

Efectos topológicos y transferencia de carga en reacciones catalíticas fuera del equilibrio

por

Amparo Figueroa

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación como parte de los requerimientos para la obtención del grado de

Licenciada en Física

de la

Universidad Nacional de Córdoba



Marzo 2024

©FAMAF – UNC 2024

Directores: Dr. Hernán L. Calvo y Dr. Matías Berdakin



Efectos topológicos y transferencia de carga en reacciones catalíticas fuera del equilibrio © 2024 por Amparo Figueroa, se distribuye bajo una licencia Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International.

Agradecimientos

Quiero comenzar agradeciendo a Hernán y a Matías. Gracias por acompañarme en cada etapa del camino, por tomarse el tiempo de ayudarme y por compartir conmigo su manera de ver las cosas.

Agradezco a la Universidad Nacional de Córdoba, por brindarme una educación pública de excelente calidad que me llena de orgullo. También a todos mis profesores, por transmitirme el amor por la física que me impulsa a seguir aprendiendo.

A los amigos hermosos que conocí en esta facu: Zoe, Luca, Dioni, Turri y Jua, gracias por alegrarme cada mañana y por cada aventura compartida. No hay nadie que me haga reír tanto como ustedes y que me haga tan bien al corazón. También quiero agradecer a todos los demás amigos que completaron mis días con buenos momentos y que harán que recuerde con cariño mi tiempo en la facu.

Marti, Cata, Emi, Luli, Magui, Agus y Ana son mis compañeras de toda la vida y mi tesoro. Gracias por estar siempre presentes, ya sea para animarme o para celebrar conmigo cada logro.

A mi hermano Ger, mi mejor amigo y confidente, gracias por inspirarme constantemente. Espero algún día ser tan brillante como vos.

Agradezco especialmente a mi mamá y a mi papá. Si hoy soy feliz, es gracias a ustedes y a la forma en que me enseñaron a apreciar cada pequeño momento de la vida. Me enseñaron sobre esfuerzo y pasión pero que al final del día, nada es tan serio. Su amor y sabiduría me van a acompañar siempre, los quiero mucho.

Por último, agradezco a mis bolsitas de agua caliente (gatos) Marco Polo, El Porritas, Darwin, Pascal, Delta y La Gata Madre.

Resumen

En los últimos años, el área de física de la materia condensada y la ciencia de materiales vienen experimentando una revolución conceptual debido al surgimiento de nuevos materiales con propiedades electrónicas sin precedentes. Un ejemplo de estos materiales son los aislantes topológicos, que en su interior se comportan como aislantes, pero en su superficie permiten una conducción eléctrica robusta ante imperfecciones del material. Dicha "protección topológica" se debe a propiedades internas de la función de onda electrónica del material, y es lo que motiva su uso en una amplia gama de aplicaciones. Entre ellas, el empleo de aislantes topológicos como catalizadores resultaría en una marcada mejoría en las tasas de reacción en comparación a otros catalizadores convencionales, si bien los mecanismos participantes aún se encuentran en discusión. Por otro lado, la gran mayoría de los trabajos considera el proceso catalítico en condiciones termodinámicas de equilibrio, dejando de lado su estudio bajo condiciones fuera del equilibrio debido, por ejemplo, a la aplicación de campos electromagnéticos. Este trabajo intenta brindar información acerca del rol de los estados topológicos en procesos de transferencia de carga aplicados a la disociación de moléculas diatómicas sencillas como O_2 y H_2 . Para ello, se utilizaron modelos atomísticos simplificados en combinación con funciones de Green de no-equilibrio, que permiten describir diferentes mecanismos de disociación inducidos por corriente en sustratos metálicos, semiconductores y topológicos.

Índice general

1. Introducción	9
2. Adsorción de una molécula diatómica en la aproximación de enlace fuerte	13
2.1. Modelado del sistema molecular	13
2.1.1. Moléculas diatómicas	13
2.1.2. Teoría de los orbitales frontera	17
2.2. Modelo general del sustrato	19
2.2.1. Teoría de bandas de sólidos	19
2.3. Acople y Hamiltoniano	23
2.4. Dispositivo de transporte	26
2.5. Marco teórico	27
2.5.1. Formalismo de funciones de Green	27
2.5.2. Esquema de transporte y Hamiltoniano efectivo	30
2.6. Cantidades de interés	33
2.6.1. Densidad de estados	33
2.6.2. Transmitancia	34
2.6.3. Densidad electrónica	36
3. Modelos unidimensionales	41
3.1. Interacción del dímero con una cadena metálica	41
3.2. Interacción del dímero con una cadena no-metálica	46
3.2.1. Modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH)	46
3.2.2. Resultados y discusión	48
4. Grafeno y el modelo de Haldane	53
4.1. Esquema Tight-Binding	53
4.2. Nanocintas de grafeno	56
4.2.1. Borde Zigzag	57
4.2.2. Borde Armchair	58
4.3. Modelo de Haldane	59
4.4. Topología	60
4.5. Interacción del dímero con nanocintas de grafeno y de Haldane	61
5. Conclusiones	69

A. Métodos recursivos para el cálculo de la función de Green	73
B. Topología en el modelo SSH	77
Bibliografía	79

Capítulo 1

Introducción

La catálisis química, entendida como el estudio del cambio de la velocidad de una reacción usando una sustancia que no es consumida por esta [1], es un área de investigación ya consolidada que se remonta a los primeros trabajos del físico y químico Svante A. Arrhenius, cuya contribución al entendimiento de los procesos de electrocatálisis le valieron el premio Nobel de Química en 1903. Más allá de su interés fundamental, en estos ciento veinte años, el estudio de la catálisis química se ha impulsado por el impacto que tiene en el desarrollo de productos industriales de gran valor agregado. El ejemplo paradigmático es el ciclo de Haber-Bosch que permite fijar nitrógeno en forma de sales de amonio para la síntesis de fertilizantes [2].

En las últimas décadas, la creciente crisis energética y el ritmo de contaminación del medio ambiente han vuelto al estudio de diferentes formas de catálisis un área de investigación central para la obtención de energías limpias y remediación ambiental [3]. En este contexto, es sabido que metales como el Platino y el Paladio pueden utilizarse como sustratos eficientes para electrocatalizar reacciones de gran importancia, como por ejemplo la reacción de evolución de hidrógeno (HER) necesaria para la producción de H_2 . Sin embargo, la escasez y alto costo de estos materiales limita su uso en aplicaciones industriales, por lo que una búsqueda de materiales abundantes y de bajo costo para dichas aplicaciones resulta fundamental [4].

El descubrimiento del grafeno no solo revolucionó la física de la materia condensada, sino también el de la química superficial. Tan solo en algunos años luego de su síntesis se reportó el uso de grafeno para la electrocatálisis de una gran cantidad de reacciones de interés como HER, la oxidación de hidrógeno (HOR), reacciones de reducción de oxígeno (ORR), la evolución de oxígeno (OER) y la reducción de dióxido de carbono (de gran importancia para la remediación atmosférica) [4]. Reacciones que hasta entonces solo se lograban catalizar con metales de alto costo. Además, se encontró que existe una gran cantidad de modificaciones estructurales, ya sea dopado con metales o dopado con no-metales que mejoran la eficiencia del grafeno como catalizador [5].¹ Y esto fue solo el comienzo. La técnica de exfoliación que dio origen al aislamiento del grafeno posibilitó también la síntesis de una familia de materiales 2D que incluyen mono y multi capas de dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), óxidos metálicos, hidróxidos dobles en capas (LDHs), nitruro de boro hexagonal (h-BN), nitruros de grafito (g- C_3N_4), carburos y nitruros metálicos (MXenes) y compuestos monoelementales co-

¹Son tantas las posibilidades que hace algunos años se publicó una perspectiva del tema titulada “Will any crap we put into graphene increase its electrocatalytic effect?” [5]

mo el fosforeno. Todos ellos han sido estudiados como electrocatalizadores, fotocatalizadores, o catalizadores térmicos [4, 6]. A esta gran diversidad, se le suma la posibilidad de generar heteroestructuras de van der Waals de diferentes composiciones, lo que brinda la posibilidades de sintonizar las propiedades electrónicas del compuesto resultante, que también se han probado como catalizadores [7]. Las ventajas de los materiales 2D comparados con sus contrapartes 3D para la catálisis se puede asignar a tres aspectos fundamentales: (1) los materiales 2D tiene una relación superficie/volumen máxima exponiendo una alta densidad de sitios activos para la catálisis, (2) alta conducción térmica y (3) propiedades electrónicas sintonizables [8].

El impulso que el descubrimiento del grafeno le dio a la búsqueda y síntesis de nuevos materiales no termina allí. Veinte años antes de su hallazgo, Duncan Haldane propuso la existencia de los aislantes topológicos (ATs) mediante un modelo Hamiltoniano similar al de grafeno, pero con una interacción compleja entre los átomos de carbono a segundos vecinos [9]. En dicho trabajo se propone que los ATs poseen estados de borde que son análogos a los estados de Landau en el efecto Hall cuántico entero, en cuanto a su resiliencia frente a perturbaciones y su carácter quirral (es decir, con una dirección de propagación selectiva), pero se forman de manera nativa en el material, sin la necesidad de aplicar campos magnéticos externos. Poco tiempo después del hallazgo de grafeno, Charles Kane y Eugene Mele [10], revisitando el trabajo de Haldane, proponen que la fase topológica descrita por este último debería ser observable en grafeno, siendo que la interacción a segundos vecinos no es más que el acoplamiento espín-órbita (SOC), y propusieron el término efecto Hall cuántico de espín (QSH). Sin embargo, la interacción SOC en grafeno prístino resultó ser muy chica para la observación del efecto, por lo que una plataforma diferente fue necesaria para su realización experimental. La primera realización experimental del efecto QSH se observó en pozos cuánticos de HgTe/CdTe [11] y materiales 3D como Bi_{0.9}Sb_{0.1} [12]. Tiempo después se encontró el QSH en materiales 2D con mayor SOC como el 1T'-WTe₂ [13]. Ya sean 2D o 3D, los ATs se distinguen por una propiedad especial: poseen una brecha de energía (gap) en su interior y, al mismo tiempo, alojan estados quirales o helicoidales que se propagan con una robustez sin precedentes en la periferia de la muestra [14]. Posteriormente se incorporaron al campo de investigación de los materiales topológicos los Semimetales Topológicos (STs) [15], que aparecen en la frontera entre los aislantes triviales y topológicos. Su estructura de bandas presenta puntos (o líneas cerradas) de degeneración en la energía de Fermi, para valores particulares del momento cristalino. Estos materiales también exhiben estados de superficie robustos que conectan los puntos de degeneración. La protección topológica de los estados de frontera en ATs y STs ante efectos de retrodispersión o localización debido a impurezas en el material es lo que los vuelve prometedores en diversas aplicaciones [16], si bien al mismo tiempo su control puede resultar desafiante.

La robustez de los estados topológicos en ATs y STs ha llamado la atención en la comunidad de catálisis, pues estos materiales podrían dar una solución al problema del *envenenamiento* del sustrato (dopado que ocurre en la superficie utilizada para catalizar reacciones al adsorberse subproductos de estas) además de proveer un reservorio robusto de electrones para la catálisis. Trabajos recientes muestran que ATs basados en TMDs poseen mejor actividad fotocatalítica que sus contrapartes no topológicas para reacciones modelo como la HER [17].

Por otro lado, se ha demostrado que los metales de transición NbP, TaP, NbAs, y TaAs (que son semimetales topológicos de Weyl), también actúan como excelentes catalizadores en reacciones HER [18] y, desde entonces, muchos otros STs han probado alto rendimiento [19].

Desde el punto de vista de la teoría, existe una variedad de estudios que apuntan a comprender y predecir la capacidad catalítica de diferentes materiales para una gran diversidad de reacciones químicas [20]. En las últimas décadas, la mayor parte del trabajo realizado se basa en el uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [21] y una variedad de técnicas *ab initio*. Si bien no es la intención de estos párrafos analizar las virtudes y desventajas del uso de DFT para el estudio de la catálisis química, sí podemos mencionar que estos trabajos consideran, por lo general, condiciones termodinámicas de equilibrio o bien se restringen al cálculo de barreras de activación, dejando de lado el hecho experimental de que las reacciones pueden ocurrir fuera del equilibrio (y muchas veces fuera del régimen de respuesta lineal) debido a la aplicación de campos electromagnéticos.

Estos procesos catalíticos fuera del equilibrio debieran contemplar sistemas efectivos que permitan incluir, por ejemplo, reservorios macroscópicos que den cuenta del desbalance ocupacional necesario para establecer una corriente de carga. Estas simulaciones implican un alto costo computacional, por lo que se suele optar por la utilización de modelos atomísticos menos detallados. Un ejemplo de relevancia actual es el trabajo del grupo de George Schatz [22], donde se utiliza un Hamiltoniano parametrizado para estudiar la fotodisociación de H_2 sobre nanopartículas de Au. Otro ejemplo es el estudio de la disociación molecular como una transición de fase dinámica, asociada a la formación de estados localizados, producto de la hibridización de la molécula con el sustrato [23, 24]. En cuanto a la disociación molecular inducida por corriente [25], otros enfoques se basan en el formalismo de la ecuación maestra, aunque típicamente ignoran la estructura detallada del sustrato [26].

