprendida a partir del punto de transición calculamos el valor aproximado de la parte imaginaria de la energía de un átomo en presencia de un metal interactuando con el mismo  $V_{ef}$  calculado anteriormente Ec. 3.9. Para realizar dicho cálculo se utilizó la Regla de Oro de Fermi aproximada:

$$\Gamma_B = \pi |V_{ef}(0)|^2 N_2(0) \quad (3.20)$$

Los resultados utilizando la Regla de Oro de Fermi concuerdan con el valor obtenido para la parte imaginaria del polo, que habíamos identificado con el estado  $|B\rangle$ , calculada en el sistema completo, ver figura 3.18, corroborando nuestras suposiciones.

Entonces concentrándonos en al átomo  $B$  podemos definir el punto de disociación del enlace químico como el momento que los estados  $b(B2)$  y  $a(B2)$  pierden su carácter de enlace y colapsan formando, respectivamente, una resonancia ancha que representa la banda  $d$  y una resonancia angosta con peso sobre el orbital  $B$ . Este, no interactúa con el metal directamente sino a través de  $A$ . Esta interacción indirecta está descrita por una Regla de Oro de Fermi múltiplemente anidada [ADLP06], y decrece cuanto mayor es la interacción del orbital  $A$  con la superficie. Por lo tanto, el colapso significa el cese de la interacción con  $A$  y el nuevo estado correspondería

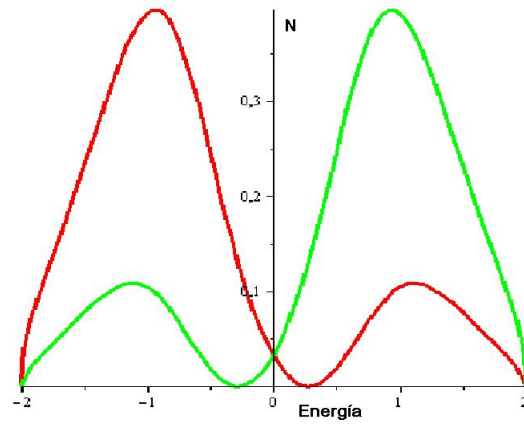


Figura 3.17:  $V_{AB} = -2,5eV, Vd = -1eV, V_2 = -0,9eV, V_1 = -0,8eV, V_0 = 1eV$

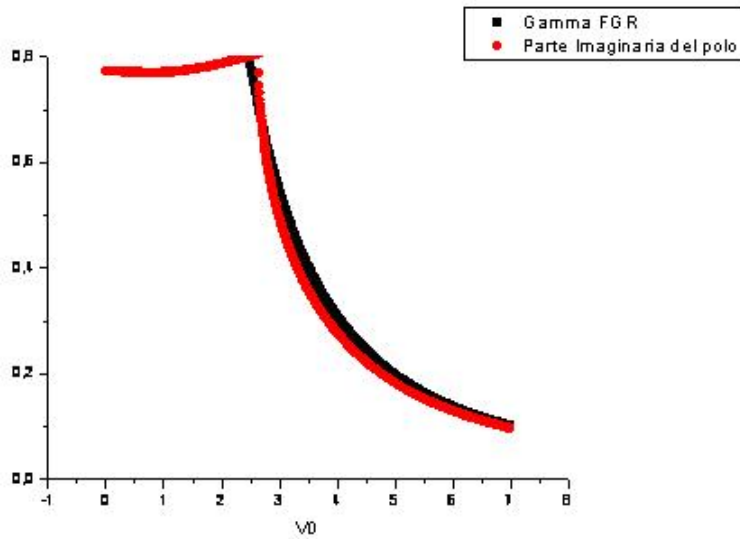


Figura 3.18: Regla de oro de Fermi para un átomo aislado y la parte imaginaria del polo asociado al estado  $|B\rangle$  después de la transición

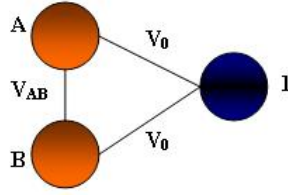


Figura 3.19: Modelo de interacción acostada con un sitio simple

al átomo  $B$  no enlazado, y su pequeño ancho representa la incertidumbre energética por la presencia de sustrato metálico [SLPQS09].

### 3.0.9. Molécula acostada interactuando con un metal.

En la segunda etapa del trabajo indagamos sobre cómo es la interacción entre una molécula diatómica y un metal en una geometría que denominaremos acostada. De esta forma los dos átomos que forman la molécula interactúan con el metal con la misma energía de enlace y a la misma distancia. Un detalle general para todos los modelos de esta sección es que para modelar el metal luego de pasar a una cadena unidimensional mediante el método de Lanczos los elementos de enlace se tomaron todos iguales a  $V_d = -1eV$  debido a que un modelo con una cadena inhomogénea hubiese aportado demasiados elementos irrelevantes imposibilitando el análisis .

#### Modelo de interacción con sólo un sitio del metal (modelo de tres sitios).

**Modelo simplificado** Para comenzar nuestro análisis desarrollamos un modelo de tres sitios aislados. Dos de ellos representan la molécula y están conectados por un elemento de enlace  $V_{AB}$  ambos conectados con el tercero mediante el mismo elemento de interacción  $V_0$  como se muestra en la figura 3.19.

En este modelo simplificado los polos de la función de Green no poseen parte imaginaria al no estar conectado el sitio 1 al metal. En este caso el Hamiltoniano del sistema es:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_A & V_{AB} & V_0 \\ V_{AB} & E_B & V_0 \\ V_0 & V_0 & E_d \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

De este sistema podemos pasar a uno más simplificado decimando el sitio 1. Para realizar esto sumamos a las energías  $E_A$  y  $E_B$  el término  $V_0 G_{11} V_0$ , donde:

$$G_{11} = \frac{1}{\varepsilon - E_d} \quad (3.22)$$

Pasamos a tener entonces las energías de sitio renormalizadas:

$$\bar{E}_A = E_A + V_0 G_{11} V_0 \quad (3.23)$$

$$\bar{E}_B = E_B + V_0 G_{11} V_0 \quad (3.24)$$

Por otro lado, a la interacción molecular  $V_{AB}$  entre los sitios  $A$  y  $B$  se suma una mediada por el sitio decimado, esta interacción efectiva es de la forma:

$$\bar{V}_{AB} = V_{AB} + V_0 G_{11} V_0 \quad (3.25)$$

Tomando las energías de sitio  $E_A = E_B = E_d = 0$  el Hamiltoniano efectivo nos queda:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{V_0^2}{\varepsilon} & V_{AB} + \frac{V_0^2}{\varepsilon} \\ V_{AB} + \frac{V_0^2}{\varepsilon} & \frac{V_0^2}{\varepsilon} \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

Para este modelo la función de Green del sitio  $B$  es:

$$G_{BB} = \frac{\left(\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon}\right)}{\left(\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon}\right)^2 - \left(V_{AB} + \frac{V_0^2}{\varepsilon}\right)^2} \quad (3.27)$$

Por lo que la ecuación a resolver para encontrar los polos es (ver apéndice):

$$\left(\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon}\right)^2 - \left(V_{AB} + \frac{V_0^2}{\varepsilon}\right)^2 = 0 \quad (3.28)$$

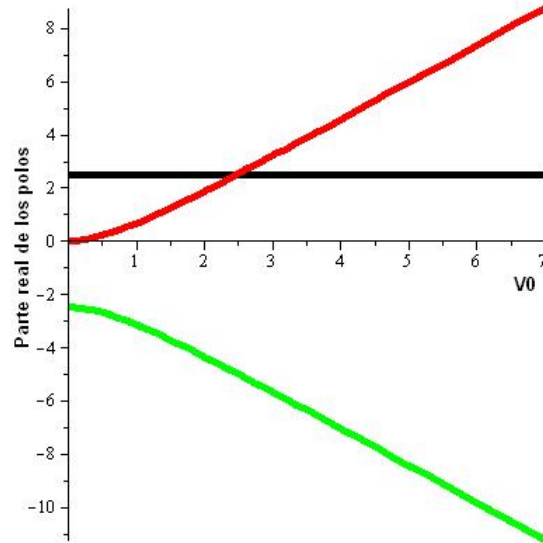


Figura 3.20: Polos del modelo simplificado,  $V_{ab} = -2,5$ ,  $V_d = -1$

Los resultados se muestran en la figura 3.20.

Observamos que el estado antienlazante  $|-\rangle$ , del sistema de sitios  $A$  y  $B$ , no interactúa con el resto y en cambio el estado enlazante  $|+\rangle$  sí interactúa con el estado  $|1\rangle$  repeliéndose mutuamente. Este hecho es fácilmente observable (ver apéndice) tomando los estados  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  y mediante un cambio de base pasando a la representación enlazante/anti-enlazante. Podemos ver entonces en esta nueva base que el estado  $|-\rangle$  no interactúa con el resto:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} V_{AB} & 0 & \sqrt{2}V_0 \\ 0 & -V_{AB} & 0 \\ \sqrt{2}V_0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

De los resultados obtenidos para este modelo simplificado podemos predecir el comportamiento para el modelo conectado al metal. El estado  $|-\rangle$  no interactuaría con los otros y deberíamos reobtener el comportamiento asintótico de los estados  $|+\rangle$  y  $|1\rangle$ .

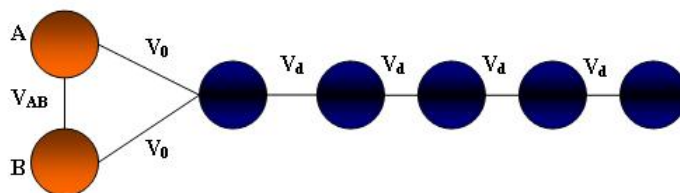
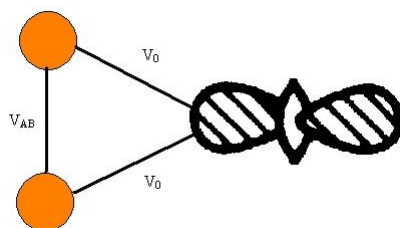


Figura 3.21: Modelo de interacción con el metal

Figura 3.22: Modelo de interacción con un orbital superficial  $d_{z^2}$ 

**Modelo completo.** En este modelo de tres sitios los dos átomos que conforman la molécula interactúan entre ellos mediante el elemento de enlace  $V_{AB}$  y con el metal mediante un elemento  $V_0$  (figura 3.21).

Podemos pensar en este caso que la molécula interactúa con un orbital  $d_{z^2}$  como indica la figura 3.22. Como veremos, por simetría, está permitido el enlace de la molécula con los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{xz}$ .