Este trabajo tiene como objetivo brindar una descripción cualitativa del proceso de disociación de moléculas simples en condiciones de no-equilibrio. Particularmente, se estudiarán diferentes mecanismos de disociación a partir de esquemas de transporte donde el catalizador se encuentra conectado a reservorios macroscópicos de electrones, por lo que una corriente de carga puede circular a través del sistema. Para ello, consideraremos modelos atomísticos simples basados en la aproximación *tight-binding* en combinación con la técnica de funciones de Green de no-equilibrio (NEGF), para dar cuenta de las ocupaciones estacionarias de los estados enlazante y antienlazante de la molécula diatómica.

Debemos remarcar que nuestro enfoque no intenta dar una descripción precisa del sistema compuesto, como lo harían técnicas de resolución a partir de primeros principios, ya que los procesos específicos de adsorción y disociación molecular dependen fuertemente de las características particulares de la molécula utilizada y su combinación con el sustrato, junto con mecanismos de interacción electrón-electrón y de intercambio magnético, que estaremos despreciando. Esta simplificación, sin embargo, nos permite amplificar el alcance del proceso catalítico a una gran variedad de escenarios, ya sean debidos a la acción de fuentes de no-equilibrio (como voltajes o gradientes de temperatura entre los contactos) o bien a partir de las propiedades electrónicas del sustrato. En este sentido, el modelo de resolución propuesto nos permite introducir sustratos basados en materiales topológicos, como por ejemplo el modelo

de Haldane, y estudiar el rol de los estados quirales en la estabilidad de la molécula. De favorecer la reacción, intuimos que esta se mantendría estable incluso en muestras desordenadas. Para ello, destacamos que la cantidad requerida de átomos de carbono para lograr el carácter topológico del material no es menor, de modo que cálculos DFT incluso en equilibrio podrían ser extremadamente costosos. A su vez, el modelo a utilizar ofrece una libertad que otros enfoques (más elaborados) carecen, en cuanto a la posibilidad de modificar fácilmente parámetros que describen la molécula, como su posición, orientación, distancia entre sus átomos, etc., e incluso introducir nuevos parámetros, de ser necesario. Esto nos permitirá, entonces, explorar la disociación molecular en escenarios donde otras técnicas no aplican, o bien se limitan a casos muy puntuales. En una etapa posterior, si quisiéramos dar una respuesta cuantitativa de los fenómenos ocurrientes, es posible ajustar los parámetros del modelo (a partir de resultados DFT, por ejemplo) y seguir utilizando el formalismo NEGF para describir la reacción catalítica fuera de equilibrio.

Nuestro estudio es progresivo en cuanto a la complejidad del sustrato. Para ilustrar el alcance del modelo, comenzaremos con una cadena unidimensional metálica, donde analizaremos las características básicas que pueden aparecer en el análisis de la estabilidad molecular, como por ejemplo simetrías específicas del sistema compuesto, que dan reglas de selección para la ocupación de los estados moleculares. Posteriormente, utilizaremos el modelo de Su-Schrieffer-Heeger [27] para dar cuenta de un material con un gap en su estructura electrónica, y discutiremos sus posibles aplicaciones en el proceso de disociación. Finalmente, investigaremos el rol de la topología en la reacción química a partir del modelo de Haldane aplicado a nanocintas y contrastaremos estos resultados con el caso de grafeno convencional.

Capítulo 2

Adsorción de una molécula diatómica en la aproximación de enlace fuerte

En este capítulo se introducen los modelos que serán utilizados para representar los sistemas abordados en este trabajo, así como las herramientas teóricas pertinentes para su análisis. En particular, se modelará el comportamiento de una molécula diatómica en interacción con un sustrato, conectado a dos terminales para conformar un catalizador fuera de equilibrio, y se discutirá el formalismo de Funciones de Green de no-equilibrio. Trataremos aquí al sistema compuesto de manera general, y en los próximos capítulos consideraremos sistemas específicos de relevancia actual.

2.1. Modelado del sistema molecular

Las moléculas son estructuras elementales conformadas por dos o más núcleos atómicos y sus electrones asociados, que se mantienen unidas en forma estable por diversas fuerzas, como lo pueden ser las interacciones covalentes o iónicas, que son manifestaciones del enlace químico. Estas fuerzas tienen su origen a partir de la mecánica cuántica debido, por ejemplo, a efectos como el tunelamiento electrónico o la interacción de intercambio, que pueden influir en la estabilidad de las configuraciones electrónicas.

2.1.1. Moléculas diatómicas

Consideremos el caso de dos átomos A y B con orbitales de valencia s que conforman la molécula diatómica AB. Un ejemplo de este tipo de estructura, también conocida como dímero molecular, podría ser la molécula de hidrógeno H_2 , donde interactúan orbitales de valencia $1s$. Para obtener la estructura electrónica del dímero se debe resolver la correspondiente ecuación de Schrödinger estacionaria, con un potencial de interacción V_{AB} :

$$-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2\psi_{AB}(\mathbf{r}) + V_{AB}(\mathbf{r})\psi_{AB}(\mathbf{r}) = \epsilon\psi_{AB}(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

donde m_e es la masa electrónica. El método de enlace fuerte o *tight-binding* (modelo TB) consiste en resolver esta ecuación diferencial proponiendo como solución una combinación lineal de orbitales atómicos [28]. Esta aproximación es particularmente útil cuando los electrones

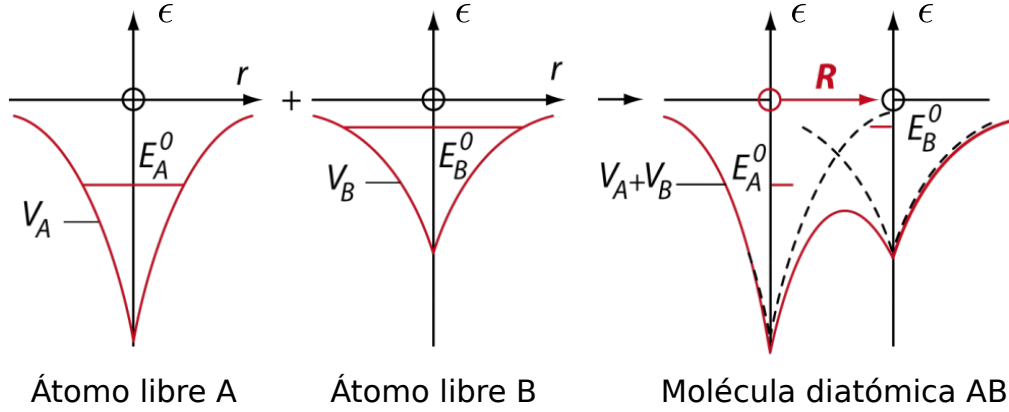


Figura 2.1: Ejemplo de potencial efectivo para la molécula diatómica a partir de los potenciales asociados a cada átomo libre. Figura adaptada de [28].

están fuertemente localizados en sus respectivos átomos, como en el caso de enlaces covalentes fuertes. Si tomamos un sistema de coordenadas centrado en el átomo A, esta solución sería de la forma:

$$\psi_{AB}(\mathbf{r}) = c_A \phi_A(\mathbf{r}) + c_B \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (2.2)$$

donde $\mathbf{R} = \mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A$ es la diferencia entre las posiciones de los núcleos, como se ve en la figura 2.1, y cada orbital atómico satisface la ecuación de Schrödinger correspondiente a la interacción de un electrón con un solo átomo, es decir

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 \phi_i + V_i(\mathbf{r}) \phi_i = E_i^0 \phi_i, \quad i = \{A, B\}. \quad (2.3)$$

En esta ecuación, E_A^0 y E_B^0 son los niveles energías del átomo libre. Los coeficientes c_A y c_B se pueden obtener multiplicando (2.1) por ψ_{AB}^* e integrando sobre todo el espacio, de forma que

$$\int d\mathbf{r} \psi_{AB}^*(\mathbf{r}) [H(\mathbf{r}) - \epsilon] \psi_{AB}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.4)$$

donde H representa el Hamiltoniano del dímero AB que, en la representación posición, toma la forma:

$$H(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + V_{AB}. \quad (2.5)$$

Sustituyendo la ecuación (2.2) en (2.4), obtenemos la ecuación secular de *tight-binding* para los coeficientes

$$\begin{pmatrix} E_A - \epsilon & \gamma_{AB} - \epsilon S \\ \gamma_{BA} - \epsilon S & E_B - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0, \quad (2.6)$$

donde los elementos de matriz E_A y E_B representan las energías de sitio, definidas como

$$E_i = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r})H(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

y los elementos intersticiales γ_{AB} , principales responsables del enlace molecular, están dados por

$$\gamma_{AB} = \int d\mathbf{r} \phi_A^*(\mathbf{r})H(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

de modo que $\gamma_{BA} = \gamma_{AB}^*$. En el modelo ortogonal de TB, la integral de solapamiento

$$S = \int d\mathbf{r} \phi_A^*(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

se asume que tiene un valor $S = 0$. En la teoría de orbitales moleculares, la ecuación (2.6) se la conoce como ecuación de Hückel si $S = 0$ y ecuación de Hückel extendida si $S \neq 0$. Para nuestro caso, tomaremos de ahora en adelante $S = 0$, ya que consideramos una base ortonormal para los sitios que conforman tanto la molécula como el sustrato. Resolvemos entonces la ecuación secular de TB definiendo la energía promedio $\bar{E} = (E_A + E_B)/2$ y la diferencia de energía $\Delta = E_B - E_A$, y obtenemos que las autoenergías vienen dadas por

$$E^\pm = \bar{E} \mp \sqrt{|\gamma_{AB}|^2 + (\Delta/2)^2}. \quad (2.10)$$

Como se ilustra en la figura 2.2, los autovectores determinan un estado enlazante (E^+) y otro antienlazante (E^-). Los estados enlazantes se caracterizan por una mayor densidad de probabilidad de encontrar al electrón entre los núcleos de los átomos, lo que conduce a una energía más baja y una mayor estabilidad de la molécula. Se observa en el esquema de energías que la energía de los átomos por separado es mayor que la energía total cuando los electrones se encuentran en un orbital molecular, por lo que al sistema le favorece permanecer en el estado molecular. Por otro lado, los estados antienlazantes tienen una menor densidad de probabilidad entre los núcleos y, por lo tanto, una energía más alta. En particular, el estado antienlazante tiene un nodo adicional respecto al enlazante, por lo que tiene mayor energía en analogía con el problema de autovalores de Sturm-Liouville. Puesto que la función de onda es continua, la densidad de probabilidad electrónica también será continua. Regiones donde hay nodos resultan, claramente, en menores densidades; esto significa que la partícula tiene “menor espacio para moverse” alrededor de cada núcleo atómico. Si la partícula está más confinada en el espacio, disminuye entonces su incerteza en la posición, por lo que aumenta su incerteza en el momento lineal, causando así un incremento en la energía.

Una característica del enlace heteronuclear es que, en general, las energías de los orbitales de un átomo no coinciden con las del segundo átomo, por lo que el grado en que los orbitales moleculares se desplazan con respecto a la energía de los orbitales atómicos es menor que en especies homonucleares. Esto se puede interpretar como que en las moléculas homonucleares, los orbitales del mismo tipo “resuenan” entre sí y, por lo tanto, se acoplan fuertemente, mientras que la resonancia es imperfecta en especies heteronucleares y el acoplamiento es más débil [29].

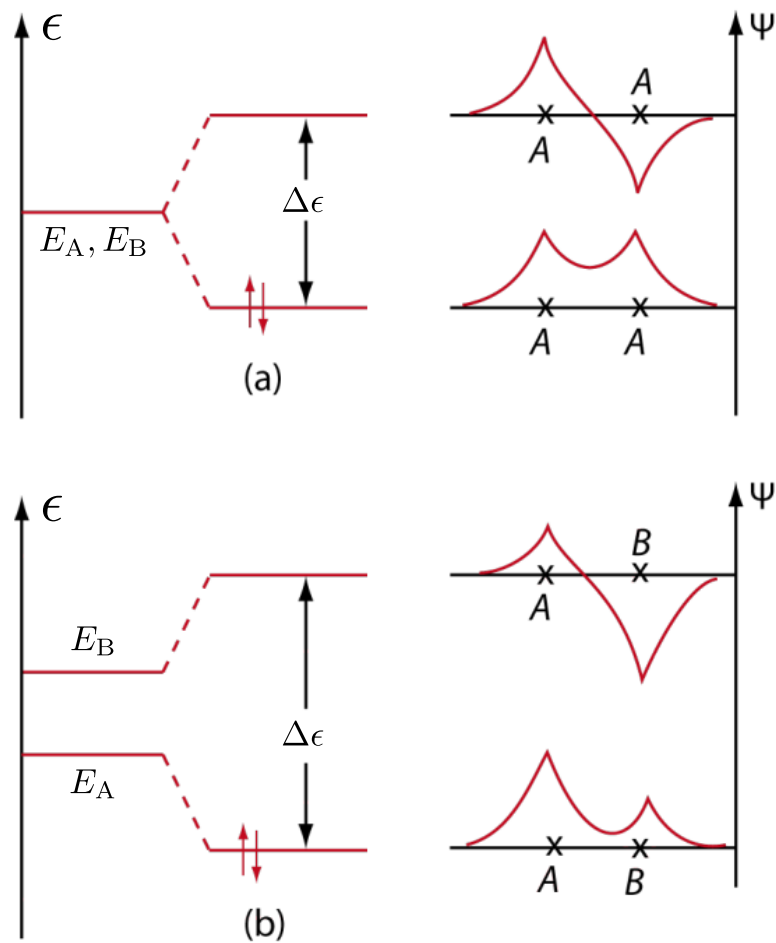


Figura 2.2: Estados enlazante y antienlazante para una molécula (a) homonuclear y (b) heteronuclear. A izquierda se tienen las energías y a derecha las respectivas funciones de onda. Figura adaptada de [28].

Para los fines de este trabajo, supondremos como punto de partida que la molécula es homonuclear, por lo que los autoestados sin perturbar corresponden a un enlace simétrico y otro antisimétrico. Sin embargo, mencionamos el comportamiento heteronuclear ya que, al acoplar dicha molécula a un sustrato adsorbente, el compuesto puede perder simetría. En este caso, se establece una diferencia entre las energías efectivas de los sitios de la molécula que, como veremos, se traduce en un comportamiento efectivamente heteronuclear.

Introduciendo la notación de Dirac es posible representar los estados asociados a los orbitales A y B como $|A\rangle$ y $|B\rangle$, respectivamente, de modo que $\phi_i(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | i \rangle$, con $i = \{A, B\}$. De esta forma, podemos escribir los estados enlazante $|+\rangle$ y antienlazante $|-\rangle$ homogéneos y normalizados como

$$|+\rangle = \frac{|A\rangle + |B\rangle}{\sqrt{2}} \quad \text{y} \quad |-\rangle = \frac{|A\rangle - |B\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (2.11)$$

A medida que los núcleos se acercan, el término de salto $|\gamma_{AB}|$ aumenta, dando como resultado un gráfico de niveles de energía en función de la distancia internuclear, como se muestra en la figura 2.3(a). Sin embargo, esta imagen no es del todo realista, ya que sugiere que dos átomos deberían unirse a una distancia cero entre sus núcleos. La razón del problema es que nuestras suposiciones y aproximaciones pierden validez a medida que los núcleos se

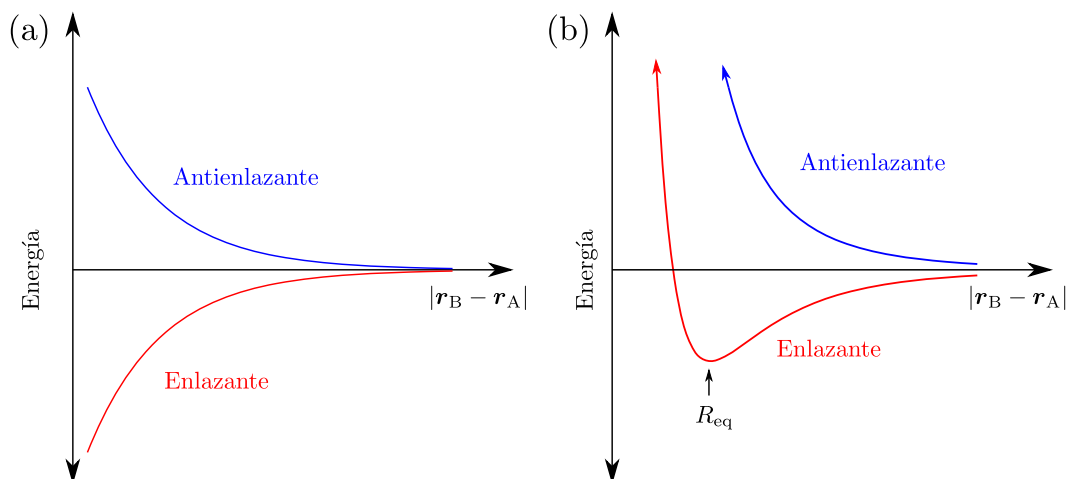


Figura 2.3: Energías asociadas a los estados enlazante (rojo) y antienlazante (azul) en función de la distancia internuclear. En (a) se muestra la solución simplificada (2.10), mientras que en (b) se da cuenta de la repulsión coulombiana para pequeñas distancias.

acercan (por ejemplo, los orbitales dejan de ser ortogonales, ya no se cancela exactamente la energía coulombiana entre los núcleos, etc.). Un diagrama de niveles de energía más realista para los estados enlazante y antienlazante se muestra en la figura 2.3(b). En este caso, la energía diverge a medida que los núcleos se acercan, debido a su repulsión coulombiana. Además, hay una energía mínima del sistema cuando los núcleos están a alguna distancia no nula entre sí (R_{eq} en la figura). Esta distancia representa la separación de equilibrio de los núcleos que conforman la molécula resultante. Sin embargo, a temperatura finita, la distancia fluctuará alrededor de este mínimo (puede pensarse en una partícula en un pozo de potencial cuya posición fluctúa alrededor de R_{eq}). Dado que el pozo de potencial es más pronunciado en un lado que en el otro, a temperatura finita, la partícula en este pozo podrá fluctuar a distancias mayores un poco más de lo que puede fluctuar a distancias más pequeñas. Como resultado, la distancia promedio del enlace aumentará a temperatura finita.

2.1.2. Teoría de los orbitales frontera

En la interacción de moléculas adsorbidas en superficies, es crucial analizar el papel de los orbitales moleculares más bajos no ocupados (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) y más altos ocupados (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*).

El orbital HOMO de una molécula adsorbida es de particular interés, ya que es el último orbital doblemente ocupado por pares de espín opuesto y, por lo tanto, el más susceptible a la interacción con la superficie. La energía y la distribución espacial del HOMO pueden influir significativamente en la forma en que la molécula interactúa con la superficie. En procesos de adsorción química, el orbital HOMO puede solaparse con estados electrónicos de la superficie, facilitando la transferencia de carga. Esta transferencia de carga puede modificar las propiedades electrónicas de la superficie y, a su vez, alterar la reactividad química de la molécula adsorbida [30]. En contraste, el LUMO, al ser el orbital más bajo no ocupado, es el principal receptor de electrones en procesos redox o en la captura de electrones desde la superficie. La energía relativa del LUMO respecto a los estados electrónicos de la superficie

puede determinar la facilidad con la que se produce la transferencia de electrones. La interacción del sustrato con una molécula adsorbida puede resultar en efectos catalíticos, es decir, en la desestabilización de un enlace que puede conducir a la disociación de la molécula. Este proceso se debe a la modificación de las poblaciones del HOMO y/o del LUMO, la cual se puede entender combinando el modelo de tight-binding de la molécula diatómica descrito en la sección anterior (donde el HOMO es un orbital enlazante y el LUMO es antienlazante) con la regla del orden de enlace [31]. Esta regla, proveniente de la teoría de orbitales moleculares, explica la estabilidad de una molécula en función de un coeficiente llamado el “orden de enlace” (OE), calculado como la semidiferencia entre el número de electrones que ocupan orbitales enlazantes y el número de electrones en orbitales antienlazantes. De esta forma, la estabilidad de un sistema químico aumenta al aumentar su orden de enlace. Por lo tanto, para el caso de la molécula diatómica, una interacción que tienda a aumentar la población del LUMO o disminuir la población del HOMO resultará en una disminución del OE, facilitando su disociación. Vale la pena destacar que, en la teoría moderna, la interpretación del OE surge naturalmente al considerar la energía electrónica de la molécula, que puede obtenerse a partir de sus ocupaciones, definidas en la matriz densidad $\hat{\rho}$.

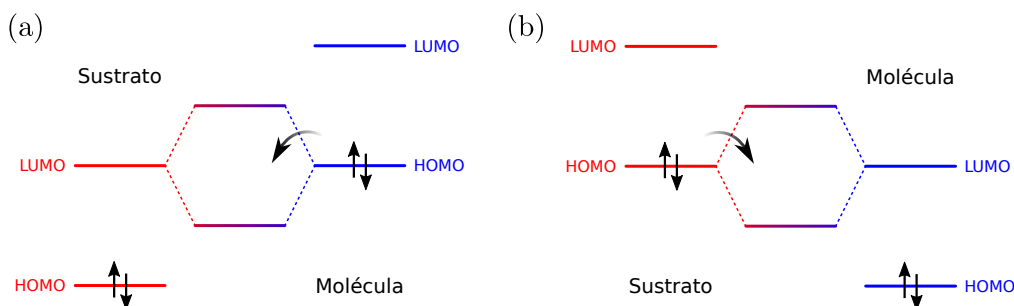


Figura 2.4: Esquemas de hibridación entre los niveles de la molécula y el sustrato, cuyos estados continuos por encima y por debajo de la energía de Fermi están representados por 2 niveles discretos.

En una situación donde el nivel LUMO del sustrato, que en realidad representa un conjunto de niveles justo por encima de la energía de Fermi, se encuentra en el mismo rango de energía que el HOMO (enlazante) de la molécula, la interacción entre ambos sistemas induce una hibridación de niveles que da lugar a un nivel energético inferior a ambos, como se muestra en la figura 2.4(a). Como resultado, los electrones en el HOMO bajan a este nuevo nivel, disminuyendo la población del estado enlazante y, por ende, la estabilidad de la molécula. Por otro lado, cuando el HOMO del sustrato coincide energéticamente con el LUMO (antienlazante) de la molécula, es decir, cuando el borde de una banda ocupada del sustrato interactúa con el orbital antienlazante, la hibridación resultante crea un nivel de energía en el sistema conjunto menor al HOMO (figura 2.4(b)). El flujo de electrones que migran a este nivel incrementa la población del LUMO, desestabilizando la molécula. Este mecanismo de interacción HOMO-LUMO es el típicamente utilizado para diseñar catalizadores a partir de metales de transición como el platino. Sin embargo, notamos que es el aumento de la población del LUMO lo que desestabiliza la molécula, efecto que se puede lograr también mediante la aplicación de un voltaje bias como veremos más adelante. En el análisis detallado

de la interacción molécula-superficie, es esencial considerar cómo los cambios en la estructura electrónica de la molécula, debidos a la adsorción, afectan las energías y las distribuciones de los orbitales HOMO y LUMO. Métodos de cálculo teórico, como la teoría del funcional de la densidad (DFT), se utilizan comúnmente para predecir estas alteraciones y dar información sobre la naturaleza de la interacción. Estos cálculos pueden mostrar, por ejemplo, cambios en la densidad electrónica de la molécula y posibles reorganizaciones de los orbitales que podrían influir en la reactividad química o en las propiedades electrónicas de la interfaz.

2.2. Modelo general del sustrato

En esta sección vamos a describir en términos generales el modelo para el sustrato o catalizador. Un común denominador para estos modelos es que consisten en arreglos atómicos dispuestos en forma periódica que se extienden espacialmente, conformando así un sistema abierto. Para este tipo de sistema, la estructura electrónica puede considerarse como una extensión de la teoría de orbitales moleculares a un conjunto infinito de átomos. En este sentido, hay ciertas características comunes de los sólidos, como la formación de bandas continuas de niveles de energía en lugar de niveles discretos, y el papel de la simetría de traslación a lo largo de la red cristalina [29].

2.2.1. Teoría de bandas de sólidos

Al desarrollar un modelo TB de una red cristalina, suponemos que los electrones se encuentran aproximadamente ligados a los átomos de la red, por lo que en las cercanías de cada sitio i de la red periódica el Hamiltoniano total H puede ser estimado por los Hamiltonianos atómicos H_i y un término ΔU , donde están contenidas las correcciones necesarias para representar la periodicidad del potencial del cristal [32], de forma que el Hamiltoniano cristalino de una partícula es

$$H = \sum_i H_i + \Delta U. \quad (2.12)$$

Al igual que para la molécula diatómica, se propone como solución una combinación lineal de funciones de onda atómicas $\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\mathbf{r})$, con ϕ_i la autofunción de H_i , de energía E_i . Como en nuestros modelos TB asumimos que cada átomo/sitio de red contribuye con un solo orbital atómico, cada átomo puede caracterizarse mediante una energía de sitio E_i e integrales t_{ij} (*hoppings*) que describen la amplitud de salto entre sitios i y j . Estas funciones de onda decaen rápidamente lejos del punto de red $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ y, por lo tanto, la integral de solapamiento entre funciones de onda ubicadas en sitios atómicos separados en el cristal es pequeña. También asumimos que los orbitales atómicos tienen solapamiento directo nulo entre diferentes sitios de la red.

Puesto que un cristal es un arreglo de átomos dispuestos periódicamente en d dimensiones, se puede definir una sección del cristal, llamada celda unidad, que contiene la cantidad mínima de átomos suficientes para construir la red mediante la aplicación de traslaciones discretas con los vectores de red $\mathbf{R} = \sum n_l \mathbf{a}_l$, con $l = 1, \dots, d$. En esta definición, \mathbf{a}_l son los vectores

primitivos que generan la red directa y n_l números enteros. Podemos entonces tomar una base en la notación de Dirac de la forma $|\mathbf{R}, j\rangle$, que refiera a la celda unidad \mathbf{R} y al sitio atómico j dentro de la misma.