Podemos decimar la cadena al sitio del metal y pasar al modelo efectivo descrito en la figura 3.23, en verde el sitio 1 corregido por la presencia del metal:

Para este modelo la función de Green es equivalente para el sitio  $A$  o  $B$ . El Hamiltoniano del sistema nos queda entonces:



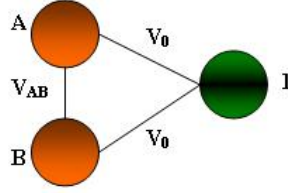


Figura 3.23: Modelo de interacción con el metal decimado

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_A & V_{AB} & V_0 \\ V_{AB} & E_B & V_0 \\ V_0 & V_0 & E_d + \Sigma(\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

Las energías  $E_A$ ,  $E_B$  y  $E_d$ , para este modelo, se toman de nuevo iguales a  $0eV$ . Decimando el sitio 1 del metal a los sitios  $A$  y  $B$  pasamos a un nuevo Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} V_0 G_{11} V_0 & V_{ab} + V_0 G_{11} V_0 \\ V_{ab} + V_0 G_{11} V_0 & V_0 G_{11} V_0 \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

donde:

$$G_{11} = \frac{1}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)} \quad (3.32)$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)} & V_{AB} + \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)} \\ V_{AB} + \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)} & \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)} \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

Por lo tanto la función de Green en el sitio  $B$  es :

$$G_{BB} = \frac{\varepsilon - \alpha \Sigma(\varepsilon)}{(\varepsilon - \alpha \Sigma(\varepsilon))^2 - (V_{ab} + \alpha \Sigma(\varepsilon))^2} \quad (3.34)$$

donde  $\alpha = \frac{V_0^2}{V_d^2}$ . Así la ecuación para encontrar los polos de este sistema nos queda de la forma:

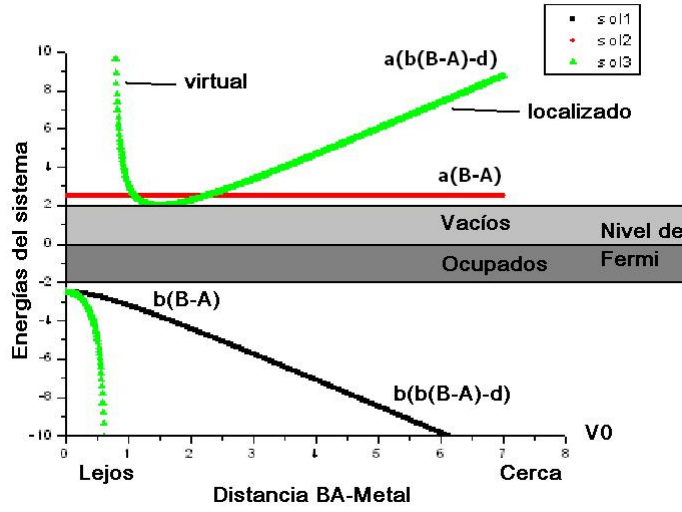


Figura 3.24: Parte real de los polos, modelo de interacción acostada con un orbital  $d_{z^2}$  del metal

$$\epsilon^2 - 2\alpha\Sigma(\epsilon)(\epsilon + V_{AB}) - V_{AB}^2 = 0 \quad (3.35)$$

La figura 3.24 muestra la parte real de los polos, ver apéndice, cabe destacar que las partes imaginarias de los tres polos es igual a cero siempre.

Como podemos ver, son reobtenidos los resultados predichos por el modelo anterior. Observamos un polo, cuya energía no se modifica con la interacción  $V_0$ , en el valor correspondiente al estado  $|-\rangle$  por lo que podemos ver que este no interactúa con los otros estados. Los estados  $|+\rangle$  y  $|d\rangle$  se repelen y asintóticamente adoptan los valores esperados.

En un análisis más exhaustivo de las soluciones vemos de [DBP08] y [BCP10] que la solución divergente es un polo virtual hasta el punto en el que toca la banda y pasa a ser un estado localizado (ver apéndice). Podemos interpretar estos resultados de la siguiente manera, el sistema logra capturar un estado de la banda,  $|d\rangle$ , y entre los estados  $|+\rangle$  y  $|d\rangle$  se establece una interacción en el que la solución divergente representaría un estado anti-enlazante entre el estado enlazante de la molécula y el estado  $|d\rangle$ , mientras que la solución verde representaría el estado enlazante de dicho sistema.

En este modelo el sistema no tendría una transición química, si bien muestra una transición de fase cuántica.

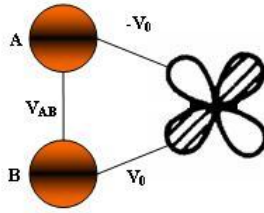


Figura 3.25: Interacción con un orbital superficial  $d_{xz}$

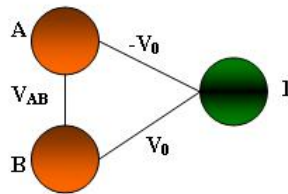


Figura 3.26: Interacción acostada de la molécula, enlaces con diferentes signos

Para indagar más aún en este modelo se propuso cambiar el signo de uno de los enlaces de la molécula con el sitio metálico. Dicha propuesta surge de comprender la interacción entre la molécula y el sitio del metal a través de los lóbulos de la función de onda del orbital  $d_{xz}$  de la superficie, ver figura 3.25.

El sistema en la base sitio quedaría representado por la figura 3.26, en verde el sitio 1 corregido por la presencia del metal:

Este cambio introduce una modificación en la interacción efectiva entre los átomos de la molécula de la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_A & V_{AB} & -V_0 \\ V_{AB} & E_B & V_0 \\ -V_0 & V_0 & E_d + \Sigma(\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

Utilizando los mismos procedimientos que para el modelo anterior llegamos a:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)} & V_{AB} - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)} \\ V_{AB} - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)} & \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)} \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

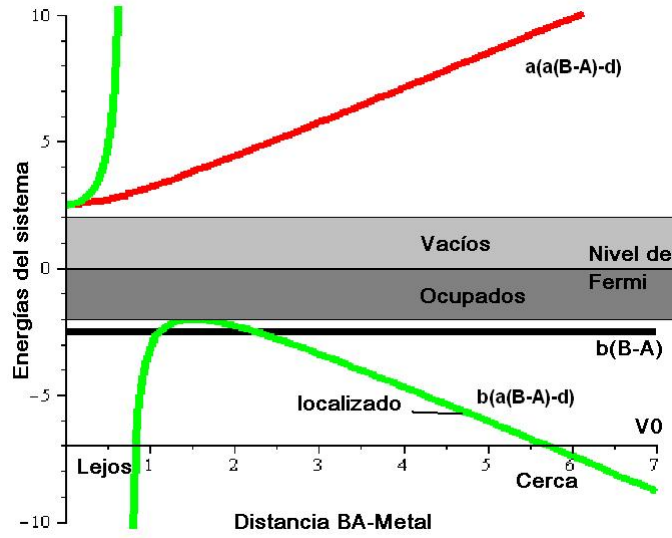


Figura 3.27: Parte real de los polos, modelo de interacción acostada con un orbital  $d_{xz}$  del metal

Por lo tanto la función de Green en el sitio  $B$  es :

$$G_{BB} = \frac{\epsilon - \alpha \Sigma(\epsilon)}{(\epsilon - \alpha \Sigma(\epsilon))^2 - (V_{ab} - \alpha \Sigma(\epsilon))^2} \quad (3.38)$$

donde  $\alpha = \frac{V_0^2}{V_d^2}$ . Así la ecuación para encontrar los polos de este sistema nos queda de la forma:

$$\epsilon^2 - 2\alpha \Sigma(\epsilon) (\epsilon - V_{AB}) - V_{AB}^2 = 0 \quad (3.39)$$

Así las soluciones de este sistema se muestran en la figura 3.27:

Nuevamente obtenemos que las parte imaginarias de estos polos es siempre igual a cero.

También en este modelo podemos apreciar que el estado divergente pasa a ser un estado localizado y un polo físico a partir del punto en el que toca la banda [DBP08] [BCP10], ver apéndice. Obtenemos a su vez cambios novedosos. Primero, es el estado  $|+\rangle$  el que no interactúa con el sistema. Segundo que ahora se forma

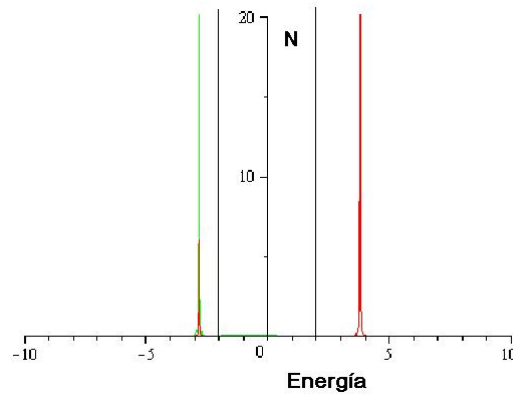


Figura 3.28: Densidades de estados para simétrico  $|+\rangle_{B2}$  y antisimétrico  $|-\rangle_{B2}$ .  $V_{Ab} = -2,5eV$ ,  $V_0 = 1,7eV$

una interacción entre el estado  $|-\rangle$  y el estado  $|d\rangle$  que el sistema logró arrancar de la banda. En este sentido, haciendo un cambio a la base simétrica de los estados  $|-\rangle$  y  $|d\rangle$ , calculamos las densidades de estado, ver figuras 3.28 y 3.29, de los estados simétrico  $|+\rangle_{B2}$  y antisimétrico  $|-\rangle_{B2}$ . Obtenemos, para valores de  $V_0$  mayores que el punto de transición, que  $|+\rangle_{B2}$ , en verde, presenta un pico en el valor de la energía correspondiente al polo que habíamos designado como  $b(a(B-A)-d)$ . Para  $|-\rangle_{B2}$ , en rojo, observamos un pico ubicado en la energía correspondiente al estado  $a(a(B-A)-d)$ . Estos hechos confirman nuestras suposiciones iniciales sobre el carácter de los estados  $b(a(B-A)-d)$  y  $a(a(B-A)-d)$ . Vemos además que en el caso de  $|-\rangle_{B2}$ , tiene peso en estado enlazante.

A medida que  $V_0$  aumenta desde cero hasta el punto de transición  $|+\rangle_{B2}$  pasa de ser un estado virtual a uno localizado, como dijimos antes. Podemos ver esto siguiendo la evolución de la densidad de estados de  $|+\rangle_{B2}$  en la que apreciamos un comportamiento asociado a los polos virtuales [BCP10], figuras 3.30, 3.31 y 3.32. El polo divergente entonces representa un estado enlazante entre los estados anti-enlazante de la molécula y el estado de la banda. Vemos que a medida que aumenta  $V_0$  un estado en el borde de la banda atrae la densidad de estado de  $|+\rangle_{B2}$ . Cuando dicho estado toca la banda, y la densidad de estado se localiza fuera de la banda, tenemos que surge la interacción efectiva con el metal como un estado localizado que compite con la energía de enlace  $V_{AB}$ . De esta forma ocurre la disociación molecular al comenzar a poblarse el estado anti-enlazante de la molécula.