La base del cuasimomento lineal $|\mathbf{k}, j\rangle$, es descrita por el vector de onda $\mathbf{k} = \sum k_l \mathbf{b}_l$, donde k_l es la componente del vector a lo largo de la dirección dada por el vector primitivo de la red recíproca \mathbf{b}_l , definido a partir de la condición $\mathbf{a}_l \cdot \mathbf{b}_m = 2\pi\delta_{l,m}$. El teorema de Bloch aprovecha la simetría de traslación de la red para deducir que cuando un vector de base $|\mathbf{k}, j\rangle$ es trasladado en un vector de la red de Bravais \mathbf{R} , este cambia como:

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} |\mathbf{k}, j\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{k}, j\rangle, \quad (2.13)$$

donde \hat{T} es el operador traslación. Consecuentemente, se puede expandir un vector de la base de la red recíproca como

$$|\mathbf{k}, j\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}, j\rangle. \quad (2.14)$$

Por lo tanto, un autovector del Hamiltoniano $|\psi(\mathbf{k})\rangle$ se puede expresar como una combinación lineal de orbitales atómicos de toda la red según

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_j c_j(\mathbf{k}) |\mathbf{k}, j\rangle = \sum_{\mathbf{R}, j} c_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}, j\rangle. \quad (2.15)$$

Observamos que la forma exponencial compleja de la soluciones (2.14) indica que las mismas permanecen invariantes ante un desplazamiento $\delta\mathbf{k}$ en \mathbf{k} tal que $\delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$, con $n \in \mathbb{Z}$, por lo que el vector de onda toma valores en un rango finito llamado “primera zona de Brioullin”. La cantidad de valores posibles \mathbf{k} viene dada por el número de traslaciones en el cristal. Para un sistema abierto, es posible considerar inicialmente el caso N finito y luego tomar el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$, obteniendo un continuo de estados. También advertimos que los autoestados se extienden por toda la red periódica. Uno podría pensar que como los orbitales atómicos $|\mathbf{R}, j\rangle$ están localizados en el espacio, al agregar un parámetro de salto pequeño se tendrían autoestados que solo se dispersen en unos pocos sitios. Sin embargo, resulta que interacciones locales arbitrariamente pequeñas resultan en autoestados completamente delocalizados.

Habiendo utilizado el teorema de Bloch, el problema de autovalores de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (2.16)$$

puede ser reemplazado por un conjunto de ecuaciones homogéneas en los coeficientes c_j :

$$\sum_{\mathbf{R}', j'} \left[e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \langle \mathbf{R}, j | \hat{H} | \mathbf{R}', j' \rangle - \epsilon_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \delta_{j, j'} \right] c_j(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.17)$$

Debido a la simetría de traslación, podemos tomar el vector $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ como referencia y considerar los elementos de matriz $\langle \mathbf{0}, j | \hat{H} | \mathbf{R}, j' \rangle$ no nulos a partir de este sitio de la red de Bravais.

Esto nos permite, entonces, definir al Hamiltoniano de Bloch de la siguiente manera

$$\hat{H}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{0} | \hat{H} | \mathbf{R} \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (2.18)$$

y resolver el problema de autovalores para este Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{\mathbf{k}} |c(\mathbf{k})\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}} |c(\mathbf{k})\rangle, \quad (2.19)$$

donde $|c(\mathbf{k})\rangle$ es un ket con componentes $c_j(\mathbf{k})$. De esta forma, la relación de dispersión $\epsilon_{\mathbf{k}}$ se puede obtener simplemente diagonalizando el Hamiltoniano de Bloch (2.18), cuya dimensión viene dada por la cantidad de sitios que conforman la celda unidad.

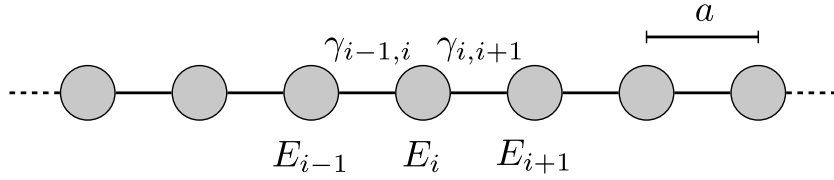


Figura 2.5: Modelo TB para la cadena lineal con parámetro de red a . La red presenta simetría de traslación, por ejemplo, si se toman todas las energías de sitio E_i y hoppings $\gamma_{i,i+1}$ iguales a lo largo del sistema infinito.

Para ilustrar de manera más concreta la descripción de un sólido con el modelo TB, tomamos como ejemplo una red unidimensional y homogénea de átomos como se muestra en la figura 2.5, esto es, un arreglo de átomos dispuestos a lo largo de una línea y separados por una distancia a . En este caso, cuando el electrón se sitúa en el n -ésimo átomo, denotamos su estado cuántico con el vector $|an\hat{x}, 1\rangle \equiv |n\rangle$.

La corrección ΔU en el Hamiltoniano para incluir la posibilidad que el electrón *tunelee* o *salte* de un sitio a otro, es un término de la forma $|m\rangle\langle n|$, que lleva al electrón del sitio n al sitio m . Para considerar la localidad en el tunelamiento de los electrones y el decaimiento de las funciones de ondas atómicas, solo incluimos saltos a primeros vecinos. Con esto, el Hamiltoniano resulta de la forma:

$$\hat{H} = E_0 \sum_n |n\rangle\langle n| + \gamma \sum_n (|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|), \quad (2.20)$$

donde el parámetro de salto o *hopping* γ determina la amplitud de probabilidad de que una partícula salte a un sitio vecino. Para imponer invarianza traslacional en la red, se puede considerar dos tipos de condiciones de contorno: periódicas, donde el sitio $N+1$ se corresponde con el primer sitio de la cadena, es decir $|N+1\rangle \equiv |1\rangle$; o de sistema abierto, donde el índice de sitios recorre todo el intervalo de enteros. En lo que sigue, consideraremos condiciones de contorno abiertas, ya que luego supondremos que el sustrato está conectado a reservorios macroscópicos de electrones. De acuerdo al análisis anterior en (2.18), como solo se tiene un átomo por celda unidad, la dimensión del Hamiltoniano de Bloch es simplemente uno, y este

toma la forma

$$H_k = E_0 + \gamma e^{+ika} + \gamma e^{-ika}, \quad (2.21)$$

debido a que los únicos elementos no nulos del Hamiltoniano son de la forma $\langle n | \hat{H} | m \rangle$, con $m = \{n - 1, n, n + 1\}$. En este caso unidimensional (sin base), entonces, la relación se obtiene directamente como

$$\epsilon_k = E_0 + 2\gamma \cos(ka). \quad (2.22)$$

El espectro de energía resultante $\epsilon_k \in [E_0 - 2|\gamma|, E_0 + 2|\gamma|]$ se muestra en la figura 2.6. Típicamente, los elementos de salto son negativos si los orbitales de cada sitio son del tipo s , debido a la simetría esférica, es decir $\gamma_s < 0$. Si, en cambio, los orbitales son del tipo p , se tendrá que $\gamma_p > 0$. La principal diferencia que surge de este cambio de signo es que el mínimo de la energía pasa de estar en $k = 0$ a estar en $k = \pi/a$. En este sentido, las bandas de orbitales que hemos construido se llaman banda s ó banda p , mientras que la diferencia entre el valor máximo y el mínimo en cada banda se llama ancho de banda.

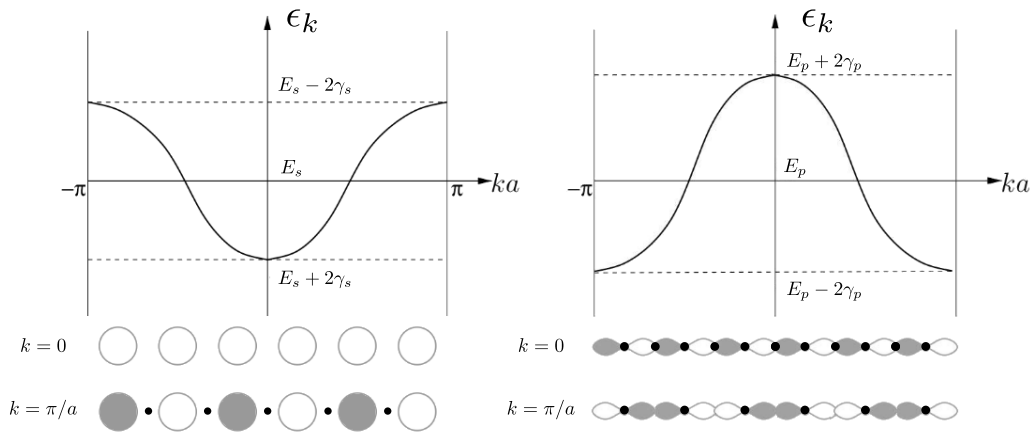


Figura 2.6: Relación de dispersión para una red unidimensional homogénea infinita con orbitales de (izq.) tipo s o (der.) tipo p . Las ilustraciones en la parte inferior de cada gráfico muestran la combinación de orbitales atómicos para los valores de k correspondientes al máximo o mínimo de energía permitida, además de los nodos en la respectiva función de onda, marcados con puntos negros. Figura adaptada de [33].

Observamos en la figura 2.6 y por la expresión (2.15) que para el orbital s la energía más baja corresponde a una combinación lineal completamente ligante de orbitales atómicos, y la energía más alta corresponde a un orbital molecular que tiene un nodo entre cada par de átomos vecinos (ver puntos negros en los esquemas inferiores). Lo opuesto ocurre para un sólido de orbitales p . Así vemos que el k cuenta los nodos: a mayor valor absoluto de k (dentro de la primera zona de Brillouin), más nodos hay en la función de onda. Los orbitales moleculares de energía intermedia tienen $k - 1$ nodos distribuidos a lo largo de la cadena de átomos [34].

La cantidad de sitios que conforman la base dentro de la celda unidad determina la cantidad de bandas de energías del material. En un sólido típico, la separación de energía de los orbitales s y p de los átomos libres será bastante grande y, por lo tanto, las dos bandas no se superpondrán. La estructura orbital del sólido consistirá, entonces, en dos (o más) bandas

separadas por una brecha energética (gap), una región prohibida de energía en donde no hay estados electrónicos. Debido a su espín $1/2$, si cada átomo proporciona un electrón, la banda s estará llena a la mitad. Entonces, la banda se conoce como banda de conducción porque los electrones en los orbitales llenos más altos pueden viajar a través del sólido en respuesta a la aplicación de campos eléctricos. Si en cambio, cada átomo proporciona dos electrones, entonces la banda s estará llena y se llama banda de valencia. Los electrones en el borde la banda están separados por una brecha de energía sustancial de la banda p , y por lo tanto no son móviles.

Un conductor metálico es un material que tiene bandas de conducción incompletas. Su conductividad eléctrica disminuye a medida que aumenta la temperatura debido al aumento de la dispersión de los electrones móviles por las vibraciones de la red [32].

Un semiconductor es un sólido que tiene una banda de valencia completa separada por una pequeña brecha energética de la banda de conducción vacía. La conductividad de estos materiales proviene de la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, y el número de electrones promovidos aumenta con la temperatura.

Si la brecha de banda es grande en comparación con $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann, de modo que la conductividad es muy baja, entonces el material se denomina aislante. La manipulación artificial de las propiedades de las bandas de conducción y valencia mediante la inserción de dopantes es la base de la industria de semiconductores [35].

2.3. Acople y Hamiltoniano

Vamos a considerar que el sustrato o catalizador consiste en una sola capa de átomos químicamente idénticos, dispuestos de forma tal de representar la estructura del material deseado. A su vez, la molécula diatómica homogénea se coloca sobre el sustrato con el eje de ligadura paralelo al plano de material, como se muestra en la figura 2.7. Al adsorbato se le da la capacidad de rotar sobre este plano.

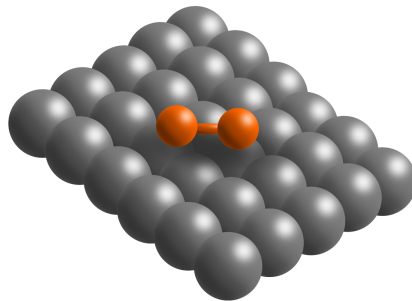


Figura 2.7: Ilustración de una molécula diatómica homogénea sobre un sustrato de un átomo de espesor, donde el eje de ligadura de la molécula es paralelo al plano del sustrato.

Los fenómenos de adsorción pueden ser clasificados según la diferencia ΔE entre la energía de ligadura adsorbato-sustrato y la energía de la molécula desacoplada: si $\Delta E \lesssim 0.5$ eV, el adsorbato está ligado con el sustrato a través de fuerzas de van der Waals (debidas a interacciones dipolo-dipolo) y se dice que el adsorbato está fisisorbido. Si $\Delta E \gtrsim 0.5$ eV, el

adsorbato está quimisorbido, ya que el enlace es de tipo químico, es decir involucra compartir o transferir electrones (enlace covalente o iónico) [36].

Tomamos que la interacción de los átomos de la molécula con el sustrato disminuye exponencialmente con la distancia, con un factor b que da cuenta de la intensidad del decaimiento. Se considera una forma exponencial para dar cuenta de un enlace covalente, causado por efecto túnel, donde el decaimiento de la probabilidad en el pasaje del electrón a través de una barrera de potencial es típicamente caracterizado con una constante de penetración. Para una red discreta, describimos la interacción del átomo $m = \{1, 2\}$ de la molécula, situado en \mathbf{R}_m , con el sitio de la red en \mathbf{r}_n , de la siguiente forma:

$$\gamma(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_m) = \gamma_x \exp \left[-b \left(\frac{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_m|}{a} - 1 \right) \right], \quad (2.23)$$

donde la intensidad del acople γ_x y la intensidad del decaimiento b son parámetros que dependen del sistema que se quiera modelar. En nuestros modelos, tomamos la distancia a como el parámetro de red del sustrato. La posición de los sitios de la molécula \mathbf{R}_m puede describirse según

$$\mathbf{R}_m = \mathbf{R}_0 + R [\cos(\theta + \phi_m) \hat{\mathbf{x}} + \sin(\theta + \phi_m) \hat{\mathbf{y}}], \quad (2.24)$$

donde R es el radio molecular, medido desde el centro de la molécula en \mathbf{R}_0 , y θ es el ángulo definido entre el eje de la molécula y la dirección de transporte (típicamente dispuesta a lo largo del eje x), como se muestra en la figura 2.8. A lo largo de este trabajo tomaremos el caso más simétrico donde $\phi_1 = 0$ y $\phi_2 = \pi$.

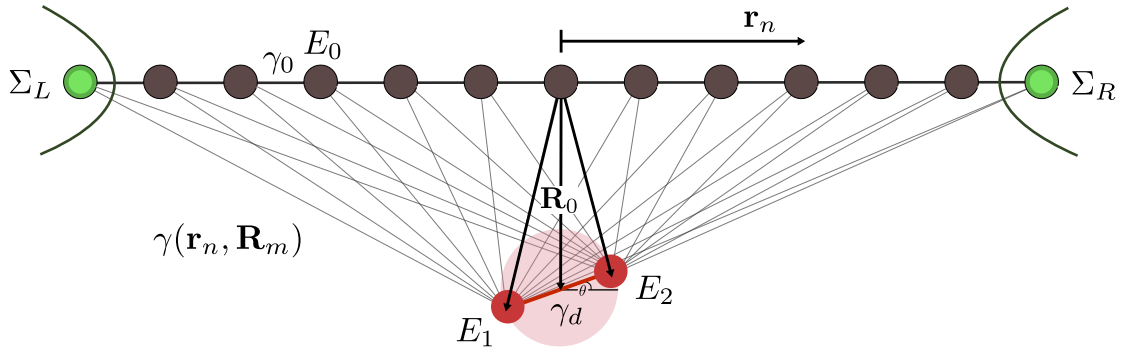


Figura 2.8: Diagrama de la interacción entre los sitios de una cadena homogénea con cada átomo del dímero. \mathbf{R}_0 es el vector que une el centro de la cadena con el centro de la molécula, que puede rotar un ángulo θ sobre el plano. En los extremos de la cadena se encuentran reservorios de electrones $\Sigma_{L,R}$, que serán explicados en la siguiente sección, con las que la molécula no interactúa.

Asimismo, tomamos que la interacción entre los átomos de la molécula también es descrita por una exponencial decreciente para modelar un enlace covalente, cuya intensidad depende del diámetro molecular $2R$ y de una constante de proporcionalidad α :

$$\gamma_d(R) = \alpha \gamma_0 \exp \left[-b \left(\frac{2R}{a} - 1 \right) \right], \quad (2.25)$$

donde α modula la intensidad del acople. Dentro de este modelo TB simple, consideraremos que la molécula, inicialmente aislada, tiene entonces dos orbitales moleculares: uno donante de enlace y otro aceptor antienlazante. La ubicación de estos niveles con respecto a la energía de Fermi del sustrato es lo que determina su ocupación, que será objeto de estudio en los capítulos siguientes.

Teniendo estos factores en consideración, el Hamiltoniano del sistema puede entonces resumirse como

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{red}} + \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (2.26)$$

donde el Hamiltoniano \hat{H}_{red} representa al sustrato infinito, que detallaremos más adelante. \hat{H}_{mol} es el Hamiltoniano de la molécula diatómica, dado por

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \sum_{m=\{1,2\}} E_m |\mathbf{R}_m\rangle\langle\mathbf{R}_m| - \gamma_d (|\mathbf{R}_1\rangle\langle\mathbf{R}_2| + |\mathbf{R}_2\rangle\langle\mathbf{R}_1|), \quad (2.27)$$

mientras que el Hamiltoniano de acople entre ambos subsistemas toma la forma

$$\hat{H}_{\text{int}} = - \sum_{m=\{1,2\}} \sum_n \gamma(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_m) (|\mathbf{r}_n\rangle\langle\mathbf{R}_m| + |\mathbf{R}_m\rangle\langle\mathbf{r}_n|). \quad (2.28)$$

Es claro que las interacciones adsorbato-sustrato modifican el potencial, y consecuentemente los niveles atómicos efectivos de estos átomos. Idealmente, estos potenciales y la carga en cada átomo deberían calcularse de manera autoconsistente (mediante técnicas *ab-initio*). Si hubiera un potencial, por ejemplo generado por carga eléctrica, se podrían modificar las energías de sitio. En este trabajo nos limitaremos a estudiar los estados enlazante y antienlazante propios del adsorbato. También se asume, por simplicidad, que la molécula adicional y el sustrato no son magnéticos, por lo que no incluimos al espín como grado de libertad dentro del Hamiltoniano.

En este trabajo, comenzaremos el análisis del sistema sustrato-dímero mediante modelos unidimensionales, puesto que permiten inferir características del comportamiento de los sustratos bidimensionales con menores requerimientos computacionales y sin la complejidad propia de un sistema con más grados de libertad. En la figura 2.9 se muestra cómo un conjunto de cadenas acopladas pueden resultar en corrientes quirales en una red 2D.

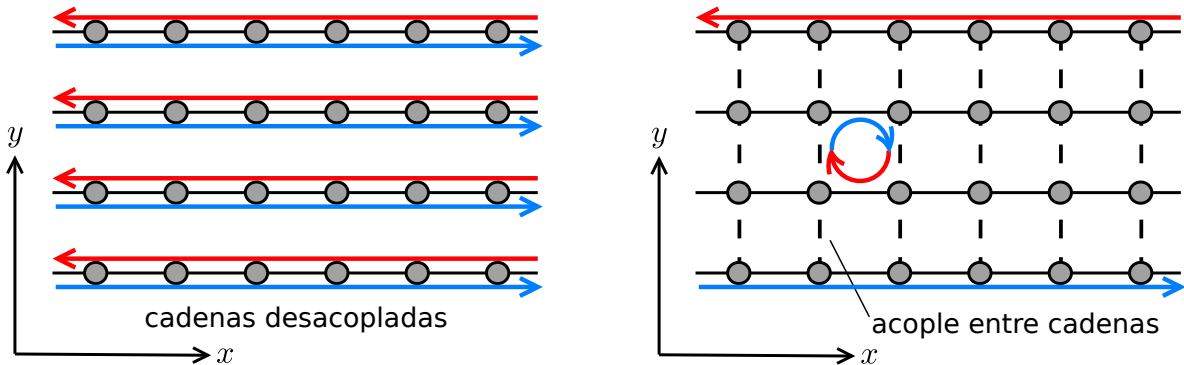


Figura 2.9: Cadenas acopladas permiten describir de manera efectiva un sustrato bidimensional.

2.4. Dispositivo de transporte

Para modelar un catalizador fuera de equilibrio, se puede establecer una diferencia de potencial entre los contactos. Los contactos serán continuaciones infinitas del sustrato, brindando así dos reservorios de electrones que actuarán como fuente y sumidero.

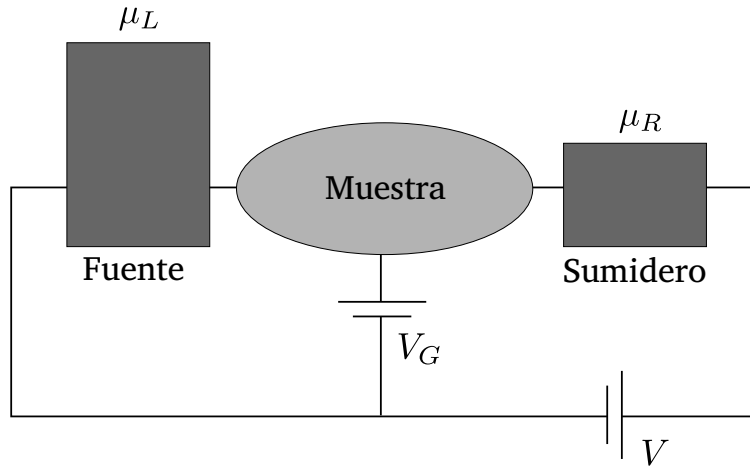


Figura 2.10: Esquema de un dispositivo de transporte típico.

La corriente fluye cuando un dispositivo externo, como una batería, mantiene los dos contactos a diferentes potenciales electroquímicos μ_L y μ_R , llevando la región central (C) a un estado de no-equilibrio [37]. Para entender la operación de un dispositivo de transporte como el mostrado en la figura 2.10, dibujamos primero un diagrama de niveles de energía en equilibrio asumiendo que no hay un voltaje aplicado entre los terminales. Como se mencionó previamente, los electrones en un semiconductor ocupan conjuntos de niveles de energía que forman bandas, como se muestra en la figura 2.11. Si los contactos están acoplados a la región central, entonces los electrones fluirán dentro y fuera del dispositivo llevándolos a todos en equilibrio con un potencial químico común, μ_0 . En este estado de equilibrio, el promedio en el tiempo del número de electrones en cualquier nivel de energía está dado por la función de Fermi:

$$f_0(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \mu_0)/k_B T}}, \quad (2.29)$$

cuyo valor indica en qué medida está ocupado un estado a energía ϵ . Los niveles de energía muy debajo de μ_0 están siempre llenos, de modo que $f_0 = 1$, mientras que los niveles de energía muy encima de μ_0 están siempre vacíos con $f_0 = 0$. En un rango del ancho de unos pocos $k_B T$ alrededor de μ_0 , estos niveles se encuentran a veces vacíos y otras veces llenos, de modo que el número promedio de electrones puede oscilar entre 0 y 1.

Al encender la batería con un voltaje V , se modifican las ocupaciones de los niveles de energía en los contactos, manteniendo a estos en equilibrio, de modo que $eV = \mu_L - \mu_R$. Como cada contacto se encuentra en equilibrio, podemos definir una función de ocupación para cada uno de ellos: $f_\alpha(\epsilon) = [1 + \exp[(\epsilon - \mu_\alpha)/k_B T]]^{-1}$, con $\alpha = \{L, R\}$. Cada contacto intenta llevar la región central a un equilibrio consigo mismo. La fuente inyecta electrones, esperando establecer un equilibrio, pero el sumidero los saca para alcanzar el equilibrio en su entorno, de modo que el equilibrio nunca se alcanza. La región C se ve entonces forzada a

actuar entre dos reservorios con puntos de equilibrio diferentes y esto lo deja en un estado de no-equilibrio *estacionario*, donde fluye una corriente electrónica que se mantiene constante a lo largo del tiempo.

Por otro lado, podemos considerar un voltaje de compuerta V_g que modifique los niveles de energía en la región central. Como los niveles de energía en los contactos no cambian, el potencial químico μ_0 (que debe ser el mismo en todas partes) tampoco se altera. Como resultado, los niveles de energía de la región central se mueven con respecto a μ_0 (ver figura 2.11), lo cual puede también interpretarse como un corrimiento de μ_0 respecto de los niveles de energía en la región central.

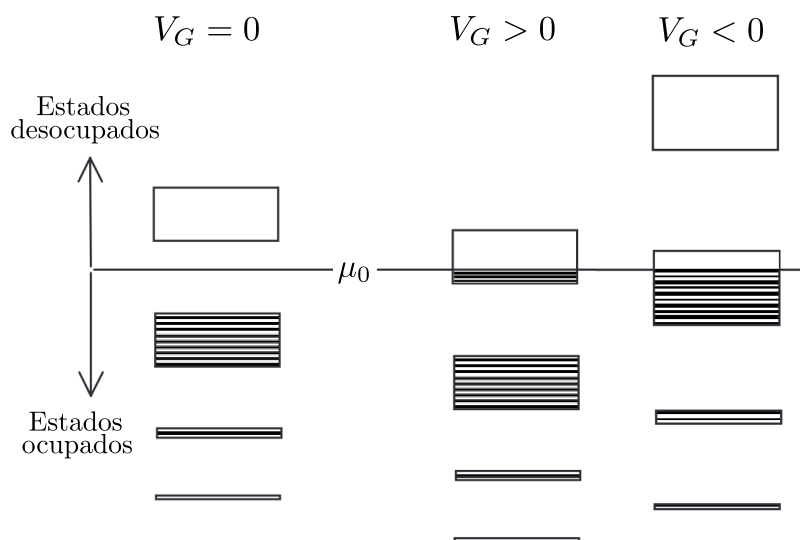


Figura 2.11: Diagrama de los niveles de energía de la muestra, antes de encender el voltaje V . Se modifican los niveles aplicando un voltaje de compuerta V_G . Figura adaptada de [37].

2.5. Marco teórico

Luego de describir al sistema completo mediante un modelo TB, se requiere de un marco matemático con el que se puedan calcular diversas propiedades físicas. Una valiosa herramienta para este propósito son las funciones de Green de no-equilibrio (NEGF) que, en nuestra aproximación de electrones no-interactuantes, tienen la ventaja de poder calcularse fácilmente en comparación con la solución directa de la ecuación de Schrödinger. En particular, existen métodos recursivos muy eficientes para obtener las funciones de Green, que se mencionan en el apéndice A.