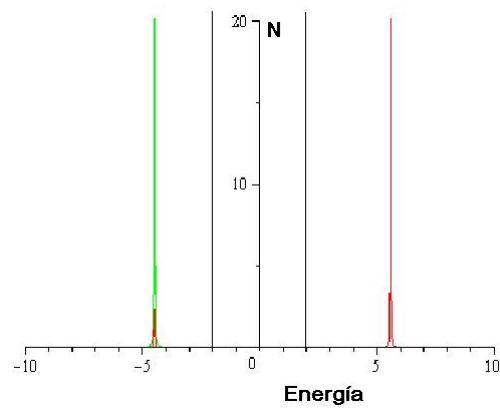


Figura 3.29: Densidades de estados para simétrico  $|+\rangle_{B2}$  y antisémtrico  $|-\rangle_{B2}$ .  $V_{Ab} = -2,5eV, V_0 = 3eV$

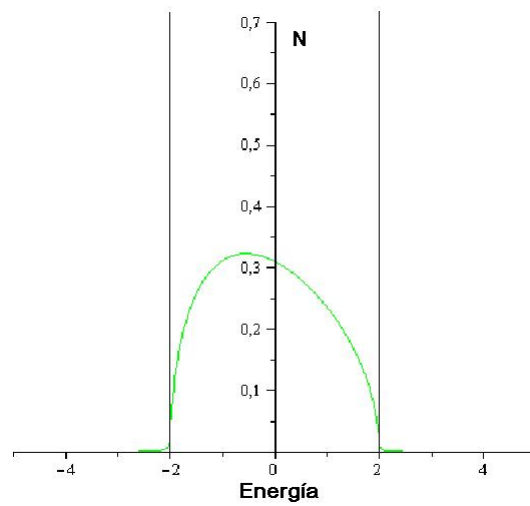


Figura 3.30: Densidades de estados para el estado antisémtrico  $|-\rangle_{B2}$ .  $V_{AB} = -2,5, V_0 = 0,1eV$  (antes de la transición)

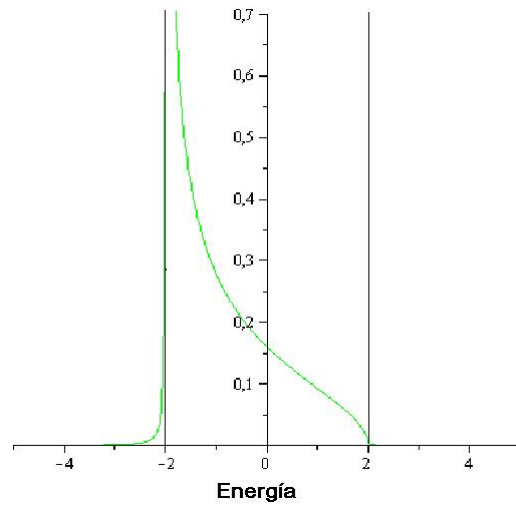


Figura 3.31: Densidades de estados para el estado antisémtrico  $|-\rangle_{B2}$ .  $V_{AB} = -2,5$ ,  $V_0 = 0,7eV$  (antes de la transición)

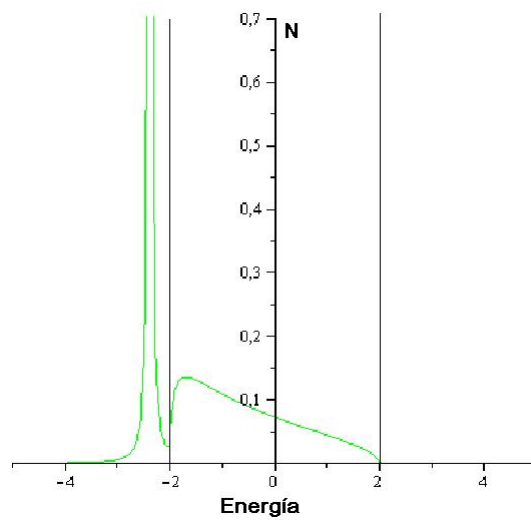


Figura 3.32: Densidades de estados para el estado antisémtrico  $|-\rangle_{B2}$ .  $V_{AB} = -2,5$ ,  $V_0 = 1,3eV$  (antes de la transición)

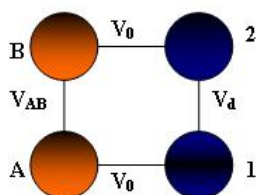


Figura 3.33: Modelo de interacción acostada con dos sitios simple

Mediante un análisis de la simetría de los orbitales vemos que los resultados obtenidos son consistentes con lo esperado de la Teoría de Orbitales Frontera, para la catálisis por ruptura molecular. En el primer caso, cuando la molécula interactúa con el orbital  $d_{z^2}$  lo estaría haciendo a través de su orbital HOMO o sea el estado enlazante. En el caso en el que la molécula interactúa con el orbital  $d_{xz}$  por simetría el enlace sólo está permitido con el estado antienlazante y como vimos antes esto era un indicio de la disociación. El logro ahora, profundo y gratificante, es haber entendido el mecanismo por el cual evoluciona la reacción.

### Modelo de interacción con dos sitios del metal (cuatro sitios).

**Modelo simplificado** Como en el modelo de tres sitios comenzamos nuestro análisis simplificando la situación física y tratando de obtener la mayor intuición posible acerca del problema antes de pasar al modelo completo.

En este caso tenemos un sistema de cuatro sitios. Dos sitios conectados por un elemento de enlace  $V_{AB}$  y otros dos conectados por una energía  $V_d$ . Estos dos subsistemas se encuentran enlazados a su vez por un elemento  $V_0$  de la forma que muestra la figura 3.33.

Como en el caso anterior, al no estar conectado el sistema al metal los polos que se obtienen son reales puros. El Hamiltoniano para este sistema es:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_A & V_{AB} & V_0 & 0 \\ V_{AB} & E_B & 0 & V_0 \\ V_0 & 0 & E_d & V_d \\ 0 & V_0 & V_d & E_d \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

La parte del Hamiltoniano del sistema correspondiente a los dos sitios "metálicos" es:



$$\begin{pmatrix} E_d & V_d \\ V_d & E_d \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

Las funciones de Green para este subsistema son:

$$G_{11} = \frac{\varepsilon - E_d}{(\varepsilon - E_d)^2 - V_d^2} \quad (3.42)$$

$$G_{22} = \frac{\varepsilon - E_d}{(\varepsilon - E_d)^2 - V_d^2} \quad (3.43)$$

$$G_{12} = \frac{V_d}{(\varepsilon - E_d)^2 - V_d^2} \quad (3.44)$$

Decimamos el subsistema "metálico.<sup>a</sup> la molécula y las energías quedan renormalizadas de la siguiente forma:

$$\bar{E}_A = E_A + V_0 G_{11} V_0 \quad (3.45)$$

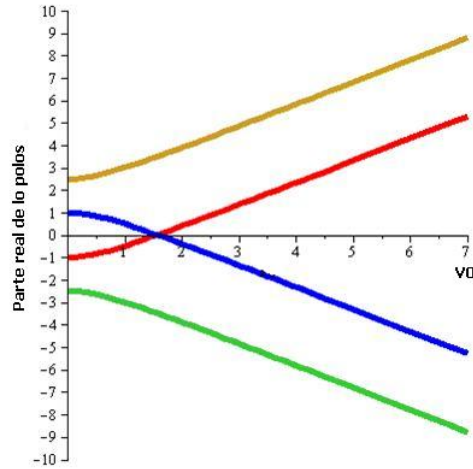
$$\bar{E}_B = E_B + V_0 G_{22} V_0 \quad (3.46)$$

A través de los sitios 1 y 2 hay una interacción efectiva entre los sitios  $A$  y  $B$  que se suma a la interacción original  $V_{AB}$ :

$$\bar{V}_{AB} = V_{AB} + V_0 G_{12} V_0 \quad (3.47)$$

Entonces el Hamiltoniano del sistema decimado, después de tomar las energías  $E_A = E_B = E_d = 0$ , nos queda:

$$\begin{pmatrix} \bar{E}_A & \bar{V}_{AB} \\ \bar{V}_{AB} & \bar{E}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{V_0^2}{\varepsilon - \frac{V_d^2}{\varepsilon}} & V_{AB} + \frac{V_0^2 V_d}{\varepsilon^2 - V_d^2} \\ V_{AB} + \frac{\varepsilon V_0^2 V_d}{\varepsilon^2 - V_d^2} & \frac{V_0^2}{\varepsilon - \frac{V_d^2}{\varepsilon}} \end{pmatrix} \quad (3.48)$$


 Figura 3.34: Energía de los polos,  $V_{AB} = -2,5$ ,  $V_d = -1$ 

La función de Green del sitio  $A$  es:

$$G_{AA} = \frac{\frac{V_0^2}{\varepsilon - \frac{V_d^2}{\varepsilon}}}{\left(\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \frac{V_d^2}{\varepsilon}}\right)^2 - \left(V_{AB} + \frac{V_0^2 V_d}{\varepsilon^2 - V_d^2}\right)^2} \quad (3.49)$$

La ecuación para encontrar la energía de los polos de la función de Green:

$$\left(\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \frac{V_d^2}{\varepsilon}}\right)^2 - \left(V_{ab} + \frac{V_0^2 V_d}{\varepsilon^2 - V_d^2}\right)^2 = 0 \quad (3.50)$$

Obtenemos así cuatro soluciones reales (ver apéndice) que describen el comportamiento general del sistema (figura 3.34):

Observamos los polos correspondientes a los estados enlazante  $|+\rangle_{AB}$  y no enlazante  $|-\rangle_{AB}$  del sistema  $A-B$  (curva verde y marrón respectivamente y los polos correspondientes a los estados enlazante  $|+\rangle_{12}$  y no enlazante  $|-\rangle_{12}$  del sistema  $1-2$ , curva roja y azul respectivamente).

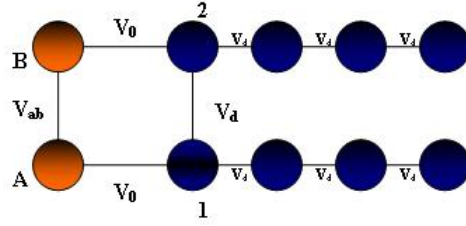


Figura 3.35: Modelo de interacción acostada con dos sitios del metal

Vemos que en este caso los dos estados enlazante  $|+\rangle_{AB}$  y no enlazante  $|-\rangle_{AB}$  interactúan con el sistema. Este fenómeno se puede observar si pasamos a las bases simétricas de cada subsistema y escribimos el Hamiltoniano en ellas:

$$\begin{pmatrix} V_{ab} & 0 & V_0 & 0 \\ 0 & -V_{ab} & 0 & V_0 \\ V_0 & 0 & V_d & 0 \\ 0 & V_0 & 0 & -V_d \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

Así vemos que el estado  $|+\rangle_{AB}$  interactúa con el estado  $|+\rangle_{12}$  repeliéndose mutuamente. El mismo comportamiento encontramos para los estados  $|-\rangle_{AB}$  y  $|-\rangle_{12}$ .