2.5.1. Formalismo de funciones de Green

Podemos tomar como punto de partida la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, que describe la evolución del estado del sistema según:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (2.30)$$

con la condición inicial $|\psi(t = t_0)\rangle = |\psi_0\rangle$. Definiendo al operador evolución temporal como

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi_0\rangle, \quad (2.31)$$

notamos que este es unitario, ya que debe asegurar la conservación de la probabilidad $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi_0|\psi_0\rangle$, y satisface

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0). \quad (2.32)$$

A lo largo del trabajo, consideramos que el Hamiltoniano es independiente del tiempo, de modo que el operador evolución temporal (o propagador) es una función de la diferencia de tiempo $t - t_0$, $U(t, t_0) = U(t - t_0)$. Formalmente, podemos escribir para el operador de evolución la siguiente forma:

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) \right]. \quad (2.33)$$

A su vez, se define a la función de Green *retardada* como la respuesta causal ante una excitación puntual dada por una función delta de Dirac, tal que satisface la ecuación inhomogénea

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) \hat{G}^r(t, t_0) = \delta(t - t_0) \hat{I}, \quad (2.34)$$

para tiempos posteriores a t_0 [38]. La forma general de este operador, entonces, puede determinarse a partir del propagador temporal según

$$\hat{G}^r(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t - t_0) \hat{U}(t, t_0), \quad (2.35)$$

con $\Theta(t)$ la función escalón de Heaviside. Tomando los autoestados (estacionarios) del sistema, podemos expresar a este operador de la siguiente forma:

$$\hat{G}^r(t) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_{\alpha} e^{-iE_{\alpha}t/\hbar} |\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha}|, \quad (2.36)$$

donde E_{α} representa al autovalor del Hamiltoniano asociado a $|\psi_{\alpha}\rangle$ y hemos definido el origen temporal como $t_0 = 0$ por simplicidad. El siguiente paso consiste en realizar una transformada de Fourier para pasar del dominio temporal al dominio de energía. Usando la representación integral de la función de Heaviside, dada como

$$\Theta(t) = i \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi} \frac{e^{-i\epsilon t/\hbar}}{\epsilon + i\eta}, \quad (2.37)$$

obtenemos para la función de Green la siguiente expresión general

$$\hat{G}^r(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \frac{|\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha}|}{\epsilon + i\eta - E_{\alpha}}. \quad (2.38)$$

Esta última expresión es particularmente útil puesto que es una representación de la función de Green en el dominio de energía en función de los autovalores y autovectores del Hamiltoniano.

En este sentido, se puede observar que los autovalores de \hat{H} corresponden a los polos de $\hat{G}^r(\epsilon)$ en el eje real.

Tomando una base para la representación matricial de estos operadores, la ventaja de pasar al dominio de energía radica en que la ecuación diferencial (2.34) ahora consiste en una ecuación matricial. Típicamente, tomaremos como base los estados asociados a los sitios que componen el sistema, de modo que para la función de Green retardada se tiene

$$\mathbf{G}^r(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} [(\epsilon + i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1}, \quad (2.39)$$

donde los elementos de matriz vienen dados por $G_{ij}^r(\epsilon) = \langle i | \hat{G}^r(\epsilon) | j \rangle$ y representan la función de onda estacionaria en el sitio i , que resulta de una onda plana saliente a energía ϵ e inyectada en el sitio j . Por otro lado, si se cambia el signo que antecede la variable η , se trataría de una onda plana entrante. En este caso, se obtiene la función de Green *avanzada*, que obedece la ecuación:

$$\mathbf{G}^a(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} [(\epsilon - i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1}. \quad (2.40)$$

En el dominio temporal, esta función se corresponde con la respuesta anticausal, ante una excitación local en el espacio y tiempo. Nosotros estamos interesados en la respuesta causal que da la función de Green retardada. De las ecuaciones (2.39) y (2.40) es claro que la función de Green avanzada es el conjugado hermítico de la retardada, es decir $\mathbf{G}^a = [\mathbf{G}^r]^\dagger$. Volviendo a la ecuación (2.38), los elementos de matriz de este operador se pueden escribir como

$$G_{ij}^r(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha,i} \psi_{\alpha,j}^*}{\epsilon + i\eta - E_{\alpha}}, \quad (2.41)$$

donde $\psi_{\alpha,i} = \langle i | \psi_{\alpha} \rangle$ es la i -ésima componente del autovector $|\psi_{\alpha}\rangle$, e indica la amplitud de probabilidad de hallar a la partícula en el sitio i , dado que el sistema se encuentra en el estado $|\psi_{\alpha}\rangle$.

Sistema de dos niveles.— Para ilustrar el cálculo de la función de Green retardada, consideremos el ejemplo elemental de un sistema conformado por dos niveles, de energías E_1 y E_2 , y acoplados mediante un elemento de hopping γ . Dicho sistema puede describirse por el Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_1 & \gamma \\ \gamma & E_2 \end{pmatrix}, \quad (2.42)$$

En este caso, la función de Green retardada adquiere la siguiente forma matricial:

$$\mathbf{G}^r(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{(\tilde{\epsilon} - E_1)(\tilde{\epsilon} - E_2) - \gamma^2} \begin{pmatrix} \tilde{\epsilon} - E_2 & \gamma \\ \gamma & \tilde{\epsilon} - E_1 \end{pmatrix}, \quad (2.43)$$

donde $\tilde{\epsilon} = \epsilon + i\eta$. En este caso, podemos ver que los elementos de matriz de esta función presentan polos cuando

$$(\tilde{\epsilon} - E_1)(\tilde{\epsilon} - E_2) - \gamma^2 = 0, \quad (2.44)$$

Si tomamos el límite $\eta \rightarrow 0^+$, podemos ver que las soluciones a esta ecuación se corresponden

con las autoenergías del sistema, dadas por

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + \gamma^2}, \quad (2.45)$$

Podemos volver un paso atrás y dejar momentáneamente un η fijo, de modo que los polos de la función de Green ahora se extienden al plano complejo. Como resultado de esta *renormalización* de la energía, se tiene un decaimiento de la función de onda a lo largo del tiempo. Para visualizar esto, consideremos (2.43) y tomemos la transformada de Fourier inversa, de manera de volver al dominio temporal. En este caso se obtiene, para $t > 0$, lo siguiente:

$$G_{ij}^r(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} e^{-iE_{\alpha}t/\hbar} e^{-\eta t/\hbar} \psi_{\alpha,i}^* \psi_{\alpha,j}. \quad (2.46)$$

Si bien en este caso de sistema cerrado el decaimiento es producto de una renormalización de la energía mediante un parámetro que aproxima a cero, veremos más adelante que, para sistemas abiertos, esta renormalización se mantiene finita, indicando el escape de la función de onda debido a la condición de contorno. En este sentido, uno puede interpretar a la variable η como el acople a un reservorio macroscópico que permite el escape electrónico. Para formalizar esta idea, en la siguiente sección introducimos el modelo de sistema abierto que incluye los contactos electrónicos, que dan lugar al transporte en la región de adsorción molecular.

2.5.2. Esquema de transporte y Hamiltoniano efectivo

Como se mencionó en la sección 2.4, la figura 2.10 muestra la típica configuración de transporte electrónico [39] y se puede considerar al sistema dividido en tres partes: los contactos derecho (R) e izquierdo (L), que se suponen materiales cristalinos perfectos, y una región central (C) que representa la parte activa del dispositivo mesoscópico. Esta región incluye al sustrato, que modelaremos a través de una cadena SSH o nanocintas de grafeno, junto con la molécula diatómica, y su tamaño estará determinado por el alcance de la interacción entre ambos subsistemas. A su vez, consideraremos que los contactos son una continuación del sustrato donde la interacción con la molécula es despreciable, por lo que no se verán afectados por la molécula. En otras palabras, el sistema está compuesto por dos electrodos semi-infinitos libres de defectos acoplados a una muestra. Suponemos, además, que cada electrodo se encuentra en equilibrio, definido por un potencial electroquímico μ_{α} ($\alpha = \{L, R\}$) y se establece un voltaje $V = (\mu_L - \mu_R)/e$ entre los contactos. Todo el sistema se encuentra a una temperatura T .

El Hamiltoniano del sistema completo se puede escribir formalmente en términos de bloques matriciales según

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{LL} & \mathbf{H}_{LC} & \mathbf{0} \\ \mathbf{H}_{CL} & \mathbf{H}_{CC} & \mathbf{H}_{CR} \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_{RC} & \mathbf{H}_{RR} \end{pmatrix}, \quad (2.47)$$

donde \mathbf{H}_{LL} , \mathbf{H}_{CC} y \mathbf{H}_{RR} representan los Hamiltonianos del contacto izquierdo, del sistema central y del contacto derecho, respectivamente. Los términos fuera de la diagonal describen el acople entre el sistema central y los contactos.

Como veremos más adelante, para obtener información acerca de las propiedades de trans-

porte del sistema, resultará imprescindible calcular las funciones de Green asociadas a la región central. Partiendo entonces de la ecuación (2.39) para la función de Green retardada, tenemos que en este sistema:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_L - \mathbf{H}_{LL} & -\mathbf{H}_{LC} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{H}_{CL} & \epsilon_C - \mathbf{H}_{CC} & -\mathbf{H}_{CR} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{H}_{RC} & \epsilon_R - \mathbf{H}_{RR} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{LL} & \mathbf{G}_{LC} & \mathbf{G}_{LR} \\ \mathbf{G}_{CL} & \mathbf{G}_{CC} & \mathbf{G}_{CR} \\ \mathbf{G}_{RL} & \mathbf{G}_{RC} & \mathbf{G}_{RR} \end{pmatrix} = \mathbf{I}, \quad (2.48)$$

donde $\epsilon_\alpha = (\epsilon + i\eta)\mathbf{I}_\alpha$, con $\alpha = \{L, C, R\}$ y hemos subdividido la función de Green y la matriz identidad de forma equivalente al Hamiltoniano. Omitimos el superíndice r para simplificar la notación. Debido a la dimensión infinita asociada al espacio de Hilbert de los contactos, el cálculo directo de la función de Green, a partir de la inversa del Hamiltoniano, resultaría imposible. Sin embargo, consideremos por un momento (al menos formalmente) esta posibilidad, de modo que podemos escribir la ecuación anterior para algunos bloques relacionados a la región central:

$$\begin{aligned} (\epsilon_L - \mathbf{H}_{LL})\mathbf{G}_{LC} - \mathbf{H}_{LC}\mathbf{G}_{CC} &= \mathbf{0}, \\ -\mathbf{H}_{CL}\mathbf{G}_{LC} + (\epsilon_C - \mathbf{H}_{CC})\mathbf{G}_{CC} - \mathbf{H}_{CR}\mathbf{G}_{RC} &= \mathbf{I}_C, \\ -\mathbf{H}_{RC}\mathbf{G}_{CC} + (\epsilon_R - \mathbf{H}_{RR})\mathbf{G}_{RC} &= \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

De la primera y la tercera ecuación se tiene que:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{LC} &= (\epsilon_L - \mathbf{H}_{LL})^{-1}\mathbf{H}_{LC}\mathbf{G}_{CC}, \\ \mathbf{G}_{RC} &= (\epsilon_R - \mathbf{H}_{RR})^{-1}\mathbf{H}_{RC}\mathbf{G}_{CC}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Si ahora reemplazamos en la segunda ecuación, obtenemos para el bloque diagonal asociado al sistema central:

$$(\epsilon_C - \mathbf{H}_{CC} - \Sigma)\mathbf{G}_{CC} = \mathbf{I}_C, \quad (2.51)$$

donde introducimos la corrección a la autoenergía (o *self-energy*) retardada:

$$\Sigma = \Sigma_L + \Sigma_R = \mathbf{H}_{CL}(\epsilon_L - \mathbf{H}_{LL})^{-1}\mathbf{H}_{LC} + \mathbf{H}_{CR}(\epsilon_R - \mathbf{H}_{RR})^{-1}\mathbf{H}_{RC}, \quad (2.52)$$

que da cuenta de la interacción del sistema central con los contactos. A este proceso de reducir la dimensión del espacio a una región de interés se lo conoce como *decimación* [40]. Con este procedimiento, podemos entonces obtener la función de Green del sistema central a través de la expresión:

$$\mathbf{G}_{CC}(\epsilon) = (\epsilon_C - \mathbf{H}_{CC}^{\text{eff}})^{-1}, \quad (2.53)$$

donde los efectos de los electrodos están incluidos en el Hamiltoniano efectivo $\mathbf{H}_{CC}^{\text{eff}} = \mathbf{H}_{CC} + \Sigma$ a través de la self-energy Σ . Destacamos que la propiedad más importante de la self-energy (2.52) es que solo está determinada por los Hamiltonianos de acople y las funciones de Green de los contactos aislados $\mathbf{G}_{\alpha\alpha}^{(0)} = (\epsilon_\alpha - \mathbf{H}_{\alpha\alpha})^{-1}$, con $\alpha = \{L, R\}$. Esto significa que la self-energy es independiente de la configuración del sistema central y solo describe la influencia de los contactos.

Como mencionamos anteriormente, la dimensión asociada a los contactos es infinita debido a que estamos considerando condiciones de contorno abiertas. Por lo tanto, el cálculo de $\mathbf{G}_{\alpha\alpha}^{(0)}$ no puede realizarse en forma directa. Sin embargo, es posible emplear el procedimiento de decimación en la región del contacto, de forma tal de definir un Hamiltoniano efectivo para cada contacto. En el apéndice A describimos en detalle este procedimiento recursivo, que nos permite calcular las correcciones Σ_{α} necesarias.