**Modelo completo** En este modelo los sitios 1 y 2 corresponden al metal y por lo tanto interactúan con la banda  $d$  como muestra la figura 3.35:

Continuamos nuestro análisis decimando las cadenas metálicas y pasamos a un modelo de cuatro sitios conectados al metal (figura 3.36), en verde los sitios 1 y 2 corregidos por la presencia del metal:

Este caso correspondería a la situación mostrada en la figura 3.37.

El Hamiltoniano del sistema luego de decimar las cadenas es:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_A & V_{AB} & V_0 & 0 \\ V_{AB} & E_B & 0 & V_0 \\ V_0 & 0 & E_d + \Sigma(\varepsilon) & V_d \\ 0 & V_0 & V_d & E_d + \Sigma(\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

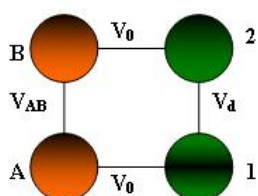


Figura 3.36: Modelo de interacción acostada con dos sitios decimados del metal

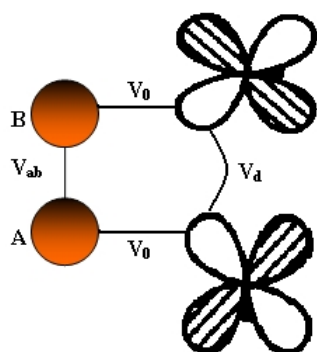


Figura 3.37: Interacción con dos orbitales  $d_{xz}$

A partir de la ecuación 52 podemos decimar el subsistema de los sitios metálicos 1 y 2 de la misma forma que en el modelo simplificado:

$$G_{11} = \frac{\varepsilon - E_d - \Sigma(\varepsilon)}{(\varepsilon - E_d - \Sigma(\varepsilon))^2 - V_d^2} \quad (3.53)$$

$$G_{22} = \frac{\varepsilon - E_d - \Sigma(\varepsilon)}{(\varepsilon - E_d - \Sigma(\varepsilon))^2 - V_d^2} \quad (3.54)$$

$$G_{12} = \frac{V_d}{(\varepsilon - E_d - \Sigma(\varepsilon))^2 - V_d^2} \quad (3.55)$$

Quedando las energías renormalizadas y el enlace efectivo:

$$\bar{E}_A = E_A + V_0 G_{11} V_0 \quad (3.56)$$

$$\bar{E}_B = E_B + V_0 G_{22} V_0 \quad (3.57)$$

$$\bar{V}_{AB} = V_{AB} + V_0 G_{12} V_0 \quad (3.58)$$

Tomando las ecuaciones 3.56, 3.57 y 3.58 y considerando para este modelo  $E_A = E_B = E_d = 0$  obtenemos el Hamiltoniano efectivo:

$$\begin{pmatrix} \bar{E}_A & \bar{V}_{AB} \\ \bar{V}_{AB} & \bar{E}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon) - \frac{V_d^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)}} & V_{AB} + \frac{V_0^2 V_d}{(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))^2 - V_d^2} \\ V_{AB} + \frac{V_0^2 V_d}{(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))^2 - V_d^2} & \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon) - \frac{V_d^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)}} \end{pmatrix} \quad (3.59)$$

La función de Green del sitio  $A$  es:

$$G_{AA} = \frac{\frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon) - \frac{V_d^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)}}}{\left( \varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon) - \frac{V_d^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)}} \right)^2 - \left( V_{AB} + \frac{V_0^2 V_d}{(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))^2 - V_d^2} \right)^2} \quad (3.60)$$

Luego de algunas manipulaciones algebraicas y utilizando las propiedades de las "self.energy" para un sistema periódico obtenemos para  $G_{AA}$ :

$$G_{AA} = \frac{\frac{V_0^2}{\varepsilon - 2\Sigma(\varepsilon)}}{\left( \varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - 2\Sigma(\varepsilon)} \right)^2 - \left( V_{AB} + \frac{V_0^2 \Sigma(\varepsilon)}{V_d (\varepsilon - 2\Sigma(\varepsilon))} \right)^2} \quad (3.61)$$

De la ecuación 61 tenemos que para obtener la energía de los polos debemos resolver la ecuación:

$$\left( \varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - 2\Sigma(\varepsilon)} \right)^2 - \left( V_{AB} + \frac{V_0^2 \Sigma(\varepsilon)}{V_d (\varepsilon - 2\Sigma(\varepsilon))} \right)^2 = 0 \quad (3.62)$$

Otra situación que consideramos es la expresada en la figura 3.38.

En esta situación la molécula interactúa con diferentes estados del metal que en la primera situación. Ambas situaciones llevan a la misma ecuación para los polos.

En la figura 3.39 vemos la parte real de los polos (ver apéndice):

Observamos 6 soluciones de las cuales, dependiendo de la región, sólo cuatro corresponden a situaciones físicas. Vemos que existen dos transiciones que separan los polos en tres regiones: cuando las soluciones 1, 3, 5 y 6 entran a la banda, cuando salen y cuando las soluciones 3 y 6 tocan la banda.

La parte imaginaria de estas soluciones se muestra en la figura 3.40.

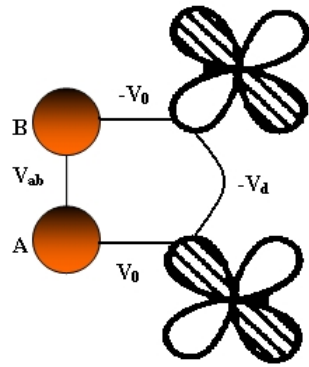


Figura 3.38: Interacción con dos orbitales superficiales  $d_{xz}$

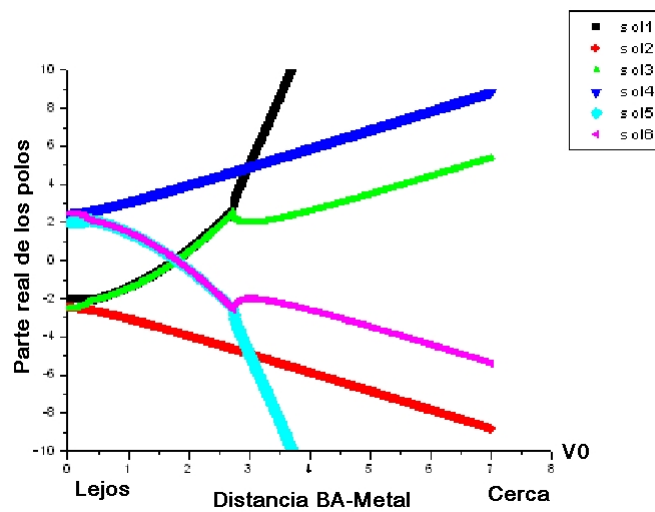


Figura 3.39: Parte real de los polos, modelo de interacción acostada con dos sitios del metal

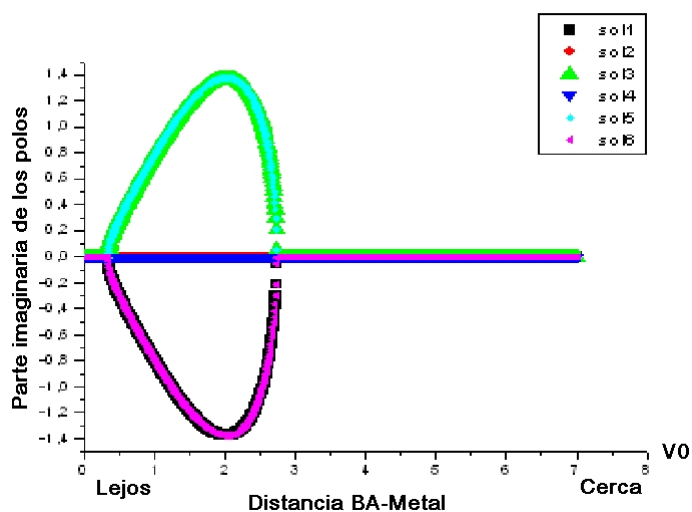


Figura 3.40: Parte imaginaria de los polos, modelo de interacción acostada con dos sitios del metal

El análisis de las soluciones se muestra en el apéndice. Tenemos que las soluciones 2 y 4 son válidas en todas las regiones. La solución 1 es válida en la región comprendida entre el punto en que la parte real del polo entra a la banda y el punto en el que sale de la banda, coincidiendo con la región en donde la parte imaginaria del polo se hace negativa. La solución 3 es válida en la región comprendida a partir del punto en que la parte real toca la banda. La solución 5 no es válida en ninguna región y la solución 6 es válida sólo en las regiones comprendidas entre el punto que la parte real entra a la banda, cuando su parte imaginaria se hace negativa, y sale fuera de la banda y de nuevo a partir del punto en que toca la banda.

Para la segunda situación referida en la imagen 3.38 interpretamos los resultados de la siguiente manera. En la figura 3.41 vemos un estado, en verde que nace como un antienlazante  $a(B - A)$  y que progresivamente tiende a un carácter  $a(a(dA - dB) - a(B - A))$ , donde  $dA$  y  $dB$  son los orbitales metálicos que interactúan con los átomos  $A$  y  $B$  respectivamente. El estado en negro nace con un carácter  $b(B - A)$  y tiende progresivamente a un carácter  $b(a(dA - dB) - b(B - A))$ . Estos dos estados son localizados con sus partes imaginarias iguales a cero. Vemos dos estados que nacen fuera de la banda también, pero que no son solución hasta que entran a ella. Aquí se definen dos resonancias con tiempo de vida finito.

Cuando salen de la banda estos estados pasan a ser .out of band resonancez no son polos de la FG. Después de que tocan la banda dichos estados se localizan.



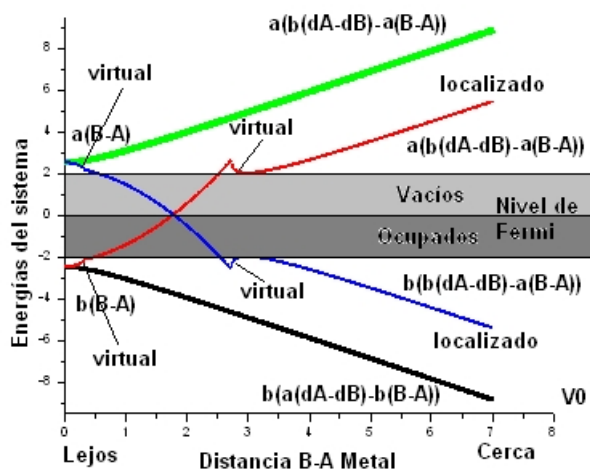


Figura 3.41: Energías del modelos de interacción acostada con dos sitios del metal

Identificamos al azul como un estado de caracter  $b(B(dA - dB) - a(B - A))$  y por lo tanto encontramos en la transición de fase cuántica del estado que pasa de ser virtual a localizado la disociación molecular. En la figura 3.42 podemos ver las interacciones entre los orbitales HOMO y LUMO de la molécula y los respectivos del metal que justifican nuestros razonamientos, más la intuición ganada en el modelo de tres sitios.