Modelo de impureza.— Para ilustrar la reducción dimensional en el cálculo de la función de Green, consideremos el Hamiltoniano de una impureza atómica, de energía E_d , acoplada mediante γ_L y γ_R a dos cadenas semi-infinitas homogéneas que representan los contactos. Caracterizamos estas cadenas con la energía de sitio E_0 y hopping γ_0 . Para este caso, podemos considerar un Hamiltoniano efectivo de dimensión 3 que incluye los extremos de cada cadena y la impureza, es decir

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(\epsilon) = \begin{pmatrix} E_0 + \Sigma(\epsilon) & -\gamma_L & 0 \\ -\gamma_L & E_d & -\gamma_R \\ 0 & -\gamma_R & E_0 + \Sigma(\epsilon) \end{pmatrix}. \quad (2.54)$$

Para calcular la self-energy Σ , notamos que esta función debe obedecer la siguiente propiedad recursiva (ver apéndice A)

$$\Sigma_{n+1} = \frac{\gamma_0^2}{\epsilon + i\eta - E_0 - \Sigma_n}. \quad (2.55)$$

Ahora bien, como el contacto es un sistema infinito, la corrección debiera ser la misma para cada paso de la iteración, de modo que uno puede tomar $\Sigma_n \rightarrow \Sigma$ y pasar a resolver la ecuación para Σ . Esto nos da como solución una función compleja, $\Sigma = \Delta - i\Gamma$, donde su parte real es la siguiente

$$\Delta(\epsilon) = \begin{cases} \frac{\epsilon - E_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{\epsilon - E_0}{2}\right)^2 - \gamma_0^2} & \text{si } \epsilon - E_0 < -2|\gamma_0| \\ \frac{\epsilon - E_0}{2} & \text{si } |\epsilon - E_0| \leq 2|\gamma_0| \\ \frac{\epsilon - E_0}{2} - \sqrt{\left(\frac{\epsilon - E_0}{2}\right)^2 - \gamma_0^2} & \text{si } \epsilon - E_0 > +2|\gamma_0| \end{cases} \quad (2.56)$$

y su parte imaginaria

$$\Gamma(\epsilon) = \sqrt{\gamma_0^2 - \left(\frac{\epsilon - E_0}{2}\right)^2}, \quad (2.57)$$

para $|\epsilon - E_0| \leq 2|\gamma_0|$ y $\Gamma = 0$ para $|\epsilon - E_0| > 2|\gamma_0|$. En particular, la región donde $\Gamma \neq 0$ determina el ancho de banda, donde las excitaciones pueden propagarse libremente dentro de los contactos. La parte real Δ describe un corrimiento en energía del nivel, mientras que la parte imaginaria introduce un ensanchamiento. Es interesante notar que Γ es una cantidad *finita*, y surge como resultado del espectro continuo presente en los contactos. Como discutimos en la ecuación (2.46), la aparición de un término imaginario en la energía de sitio implica un decaimiento debido al escape desde la muestra hacia los contactos. Además, dado que $\Sigma \in \mathbb{C}$, el Hamiltoniano efectivo se vuelve no hermítico, por lo que sus autovalores no son necesariamente

reales.

2.6. Cantidades de interés

En esta sección daremos las expresiones formales para las cantidades relevantes de este trabajo a partir del cálculo de funciones de Green. En particular, analizaremos la densidad de estados, la transmitancia y la densidad electrónica en el sistema compuesto.

2.6.1. Densidad de estados

A partir de la función de Green retardada, es posible determinar la densidad local de estados (LDoS) $N_i(\epsilon)$. La cantidad $N_i(\epsilon)d\epsilon$ cuenta la cantidad de estados entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ para un sitio particular i del sistema. Esta cantidad se calcula a partir de la expresión

$$N_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{ii}^r(\epsilon)]. \quad (2.58)$$

Si consideramos la representación de energía dada en (2.38), obtenemos

$$N_i(\epsilon) = \sum_{\alpha} \delta(\epsilon - E_{\alpha}) |\psi_{\alpha,i}|^2 = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \frac{\eta}{(\epsilon - E_{\alpha})^2 + \eta^2} |\psi_{\alpha,i}|^2. \quad (2.59)$$

Al tomar un η finito, esta función se corresponde con una serie de picos centrados en las autoenergías del sistema, cuyo ancho viene dado por η . La amplitud de cada pico, a su vez, se modula con el factor $|\psi_{\alpha,i}|^2$, que da cuenta del peso del autoestado α en el sitio i . Consideremos el ejemplo de impureza discutido recientemente. La función de Green asociada a la impureza (o sitio central) viene dada como

$$G_{00}^r(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - E_d - \frac{\gamma_L^2 + \gamma_R^2}{\epsilon - E_0 - \Sigma(\epsilon)}}, \quad (2.60)$$

por lo que la densidad de estados en el sitio de la impureza puede obtenerse tomando la parte imaginaria de esta función. Esto se muestra en la figura 2.12 (ver curva roja), donde podemos observar un pico alrededor de E_d (levemente corrido hacia la derecha) cuyo ancho tiene que ver con el factor $(\gamma_L^2 + \gamma_R^2)/\gamma_0$. A su vez, podemos notar que la LDoS decae abruptamente en los bordes de banda dados por las cadenas semi-infinitas, ya que estas no aportan estados para $|\epsilon - E_0| > 2\gamma_0$. Sin embargo, bajo ciertas condiciones de los parámetros, pueden aparecer estados por encima de este umbral de energía. Estos estados se encuentran localizados espacialmente en las proximidades de la impureza, y desacoplados de los estados extendidos provenientes de los contactos.

Por otro lado, la densidad total de estados (DoS) ofrece una perspectiva global del sistema y está dada por la suma de las contribuciones de todos los sitios que lo componen:

$$N(\epsilon) = \sum_i N_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_i \text{Im}[G_{ii}^r(\epsilon)] = -\frac{1}{\pi} \text{Tr} [\text{Im} \mathbf{G}^r(\epsilon)]. \quad (2.61)$$

Mientras que la LDoS refleja los estados electrónicos con peso alrededor de un sitio, la DoS

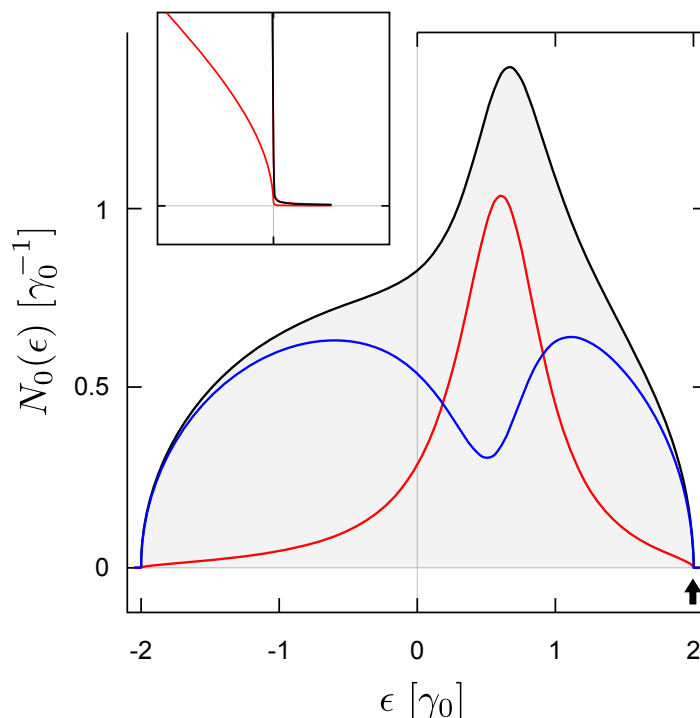


Figura 2.12: Densidad de estados en función de la energía para el sistema completo de una impureza atómica acoplada a dos cadenas semi-infinitas (negro sombreado), y su descomposición en la densidad local de la impureza (rojo) y del complemento (azul). El recuadro interior es un aumento de la DoS en la región indicada por la flecha. Los valores utilizados son: $E_0 = 0$, $E_d = 0.5 \gamma_0$, $\gamma_L = \gamma_R = 0.4 \gamma_0$.

los integra a lo largo de todo el sistema central, brindando información complementaria que podría no estar presente en la densidad local. En la figura 2.12 también mostramos la DoS para el sistema completo (negro sombreado) y el complemento a la impureza (azul). A partir de esta cantidad, podemos extraer información acerca del sistema compuesto, como por ejemplo sus parámetros y su geometría, el ancho de las bandas, la presencia de impurezas, y el acoplamiento entre estas y el resto de la red.

Notamos que al integrar la densidad local de estados en cada sitio sobre toda la energía siempre se obtiene la unidad

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon N_i(\epsilon) = 1. \quad (2.62)$$

Si se tiene un único nivel energético E_d como la impureza y lo acoplamos a un reservorio, la LDoS se ensanchará alrededor del pico de energía en E_d tomando peso en los niveles del reservorio, pero la integral de las intensidades de todos los niveles da el mismo valor que la del nivel original. Lo que el dispositivo pierde de su único nivel debido a la hibridación, lo recupera de los otros niveles, de modo que el nivel ensanchado puede acomodar exactamente el mismo número de electrones que el único nivel de la impureza podría acomodar si no estuviera acoplada al reservorio.

2.6.2. Transmitancia

Las probabilidades de transmisión son fundamentales para determinar la conductancia y la corriente en nanosistemas, según lo describen los modelos de transporte tanto coherente como

decoherente, propuestos por Landauer [41] y Büttiker [42], respectivamente. Para calcular las transmitancias utilizando las funciones de Green, se puede reformular la ecuación de Fisher-Lee, que fue inicialmente derivada empleando el formalismo de matrices de scattering, en términos de los elementos de la matriz de \mathbf{G}^r correspondientes a la interacción entre los contactos, los cuales actúan como reservorios de electrones. La transmitancia del contacto izquierdo (L) al derecho (R) para una cadena unidimensional que representa un canal de transmisión se puede entonces expresar como:

$$T_{R,L}(\epsilon) = \left(\frac{\hbar}{a}\right)^2 v_R v_L G_{R,L}^r(\epsilon) G_{L,R}^a(\epsilon), \quad (2.63)$$

donde v_α representa la velocidad de los electrones provenientes del contacto α , $G_{\alpha,\beta}^{r/a}$ son las funciones de Green asociadas a la interacción entre dichos contactos, donde se encuentran las correcciones Σ_α , y a es el parámetro de red.

D'Amato y Pastawski [43] observaron que, dado que la densidad local de estados para un canal α es inversamente proporcional a la velocidad de grupo $v_\alpha = 2a/N_\alpha h$, las transmitancias pueden expresarse en función de la parte imaginaria Γ_α de la self-energy asociada a cada contacto. Además de la velocidad de escape, debida a la condición de contorno abierta, esto nos permite incluir otros procesos de decaimiento, como la interacción electrón-fonón, decoherencia, etc. [40].

Para sistemas compuestos por más de un canal de transmisión, como el caso de las nanocintas de grafeno, podemos extender la expresión anterior a la siguiente forma matricial:

$$T_{R,L} = 4 \text{Tr} [\mathbf{\Gamma}_R \mathbf{G}_{R,L}^r \mathbf{\Gamma}_L \mathbf{G}_{L,R}^a], \quad (2.64)$$

donde las matrices $\mathbf{\Gamma}_\alpha$ dan cuenta del escape hacia los contactos, y proyectan sobre los subespacios L y R asociados a los bordes del sistema central. Para llevar a cabo esta operación, podemos recordar la ecuación (2.47), donde se calcula un Hamiltoniano efectivo, de dimensión finita, que tiene en cuenta a los subespacios L y R con sus respectivas correcciones Σ_α , de modo que uno puede calcular a las matrices $\mathbf{\Gamma}_\alpha$ según:

$$\mathbf{\Gamma}_\alpha = \frac{1}{2} (\Sigma_\alpha^a - \Sigma_\alpha^r), \quad (2.65)$$

donde Σ_α^a se calcula a través de (2.52) pero tomando $\epsilon_\alpha = (\epsilon - i\eta)\mathbf{I}_\alpha$. A su vez, puede resultar de interés calcular la transmitancia entre contactos no-invasivos, para evaluar la transmisión entre un canal de entrada y otro de salida dispuestos a lo largo de la cinta. Por contacto no invasivo, se entiende una cadena homogénea y semi-infinita acoplada a un sitio de la red y en el límite de banda ancha. Si tomamos como i el sitio que se acopla al canal de entrada, y j al sitio acoplado al canal de salida, entonces se tiene para la transmitancia:

$$T_{j \leftarrow i} \propto |G_{j,i}^r|^2, \quad (2.66)$$

de modo que podemos recorrer diferentes sitios de la red y evaluar la transmisión entre ellos.