Vemos que los estados simétricos y antisimétricos entre  $dA$  y  $dB$  intercambian su orden de energía debido al cambio de signo en su interacción por el solapamiento de un lóbulo negativo.

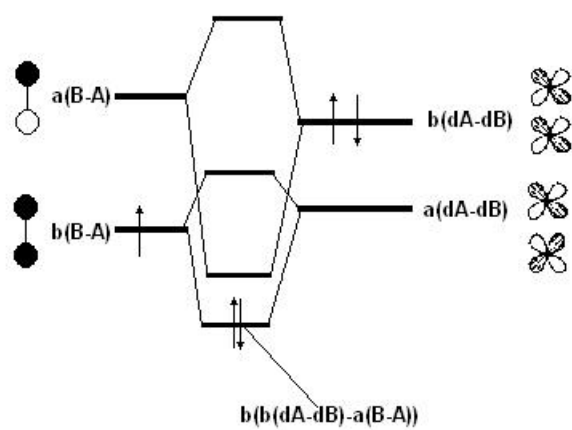


Figura 3.42: Esquema energético de la interacción de la molécula con el metal

# Capítulo 4

## Conclusiones.

En esta sección resumimos los resultados más destacables.

El resultado más satisfactorio y remarcable es que en nuestros modelos la transición química, en condiciones de catálisis heterogénea, de una molécula hacia un estado disociado es una transición de fase cuántica. Así pudimos determinar el mecanismo a través del cual la molécula se rompe. Lo notable es que dependiendo de la geometría de la interacción la transición de fase ocurre de formas absolutamente diferentes pero que conducen al mismo efecto, la ruptura del enlace molecular.

En el primer caso físico en el cual la molécula interactúa con el metal de forma vertical, interacción parada, vimos que esto puede sólo suceder a través de los orbitales  $d_{z^2}$  de la superficie. Esta interacción nos lleva a que aparezcan dos resonancias con energías dentro de la banda  $d$  y dos estados que crecen con la interacción. Este modelo presenta el caso más conocido y obvio [ADLP06] de transición de fase cuántica que es el colapso de las dos resonancias para un determinado valor del parámetro de interacción, punto de transición (figura 4.1). Si bien debemos notar que hay sutilezas en esta transición ya que el paso de enlace molecular a enlace superficial del átomo  $A$  es adiabático (continuo en el parámetro de interacción tanto para el átomo  $A$  como para el  $B$ ). Más destacable aún es que contamos con un observable, la parte imaginaria de los polos (función de correlación temporal o ancho de línea) que muestra un comportamiento no-analítico en el punto de transición. al bifurcarse. Es la función de correlación temporal la que nos da la seguridad de que uno de los estados, luego del punto de transición, corresponde al orbital del átomo  $B$  y que la disminución de su parte imaginaria implica que dicho estado se localiza.

El segundo caso físico tratado, la molécula interactuando acostada con el metal, presentó resultados sorprendentes y no esperados pero que también resultaron promisorios. En el modelo de tres sitios la simetría del problema es determinante a la hora de definir que la interacción que nos conduce a una disociación es con los

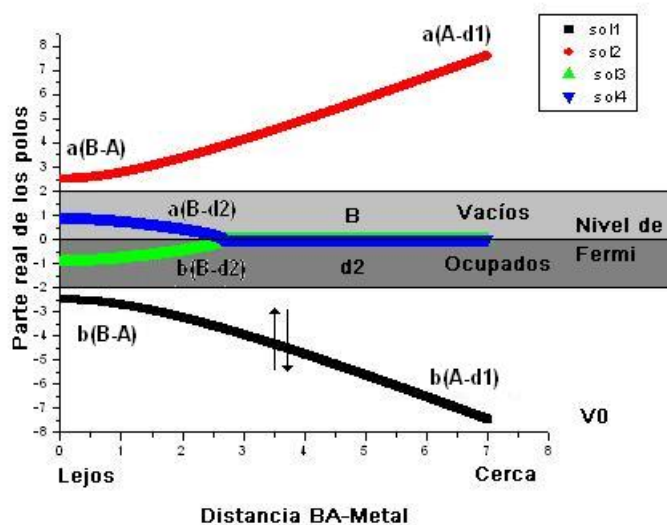


Figura 4.1: Colapso de los polos

orbitales superficiales  $d_{xz}$ . Dicha simetría establece una interacción del orbital anti-enlazante con la superficie, como ya habíamos predicho gracias a la teoría de orbitales frontera. Por lo tanto lo que surge aquí es la ocupación del estado anti-enlazante debido a la interacción con el continuo del metal. El punto sorprendente aparece al emerger el mecanismo de disociación. Este no es a través del colapso de estados, caso más común de la transición de fase cuántica. Lo que sucede es la aparición de un estado localizado que se desprende de la banda y que está asociado al estado anti-enlazante de la molécula, que se puebla repentinamente. Llamativo también nos resultó el hecho de que este estado localizado sea precedido en su formación por un estado virtual con un amplio intervalo energético. Entonces la transición de fase cuántica se produce cuando este estado virtual pasa a ser localizado e identificamos aquí el punto de ruptura molecular, ver figura 4.2.

En el caso de la interacción acostada con dos sitios del metal encontramos que el mecanismo de disociación, si bien mucho más complejo para analizar, resulta que es el mismo que en el modelo de tres sitios. Tenemos un estado virtual que se localiza y es a partir de este punto que comienza a romperse la molécula.

Entonces, sin ánimos de generalizar erróneamente, encontramos indicios de como son los mecanismos de disociación molecular dependiendo de la geometría de la interacción. En los dos casos generales es una transición de fase cuántica, pero en uno ocurre a través de un colapso de estados y en el otro a partir de la transición

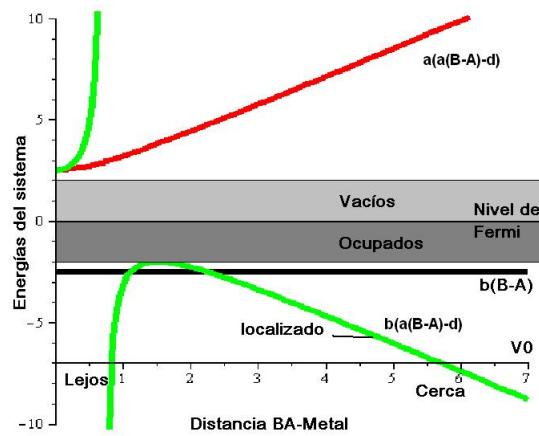


Figura 4.2: Localización del estado

de un estado de virtual a localizado.

A partir de este punto relataremos conclusiones metodológicas dignas de ser tenidas en cuenta para posteriores desarrollos.

También destacamos que la visualización del problema en la base de sitios del sistema nos permitió una mirada esclarecedora sobre la física del fenómeno pudiendo reducir a expresiones analíticas cantidades que en otras representaciones pudieran diverger.

# Capítulo 5

## Apéndice.

Para el cálculo de los polos de las FG utilizamos la expresión compleja para todo el plano. Esto es correcto debido a las propiedades analíticas en el plano complejo de esta expresión. La forma usual de separar  $\Sigma(\varepsilon)$  en la FG es útil para analizar la parte real e imaginaria por separado. Sin embargo, al momento de realizar los cálculos para poder determinar los polos no es necesario escribir la "self energy" en forma particionada, sino que podemos utilizar la forma compleja de la misma. Utilizando las propiedades analíticas en el plano complejo, es posible verificar que el valor que se obtiene para los polos resulta ser el mismo con una expresión u otra.

### 5.0.10. Apéndice A.

Molécula interactuando con el metal verticalmente, modelo efectivo.

#### Apéndice A-I Polos de la función de Green.

De las Ec. 3.7, 3.8 y 3.9 tenemos que

$$\Delta_B(\epsilon) = \frac{|V_{ab}|^2}{2} (G_- + G_+) \quad (5.1)$$

$$\Delta_{d2}(\epsilon) = \frac{|V_1|^2}{2} (G_- + G_+) \quad (5.2)$$

$$V_{ef}(\epsilon) = \frac{V_{ab}V_1}{2}(G_- - G_+) \quad (5.3)$$

Donde

$$G_{\mp}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon \pm V_0} \quad (5.4)$$

Evaluando las ecuaciones 5.1, 5.2 y 5.3 en  $E_B = 0$ ,  $E_d = 0$  y  $\frac{E_B + E_d}{2} = 0$  obtenemos las expresiones aproximadas

$$\Delta_B(\epsilon) \simeq \Delta_B(E_B) = 0 \quad (5.5)$$

$$\Delta_{d2}(\epsilon) \simeq \Delta_{d2}(E_{d2}) = 0 \quad (5.6)$$

$$V_{ef}\left(\frac{E_b + E_d}{2}\right) = \frac{V_{AB}V_1}{V_0} \quad (5.7)$$

Tomamos las expresiones  $\Delta(\epsilon) = \frac{\epsilon}{2}$  y  $\Gamma(\epsilon) = \sqrt{V_d^2 - \frac{\epsilon^2}{4}}$  y las evaluamos en la energía del punto medio de la banda, es decir  $\epsilon = E_d = 0$ . Entonces nos queda

$$\Delta(E_d) = 0 \quad (5.8)$$

$$\Gamma(E_d) = |V_d| \quad (5.9)$$

Utilizando las ecuaciones 5.5, 5.6, 5.8 y 5.9 la función de Green efectiva para el sitio  $B$  nos queda:

$$G_{BB} = \frac{1}{\epsilon - \frac{V_{ef}^2}{\epsilon + i\frac{V_2^2}{V_d^2}|V_d|}} \quad (5.10)$$

Por lo tanto la ecuación a resolver es:

$$\epsilon - \frac{V_{ef}^2}{\epsilon + i \frac{V_2^2}{V_d^2} |V_d|} = 0 \quad (5.11)$$

$$\epsilon \left( \epsilon + i \frac{V_2^2}{V_d^2} |V_d| \right) - V_{ef}^2 = 0 \quad (5.12)$$

$$\epsilon^2 - V_{ef}^2 = -i \epsilon \frac{V_2^2}{V_d^2} |V_d| \quad (5.13)$$

$$\epsilon^4 + V_{ef}^4 - 2\epsilon^2 V_{ef}^2 = -\epsilon^2 \frac{V_2^4}{V_d^2} \quad (5.14)$$

$$\epsilon^4 + \epsilon^2 \left( \frac{V_2^4}{V_d^2} - 2V_{ef}^2 \right) + V_{ef}^4 = 0 \quad (5.15)$$

Reemplazando  $V_{ef}$  por su expresión y haciendo el cambio de variable  $\epsilon^2 = w$  en la ecuación 5.15 llegamos a:

$$w = \frac{2 \left( \frac{V_{AB} V_1}{V_0} \right)^2 - \frac{V_2^4}{V_d^2} \pm \sqrt{\left( \frac{V_2^4}{V_d^2} - 2 \left( \frac{V_{AB} V_1}{V_0} \right)^2 \right)^2 - 4 \left( \frac{V_{AB} V_1}{V_0} \right)^4}}{2} \quad (5.16)$$

$$w_{\pm} = \frac{2 \left( \frac{V_{AB} V_1}{V_0} \right)^2 - \frac{V_2^4}{V_d^2} \pm \frac{V_2^2}{|V_d|} \sqrt{\frac{V_2^4}{V_d^2} - 4 \left( \frac{V_{AB} V_1}{V_0} \right)^2}}{2} \quad (5.17)$$



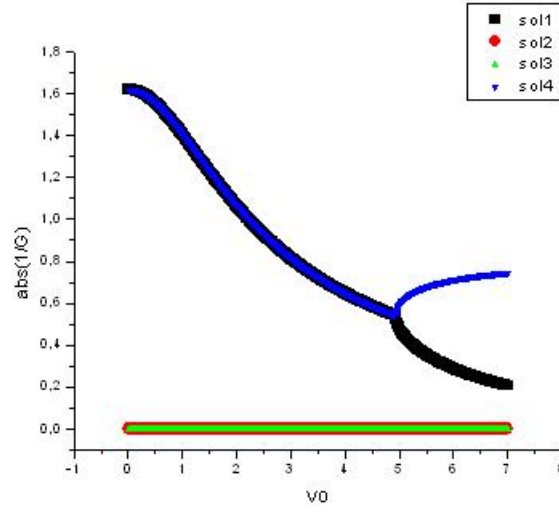


Figura 5.1: Ceros de los polos de la FG del modelo efectivo en la base de enlaces, interacción parada

### Apéndice A-II Polos físicos y no físicos.

De la ecuación 5.17 vemos que las soluciones del sistema son:

$$\epsilon_1 = \sqrt{|w_+|} \exp\left(i \frac{\arg(w_+)}{2}\right) \quad (5.18)$$

$$\epsilon_2 = \sqrt{|w_+|} \exp\left(i \left(\frac{\arg(w_+)}{2} + \pi\right)\right) \quad (5.19)$$

$$\epsilon_3 = \sqrt{|w_-|} \exp\left(i \frac{\arg(w_-)}{2}\right) \quad (5.20)$$

$$\epsilon_4 = \sqrt{|w_-|} \exp\left(i \left(\frac{\arg(w_-)}{2} + \pi\right)\right) \quad (5.21)$$

Reintroduciendo las soluciones en la inversa de la función de Green obtenemos los siguientes resultados, figura 5.1.

De lo anterior vemos que los resultados con parte imaginaria positiva no corresponden a un polo de la función de Green. Así son válidas las soluciones dos y tres.

### Apéndice A-III Punto de transición.

El punto de transición lo encontramos pasa a ser imaginaria pura. Utilizando la Ec. 5.17 obtenemos las condiciones

$$\frac{V_2^4}{V_d^2} - 4V_{ef}^2 \geq 0 \quad (5.22)$$

y

$$\frac{V_2^4}{V_d^2} - 2V_{ef}^2 \geq 0 \quad (5.23)$$

Coeoborando con los resultados experimentales encontramos que la primera condición es la correcta, siendo el valor exacto de la transición:

$$V_0 = \frac{2|V_{AB}V_1V_d|}{V_2^2} \quad (5.24)$$

### 5.0.11. Apéndice B.

Molécula interactuando verticalmente, modelo con  $V_2 = V_1 = V_d$

#### Apéndice B-I Polos de la función de Green.

La función de Green sobre el átomo  $B$  es

$$G_{BB} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{AB}^2}{\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)}}} \quad (5.25)$$

$$G_{BB} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{AB}^2}{\varepsilon - \frac{V_0^2}{V_d^2} \Sigma(\varepsilon)}}$$

$$G_{BB} = \frac{\varepsilon - \frac{V_0^2}{V_d^2} \Sigma(\varepsilon)}{\varepsilon \left( \varepsilon - \frac{V_0^2}{V_d^2} \Sigma(\varepsilon) \right) - V_{AB}^2} \quad (5.26)$$

Por lo tanto los polos se encuentran resolviendo la ecuación:

$$\varepsilon \left( \varepsilon - \frac{V_0^2}{V_d^2} \Sigma(\varepsilon) \right) - V_{AB}^2 = 0 \quad (5.27)$$

A partir de la Ec 5.27 obtenemos

$$\varepsilon^4 (V_d^2 - V_0^2) + \varepsilon^2 (V_0^4 - V_{AB}^2 [2V_d^2 - V_0^2]) + V_d^2 V_{AB}^4 = 0 \quad (5.28)$$

### Apéndice B-II Punto de transición.

Si hacemos

$$A = V_d^2 - V_0^2 \quad (5.29)$$

$$B = V_0^4 - V_{AB}^2 [2V_d^2 - V_0^2] \quad (5.30)$$

$$C = V_d^2 V_{AB}^4 \quad (5.31)$$

Las soluciones adoptan la forma

$$\varepsilon_{\pm}^2 = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (5.32)$$

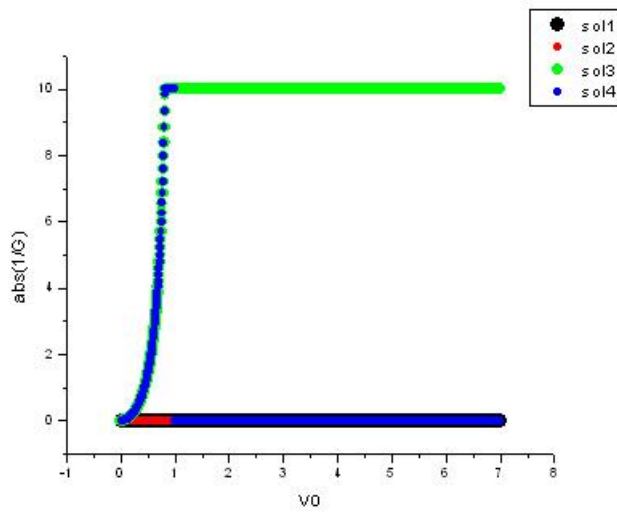


Figura 5.2: Ceros de los polos de la FG del modelo homogéneo:  $V_2 = V_1 = V_d$ , interacción parada

El punto de transición se da cuando las soluciones pasan a tener parte real igual a 0. O sea

$$-B + \sqrt{B^2 - 4AC} = 0 \tag{5.33}$$

$$\sqrt{B^2 - 4AC} = B \tag{5.34}$$

$$B^2 - 4AC = B^2 \tag{5.35}$$

$$A = 0 \Rightarrow |V_0| = |V_d| \tag{5.36}$$

### Apéndice B-III Polos físicos y no físicos.

Reintroduciendo las soluciones en el inverso de la FG obtenemos los siguientes resultados, figura 5.2.

**Apéndice B IV Polos de la función de Green modelo  $V_1 \neq V_2 = V_d$ .**

La función de Green sobre el átomo  $B$  es

$$G_{BB} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{AB}^2}{\varepsilon - \frac{V_0^2}{\varepsilon - \alpha\Sigma(\varepsilon)}}} \quad (5.37)$$

Donde  $\alpha = \left(\frac{V_1}{V_d}\right)^2$

$$G_{BB} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{V_{AB}^2(\varepsilon - \alpha\Sigma(\varepsilon))}{\varepsilon(\varepsilon - \alpha\Sigma(\varepsilon)) - V_0^2}} \quad (5.38)$$

$$G_{BB} = \frac{\varepsilon(\varepsilon - \alpha\Sigma(\varepsilon)) - V_0^2}{\varepsilon[\varepsilon(\varepsilon - \alpha\Sigma(\varepsilon)) - V_0^2] - V_{AB}^2(\varepsilon - \alpha\Sigma(\varepsilon))} \quad (5.39)$$

La ecuación para encontrar los polos es:

$$(\varepsilon - \alpha\Sigma(\varepsilon))(\varepsilon^2 - V_{AB}^2) - \varepsilon V_0^2 = 0 \quad (5.40)$$

**Apéndice B V Polos físicos y no físicos del modelo  $V_1 \neq V_2 = V_d$ .**

Reintroduciendo las soluciones en el inverso de la FG obtenemos los siguientes resultados, figura 5.3.

**5.0.12. Apéndice C.**

Molécula interactuando con el metal verticalmente, modelo con  $V_2 \neq V_1 \neq V_d$ .

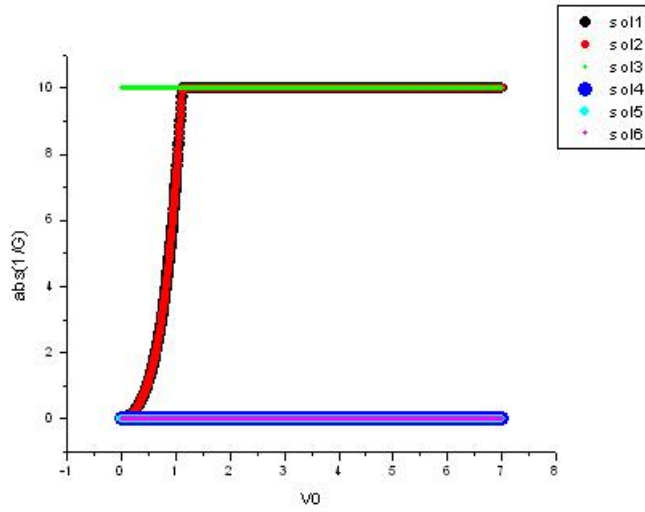


Figura 5.3: Ceros de los polos de la FG del modelo inhomogéneo:  $V_1 \neq V_2 = V_d$ , interacción parada

### Apéndice C-I Polos de la función de Green.

La función de Green de este sistema es:

$$G_{BB} = \frac{1}{\epsilon - \frac{V_{AB}^2}{\epsilon - \frac{V_0^2}{\epsilon - \frac{V_1^2}{\epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2}(\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon))}}}} \quad (5.41)$$

$$G_{BB} = \frac{1}{\epsilon - \frac{V_{AB}^2}{\epsilon - \frac{V_0^2 \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2}(\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right)}{\epsilon \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2}(\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) - V_1^2}}} \quad (5.42)$$

$$G_{BB} = \frac{1}{V_{AB}^2 \left( \epsilon \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) - V_1^2 \right)} \epsilon - \frac{V_0^2 \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right)}{\epsilon \left( \epsilon \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) - V_1^2 \right) - V_0^2 \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right)} \quad (5.43)$$

$$G_{BB} = \frac{\epsilon \left( \epsilon \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) - V_1^2 \right) - V_0^2 \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right)}{\epsilon \left( \epsilon \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) - V_1^2 \right) - V_0^2 \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) - V_{AB}^2 \left( \epsilon \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) - V_1^2 \right)} \quad (5.44)$$

Lo cual nos conduce a la siguiente ecuación para los polos del sistema completo:

$$0 = \epsilon \left( \epsilon \left( \epsilon \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) - V_1^2 \right) - V_0^2 \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) \right) - V_{AB}^2 \left( \epsilon \left( \epsilon - \frac{V_2^2}{V_d^2} (\Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)) \right) - V_1^2 \right) \quad (5.45)$$

Haciendo  $\alpha = \frac{V_2^2}{V_d^2}$  y  $\beta = 1 - \frac{\alpha}{2}$

$$\epsilon \left( \epsilon \left( \epsilon (\epsilon\beta + i\alpha\Gamma(\epsilon)) - V_1^2 \right) - V_0^2 (\epsilon\beta + i\alpha\Gamma(\epsilon)) \right) - V_{AB}^2 \left( \epsilon (\epsilon\beta + i\alpha\Gamma(\epsilon)) - V_1^2 \right) = 0 \quad (5.46)$$

Lo cual nos lleva a la ecuación:

$$\beta\epsilon^4 - \epsilon^2 (V_1^2 + \beta\lambda) + V_1^2 V_{AB}^2 = -i\alpha\epsilon\Gamma(\epsilon) (\epsilon^2 - \lambda) \quad (5.47)$$

Elevando los dos lados de la igualdad al cuadrado y agrupando término del mismo orden en epsilon obtenemos:

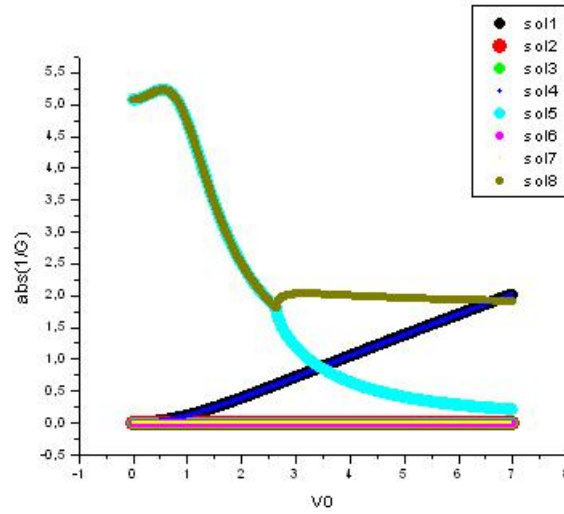


Figura 5.4: Ceros de los polos de la FG del modelo con  $V_1 \neq V_2 \neq V_d$ , interacción parada

$$\begin{aligned}
 0 = & \epsilon^8 \left( \beta^2 - \frac{\alpha^2}{2} \right) + \epsilon^6 \left( \alpha^2 \left( V_d^2 + \frac{\lambda^2}{2} \right) - 2\beta \left( V_d^2 + \frac{\beta^2}{2} \right) \right) + \\
 & \epsilon^4 \left( 2\beta V_1^2 V_{AB}^2 + V_1^4 + \beta^2 \lambda^2 + 2V_1^2 \beta \lambda - \alpha \lambda \left( 2V_d^2 + \frac{\lambda^2}{4} \right) \right) - \epsilon^2 \left( \alpha^2 \lambda^2 V_d^2 - 2V_1^2 V_{AB}^2 (V_1^2 + \beta \lambda) \right) + V_1^4 V_{AB}^4
 \end{aligned}
 \tag{5.48}$$

Las soluciones de esta ecuación se obtuvieron de manera numérica con el programa Maple 13.0 de la empresa Waterloo Maple.

### Apéndice C-II Polos físicos y no físicos.

De las ocho soluciones obtenidas cuatro corresponden a soluciones de la FG, y por lo tanto polos, y cuatro no son soluciones. Para poder determinar esto reintroducimos las soluciones obtenidas en el apéndice B-I en la inversa de la FG. Las soluciones que anulen dicha función corresponden a soluciones físicas. Los resultados se muestran en la figura 5.4:

De los resultados anteriores concluimos que las soluciones válidas son las soluciones dos, tres, seis y siete.



**5.0.13. Apéndice D**

Molécula interactuando acostada con un sitio del metal (modelo de tres sitios).

**Apéndice D-I Polos de la función de Green, modelo simplificado.**

De la ecuación para encontrar los polos de este sistema es:

$$\left(\epsilon - \frac{V_0^2}{\epsilon}\right)^2 - \left(V_{AB} + \frac{V_0^2}{\epsilon}\right)^2 = 0 \quad (5.49)$$

$$\epsilon^2 + \frac{V_0^4}{\epsilon^2} - 2V_0^2 - V_{AB}^2 - \frac{V_0^4}{\epsilon^2} - 2\frac{V_0^2 V_{AB}}{\epsilon} = 0 \quad (5.50)$$

$$\epsilon^2 - 2V_0^2 - V_{AB}^2 - 2\frac{V_0^2 V_{AB}}{\epsilon} = 0 \quad (5.51)$$

$$\epsilon^3 - \epsilon(2V_0^2 + V_{AB}^2) - 2V_0^2 V_{AB} = 0 \quad (5.52)$$

**Apéndice D-II Cambio de base.**

De la base

$|B\rangle$

$|A\rangle$

$|1\rangle$

Pasamos a la base

$$|+\rangle = \frac{|A\rangle + |B\rangle}{\sqrt{2}}$$

$$|-\rangle = \frac{|A\rangle - |B\rangle}{\sqrt{2}}$$

$$|1\rangle$$

Teniendo que el Hamiltoniano del sistema es:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & V_{AB} & V_0 \\ V_{AB} & 0 & V_0 \\ V_0 & V_0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.53)$$

$$\langle + | + \rangle = V_{AB} \quad (5.54)$$

$$\langle - | - \rangle = -V_{AB} \quad (5.55)$$

$$\langle + | - \rangle = \langle - | + \rangle = 0 \quad (5.56)$$

$$\langle + | 1 \rangle = \langle 1 | + \rangle = \sqrt{2}V_0 \quad (5.57)$$

$$\langle - | 1 \rangle = \langle 1 | - \rangle = 0 \quad (5.58)$$

Entonces el Hamiltoniano en esta base es:

$$\begin{pmatrix} V_{AB} & 0 & \sqrt{2}V_0 \\ 0 & -V_{AB} & 0 \\ \sqrt{2}V_0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.59)$$

**Apéndice D-III Polos de la función de Green, modelo completo.**

La ecuación para los polos del modelo de tres sitios completo es:

$$\epsilon^2 - 2\alpha\Sigma(\epsilon)(V_{AB} + \epsilon) - V_{AB}^2 = 0 \quad (5.60)$$

donde  $\alpha = \frac{V_0^2}{V_d^2}$ . Desarrollando

$$\epsilon^2 - \alpha\epsilon^2 - \alpha\epsilon V_{AB} + 2i\alpha\sqrt{V_d^2 - \frac{\epsilon^2}{4}}(V_{AB} + \epsilon) - V_{AB}^2 = 0 \quad (5.61)$$

$$\epsilon^2(1 - \alpha) + \alpha\epsilon V_{AB} - V_{AB}^2 = -2i\alpha\sqrt{V_d^2 - \frac{\epsilon^2}{4}}(V_{AB} + \epsilon) \quad (5.62)$$

$$\begin{aligned} \epsilon^4(1 - \alpha)^2 + V_{AB}^4 - 2\epsilon^2 V_{AB}^2(1 - \alpha) + \alpha^2 \epsilon^2 V_{AB}^2 + 2\alpha\epsilon^3(1 - \alpha)V_{AB} \\ - 2\alpha\epsilon V_{AB}^3 = -4\alpha^2 V_d^2 V_{AB}^2 + \alpha^2 \epsilon^2 V_{AB}^2 - 4\alpha^2 V_d^2 \epsilon^2 + \alpha^2 \epsilon^4 - 8\alpha^2 V_d^2 V_{AB} \epsilon + 2\alpha^2 V_{AB} \epsilon^3 \end{aligned} \quad (5.63)$$

$$\begin{aligned} 0 = \epsilon^4(1 - 2\alpha) + 2\alpha\epsilon^3(1 - 2\alpha)V_{AB} + 2\epsilon^2(V_{AB}^2(1 - \alpha) + 2\alpha^2 V_d^2) \\ + 2\epsilon\alpha V_{AB}(4\alpha V_d^2 - V_{AB}^2) + V_{AB}^4 + 4\alpha^2 V_d^2 V_{AB}^2 \end{aligned} \quad (5.64)$$

Las soluciones de esta ecuación se obtuvieron de manera numérica con el programa Maple 13.0 de la empresa Waterloo Maple.

**Apéndice D-IV Polos físicos y no físicos, modelo completo, interacciones  $V_0$  con el mismo signo.**

Reintroduciendo las soluciones en la inversa de la función de Green obtenemos los siguientes resultados, figura 5.5.

Vemos que las soluciones 1 y 2 son válidas en todos los valores del parámetro  $V_0$  y que la solución 3 es sólo válida a partir del punto en el que toca la banda.

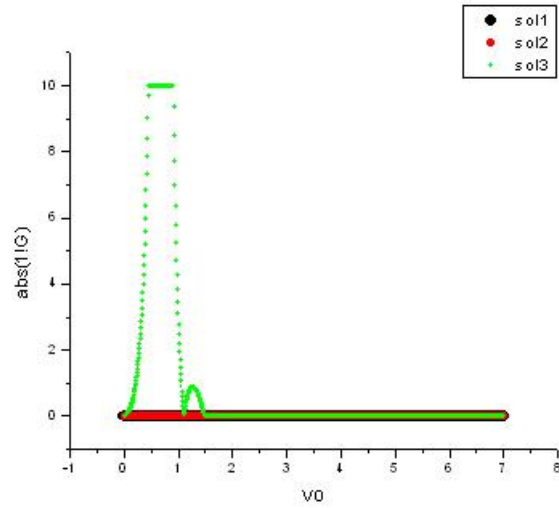


Figura 5.5: Ceros de la FG modelo de tres sitios completo, interacciones  $V_0$  con el mismo signo

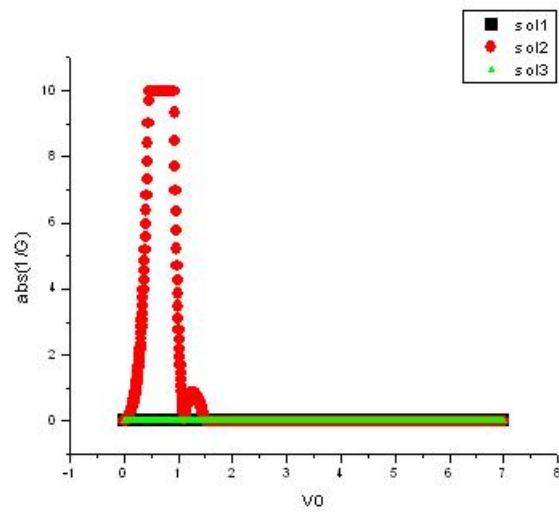


Figura 5.6: Ceros de la FG modelo de tres sitios completo, interacciones  $V_0$  con diferente signo

### Apéndice D-IV Polos físicos y no físicos, modelo completo, interacciones $V_0$ con diferente signo.

Reintroduciendo las soluciones en la inversa de la función de Green obtenemos los siguientes resultados, figura 5.6.

Vemos que la solución 2 pasa a ser válida cuando el polo toca la banda. En cambio las soluciones 1 y 3 son válidas siempre.

#### 5.0.14. Apéndice E.

Molécula interactuando acostada con dos sitios del metal, (modelo de cuatro sitios).

### Apéndice E-I Polos de la función de Green, modelo simplificado.

La ecuación para obtener los polos de este sistema es:

$$\left( \epsilon - \frac{V_0^2}{\epsilon - \frac{V_d^2}{\epsilon}} \right)^2 - \left( V_{AB} + \frac{V_0^2 V_d}{\epsilon^2 - V_d^2} \right)^2 = 0 \quad (5.65)$$

$$\left( \epsilon - \frac{\epsilon V_0^2}{\epsilon^2 - V_d^2} \right)^2 - \left( V_{AB} + \frac{V_0^2 V_d}{\epsilon^2 - V_d^2} \right)^2 = 0 \quad (5.66)$$

$$\frac{(\epsilon(\epsilon^2 - V_d^2) - \epsilon V_0^2)^2}{(\epsilon^2 - V_d^2)^2} - \frac{(V_{AB}(\epsilon^2 - V_d^2) + V_0^2 V_d)^2}{(\epsilon^2 - V_d^2)^2} = 0 \quad (5.67)$$

$$\epsilon^2 (\epsilon^2 - V_d^2 - V_0^2)^2 - (V_{AB}(\epsilon^2 - V_d^2) + V_0^2 V_d)^2 = 0 \quad (5.68)$$

$$\epsilon^2 \left( \epsilon^4 + (V_d^2 + V_0^2)^2 - 2\epsilon^2 (V_d^2 + V_0^2) \right) - (\epsilon^2 V_{AB} - V_d^2 V_{AB} + V_d V_0^2)^2 = 0 \quad (5.69)$$

$$\epsilon^6 - \epsilon^4 (V_d^2 + V_0^2 + V_{AB}^2) + \epsilon^2 (V_d^4 + V_0^4 + 2V_d^2 V_0^2 - 2V_{AB} (V_0^2 V_d - V_d^2 V_{AB})) - (V_0^2 V_d - V_d^2 V_{AB})^2 = 0 \quad (5.70)$$

Las soluciones de esta ecuación se obtuvieron de manera numérica con el programa Maple 13.0 de la empresa Waterloo Maple. Dos de las soluciones se repiten y no tienen significado físico.

### Apéndice E-II Polos de la función de Green, modelo completo.

La ecuación para los polos de este modelo es:

$$\left( \epsilon - \frac{V_0^2}{\epsilon - 2\Sigma(\epsilon)} \right)^2 - \left( V_{AB} + \frac{V_0^2 \Sigma(\epsilon)}{V_d (\epsilon - 2\Sigma(\epsilon))} \right)^2 = 0 \quad (5.71)$$

$$\epsilon^2 + \frac{V_0^4}{(\epsilon - 2\Sigma(\epsilon))^2} - 2\epsilon \frac{V_0^2}{\epsilon - 2\Sigma(\epsilon)} - V_{AB}^2 - \frac{V_0^4 \Sigma^2(\epsilon)}{V_d^2 (\epsilon - 2\Sigma(\epsilon))^2} - 2V_{AB} \frac{V_0^2 \Sigma(\epsilon)}{V_d (\epsilon - 2\Sigma(\epsilon))} = 0$$

Con el programa Maple 13.0 de la empresa Waterloo Maple resolvimos esta ecuación.

### Apéndice E-III Polos físicos y no físicos, modelo completo.

De las ocho soluciones obtenidas cuatro corresponden a soluciones de la función de Green, y por lo tanto polos, y cuatro no son soluciones. Para poder determinar esto reintroducimos las soluciones obtenidas con el programa Maple en la inversa de la función de Green. Las soluciones que anulen dicha función corresponden a soluciones físicas. Los resultados se muestran en las figuras 5.7 y 5.8:

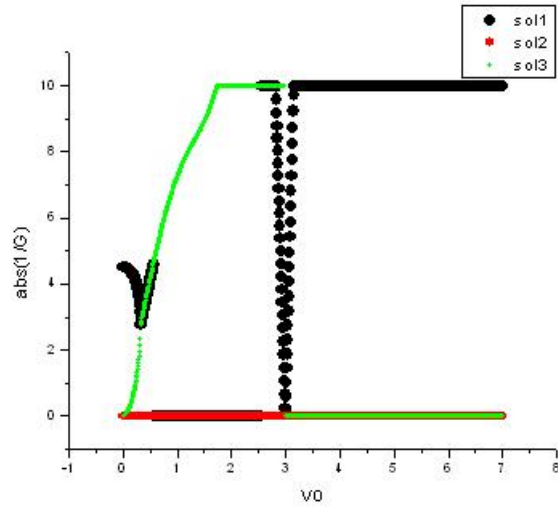


Figura 5.7: Ceros de la FG modelo de cuatro sitios completo, interacciones  $V_0$  con diferente signo

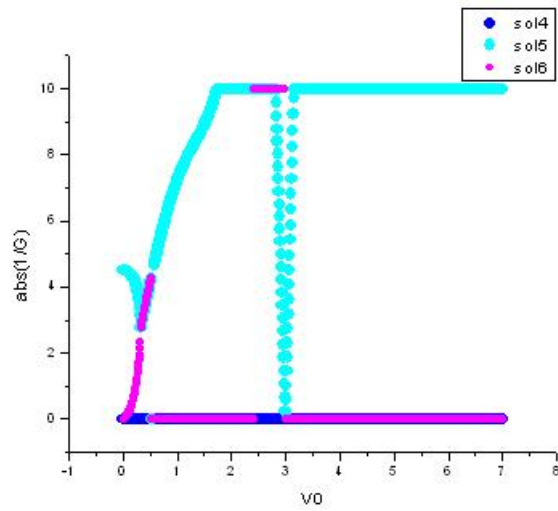


Figura 5.8: Ceros de la FG modelo de cuatro sitios completo, interacciones  $V_0$  con diferente signo

# Capítulo 6

## Bibliografía

[And78]: P. W. Anderson, *Local moments a localized states*, Rev. of M. Phys. **50** (1978).

[SKS06]: E. Santos, M. T. M. Koper, W. Schmickler, *A model for bond-breaking electron transfer at metal electrodes*, Chem. Phys. Lett. **419** (2006).

[SKS08]: E. Santos, M.T.M. Koper, W. Schmickler, *Bond-breaking electron transfer of diatomic reactants at metal electrodes*, Chem. Phys. **344** (2008).

[SS07]: E. Santos, W. Schmickler, *Fundamental aspects of electrocatalysis*, Chem. Phys. **332** (2007).

[Dente]: A. Dente, *Transición de Fase en la Dinámica Cuántica de una Compuerta de Intercambio en un ambiente absorbente*, Trabajo Final de Licenciatura, FaMAF (2007).

[HHK75]: R Haydock, V Heine y M J Kelly. *Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands : II*. J. Phys. C: Solid State Phys. **8** (1975).

[New69]: D. M. Newns, *Self-Consistent Model of Hydrogen Chemisorption*, Phys. Rev. **178** (1968).

[SLPQS09]: E. Santos, A. Lundin, K. Pötting, P. Quaino y W. Schmickler, *Model for the electrocatalysis of hydrogen evolution*, Pys. Rev. B **79** (2009).

[SPS08]: E. Santos, K. Pötting and W. Schmickler, *On the catalysis of the hydrogen oxidation*, Faraday Discussions **140** (2008).

[Hof63]: R. Hoffman, *An Extended Huckel Theory. I. Hydrocarbons*, Journal of Chemical Phys. **39** (1963).



[Hof88]: R. Hoffman, *A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces*, Rev. of Modern Phys. **60** (1988).

[Eco06]: E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.

[PM01]: H. M. Pastawski, y E. Medina, *Tight binding methods in quantum transport through molecules and small devices: From a coherent to a decoherent description*, Revista Mexicana de Física **46** (2001).

[Davison]: S. G. Davison y K.W. Sulston, *Green-Function Theory of Chemisorption*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.

[ADLP06]: G. A. Alvarez, E. P. Danieli, P. R. Levstein y H. M. Pastawski, *Environmentally induced Quantum Dynamical Phase Transition in the spin swapping operation*, J. Chem. Phys. **124** (2006)

[FP06]: R. F. y H. Pastawski, *Non-Markovian decay beyond the Fermi Golden Rule: Survival collapse of the polarization in spin chains*, Chem. Phys. Lett. **420** (2006).

[DBP08]: A.I D. Dente, R. A. Bustos-Marín y H. M. Pastawski, *Dynamical regimes of a quantum SWAP gate beyond the Fermi golden rule*, Phys. Rev. A **78** (2008).

[And54]: P.W. Anderson, *A Mathematical Model for the Narrowing of Espectral Lines by Exchange or Motion*, J. of the Phys. soc. of Jap. **9** (1954).

[NNCCC08]: L. M. B. Napolitano, Ot. R. Nascimento, S. Cabaleiro, J. Castro y R. Calvo, *Isotropic and anisotropic spin-spin interactions and a quantum phase transition in a dinuclear Cu(II) compound*, Phys. Rev. B **77** (2008).

[P07]: H. M. Pastawski, *Revisiting the Fermi Golden Rule: Quantum dynamical phase transition as a paradigm shift*, Physica B: Physics of Condensed Matter **398** (2007).

[Sachdev]: S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions*, Cambridge University press 1999.

[Ashcroft]: N. W. Ashcroft, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers 1976.

[SBS]: E. Santos, S. Bartenschlager y W. Schmickler, *Electron transfer to heteronuclear diatomic molecules*, J. Electrochem. (en prensa)

[LPD89]: P R Levstein, H M Pastawski y J L D'Amato, *Tuning the through-bond interaction in a two-centre problem*, J. Phys.: Condens. Matter 2 (1990).

[BCP10]: R. A. Bustos-Marín, E. A. Coronado y H. M. Pastawski, *Buffering plasmons in nanoparticle waveguides at the virtual-localized transition*, Phys. Rev. B 8 (2010).