2.6.3. Densidad electrónica

La densidad electrónica n_i asociada a la ocupación del sitio i , se obtiene sumando las densidades de probabilidad de cada autoestado ocupado α , es decir:

$$n_i = \sum_{\text{occ } \alpha} |\psi_{\alpha,i}|^2. \quad (2.67)$$

Esto es válido en el límite de bajas temperaturas para sistemas cerrados que tienen un número fijo de electrones que ocupan los niveles de energía más bajos disponibles. Sin embargo, en general, los estados pueden estar parcialmente ocupados y, en este caso, la densidad electrónica de equilibrio puede escribirse como:

$$n_i = \sum_{\alpha} f(E_{\alpha} - \mu_0) |\psi_{\alpha,i}|^2 \quad (2.68)$$

donde $f(\epsilon)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac. Podemos generalizar esta cantidad a través del operador densidad $\hat{\rho}$. Este operador resulta de gran relevancia ya que el valor de expectación de un observable Q , asociado al operador \hat{Q} (el valor promedio que se espera obtener luego de una serie de mediciones) viene dado por

$$\langle \hat{Q} \rangle = \text{Tr}[\hat{Q}\hat{\rho}], \quad (2.69)$$

incluso cuando el sistema se encuentra fuera de equilibrio. Sus elementos de matriz, en la base de autoestados de energía, se definen como:

$$\rho_{\alpha\beta} \equiv \langle \psi_{\alpha} | \hat{\rho} | \psi_{\beta} \rangle = f(E_{\alpha} - \mu_0) \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.70)$$

de modo que podemos tomar, al menos formalmente, al operador densidad en equilibrio como la siguiente función de operadores [37]:

$$\hat{\rho} = f(\hat{H} - \mu_0 \hat{N}), \quad (2.71)$$

donde \hat{N} representa el operador número, que en nuestro caso es igual a la identidad. Mientras que en la representación posición el elemento diagonal ρ_{ii} determina la ocupación electrónica en el sitio i , el elemento no-diagonal ρ_{ij} puede asociarse con la coherencia entre dichos sitios. La traza de $\hat{\rho}$, invariante ante cambio de base, da el número total de electrones.

Por otra parte, la función espectral $\hat{A}(\epsilon)$, relacionada con la densidad de estados, se define a partir de la función de Green como:

$$\hat{A}(\epsilon) = i(\hat{G}^r - \hat{G}^a) = 2\hat{G}^r \hat{\Gamma} \hat{G}^a. \quad (2.72)$$

Si se toman los elementos de matriz de esta función en la base de autoenergías, obtenemos

$$A_{\alpha\beta} = i \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{\epsilon - E_{\alpha} + i\eta} - \frac{1}{\epsilon - E_{\alpha} - i\eta} \right) \delta_{\alpha\beta} = 2\pi \delta(\epsilon - E_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.73)$$

Ahora bien, a los elementos de matriz del operador densidad, dados en la ecuación (2.70),

podemos escribirlos como la siguiente integral

$$\rho_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon - \mu_0) \delta(\epsilon - E_\alpha) \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.74)$$

por lo que podemos relacionar al operador densidad y la función espectral según:

$$\hat{\rho} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi} f(\epsilon - \mu_0) \hat{A}(\epsilon). \quad (2.75)$$

Si bien esta expresión requiere una integración sobre todo el rango de energía, resulta útil ya que nos permite particionar el sistema en subespacios matriciales y restringir el cálculo de las cantidades de interés a bloques de menor dimensión.

Como se mencionó en la sección anterior, el flujo de corriente se debe a la aplicación de un voltaje V entre los contactos, cada uno de ellos en equilibrio a un potencial electroquímico μ_α , tal que en la configuración simétrica se tiene $\mu_L = \mu_0 + eV/2$, y $\mu_R = \mu_0 - eV/2$. Por lo tanto, la ocupación electrónica en cada contacto viene dada por funciones de Fermi distintas, es decir, $f_\alpha(\epsilon) \equiv f(\epsilon - \mu_\alpha)$, con $\alpha = \{L, R\}$.

En este escenario fuera del equilibrio, podemos extender la ecuación (2.75) para cada contacto, notando a partir de (2.72) que la función espectral puede separarse en términos de las contribuciones de cada contacto,

$$\hat{A} = 2 \sum_{\alpha} \hat{G}^r \hat{\Gamma}_{\alpha} \hat{G}^a = \sum_{\alpha} \hat{A}_{\alpha}. \quad (2.76)$$

Hasta ese punto aún se está describiendo el caso de equilibrio, ya que las funciones involucradas en \hat{A} no dan cuenta de los potenciales en cada reservorio. Sin embargo, se puede incluir la condición de no-equilibrio tomando la función de distribución en cada contacto, es decir, $f_0 \rightarrow f_\alpha$, de modo que obtenemos:

$$\hat{\rho} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi} \sum_{\alpha} f_\alpha(\epsilon) \hat{A}_{\alpha}(\epsilon) = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} f_\alpha(\epsilon) \hat{G}^r(\epsilon) \hat{\Gamma}_{\alpha}(\epsilon) \hat{G}^a(\epsilon). \quad (2.77)$$

Puede resultar conveniente, a su vez, separar las contribuciones de equilibrio y no-equilibrio en esta cantidad. Para ello, reescribimos las funciones de distribución según $f_\alpha = f_0 + (f_\alpha - f_0)$, de modo que obtenemos $\hat{\rho} = \hat{\rho}^{\text{eq}} + \hat{\rho}^{\text{ne}}$, donde el término de equilibrio viene dado por (2.75), y la contribución de no-equilibrio toma la forma

$$\hat{\rho}^{\text{ne}} = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} (f_\alpha - f_0) \hat{G}^r \hat{\Gamma}_{\alpha} \hat{G}^a. \quad (2.78)$$

A lo largo de este trabajo, particularmente, evaluaremos estas cantidades para identificar las ocupaciones de los estados enlazante y anti-enlazante y, con ello, estimar situaciones donde la molécula puede disociarse debido a la presencia del sustrato ya sea en equilibrio o bien como producto de la aplicación de un voltaje bias.

Régimen de respuesta lineal.— Este régimen de transporte, caracterizado por (1) un valor pequeño de la diferencia de potencial eV (bias) respecto a la escala de energía típica del

sistema, y (2) en el límite de baja temperatura, la variación del estado del sistema respecto al equilibrio viene determinada únicamente por la ocupación de no-equilibrio alrededor de los niveles de energía cercanos al potencial de equilibrio μ_0 . En este caso, podemos expandir las funciones de Fermi f_α hasta primer orden en términos de $\delta\mu_\alpha = \mu_\alpha - \mu_0$. De este modo, obtenemos

$$\hat{\rho} = \int_{-\infty}^{\mu_0} \frac{d\epsilon}{\pi} \hat{G}^r(\epsilon) \hat{\Gamma}(\epsilon) \hat{G}^a(\epsilon) + \sum_{\alpha} \frac{\delta\mu_\alpha}{\pi} \hat{G}^r(\mu_0) \hat{\Gamma}_\alpha(\mu_0) \hat{G}^a(\mu_0), \quad (2.79)$$

donde el primer término corresponde a la contribución de equilibrio, y el segundo a la de no-equilibrio. La ventaja entonces de este régimen de transporte está en que para la evaluación de la componente de no-equilibrio del operador densidad, y con ello de cualquier observable, solo es necesario conocer las funciones de Green en la energía de Fermi $\epsilon = \mu_0$. Esto típicamente implica una simplificación del costo computacional de cálculo, ya que solo es necesario evaluar las matrices asociadas en un único valor.

Ejemplo: Molécula diatómica.— Para ilustrar el cálculo de las ocupaciones, consideramos una molécula diatómica homogénea, representada por dos sitios, acoplada a dos reservorios de electrones actuando como contactos. La molécula está caracterizada por una intensidad de acople interatómico γ_d y energía de sitio E_d , mientras que los reservorios son supuestos idénticos y descritos por una self-energy en el límite de banda ancha $\Sigma(\epsilon) \approx -i\Gamma$. En esta aproximación, suponemos que el perfil detallado de la densidad de estados de los contactos no es relevante para el transporte. El Hamiltoniano efectivo puede entonces escribirse en la base de sitios como:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} E_d - i\Gamma & -\gamma_d \\ -\gamma_d & E_d - i\Gamma \end{pmatrix}. \quad (2.80)$$

Para analizar la ocupación de los estados enlazante y antienlazante de la molécula, podemos tomar como base los autoestados del Hamiltoniano $|\pm\rangle = (|1\rangle \pm |2\rangle)/\sqrt{2}$, con energías $E_\pm = E_d \mp \gamma_d$. En esta base, la matriz de funciones de Green resulta diagonal, es decir:

$$\mathbf{G}^r(\epsilon) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\epsilon - E_+ + i\Gamma} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\epsilon - E_- + i\Gamma} \end{pmatrix}, \quad (2.81)$$

mientras que las matrices $\mathbf{\Gamma}_\alpha$ asociadas al escape hacia los contactos toman la siguiente forma:

$$\hat{\Gamma}_L = \Gamma |1\rangle\langle 1| \rightarrow \mathbf{\Gamma}_L = \frac{\Gamma}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\Gamma}_R = \Gamma |2\rangle\langle 2| \rightarrow \mathbf{\Gamma}_R = \frac{\Gamma}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.82)$$

La densidad electrónica la podemos calcular entonces con la ecuación (2.77), donde se obtiene, matricialmente, lo siguiente:

$$\boldsymbol{\rho} = \Gamma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi} \begin{pmatrix} G_{++}^r G_{++}^a \sigma_+ & G_{++}^r G_{--}^a \sigma_- \\ G_{--}^r G_{++}^a \sigma_- & G_{--}^r G_{--}^a \sigma_+ \end{pmatrix}, \quad (2.83)$$

donde $\sigma_\pm = f_L \pm f_R$. Por lo tanto, las ocupaciones de los estados enlazante y antienlazante

son, respectivamente:

$$\rho_{\pm} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi} A_{\pm}(\epsilon) \sigma_{\pm}(\epsilon), \quad A_{\pm}(\epsilon) = \frac{\Gamma}{(\epsilon - E_{\pm})^2 + \Gamma^2}. \quad (2.84)$$

Se tiene entonces que la función espectral de cada contacto es una función Lorentziana. Al no depender del contacto, ya que tomamos el mismo acople Γ para los dos, esta función se modula por la suma de las distribuciones. Las funciones A_{\pm} se encuentran centradas, respectivamente, en las energías E_{\pm} de la molécula, y tienen un ancho dado por el acople hacia los reservorios. Dependiendo entonces de la configuración de los parámetros de la molécula, junto con el valor del potencial químico de equilibrio, la temperatura, y el voltaje bias, es posible controlar las ocupaciones en cada estado. Por otro lado, resulta interesante notar que, en equilibrio, las coherencias entre los autoestados de la molécula se anulan entre si, ya que hemos tomado los mismos acoplos para cada reservorio.

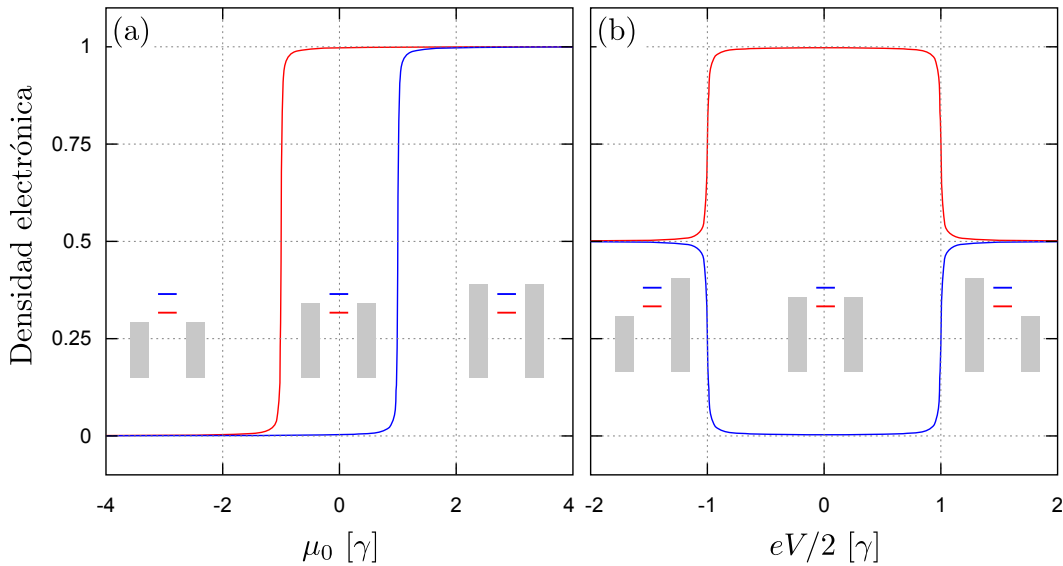


Figura 2.13: (a) Ocupaciones de equilibrio ρ_+^{eq} (rojo) y ρ_-^{eq} (azul), en función de μ_0 para una molécula diatómica homogénea. (b) Ocupaciones fuera del equilibrio en función del voltaje bias para $\mu_0 = 0$. En ambos paneles, los esquemas muestran los niveles de energía asociados a los potenciales μ_L y μ_R (gris) junto con los niveles de la molécula. Los parámetros son: $E_d = 0$, $\Gamma = 0.01 \gamma_d$, $k_B T = 0.001 \gamma_d$.

De acuerdo a la expresión encontrada, podemos ilustrar el caso de equilibrio donde la energía E_+ del estado enlazante se encuentra por debajo del potencial químico μ_0 , al punto que en la región donde A_+ es distinta de cero, $\sigma_+(\epsilon) = 2f_0(\epsilon) = 2$. A su vez, si μ_0 se encuentra equidistante entre E_+ y E_- tenemos que, en la región donde A_- es distinta de cero, $\sigma_+(\epsilon) = 0$. En este caso, la ocupación del estado enlazante es 1, mientras que la ocupación del estado antienlazante es 0. Es importante notar que en este cálculo no estamos considerando el grado de libertad de espín, por lo que la ocupación máxima de la molécula es 2. En la figura 2.13(a) mostramos las ocupaciones de equilibrio en función de μ_0 para un régimen intermedio, caracterizado por $\Gamma = 0.01 \gamma_d$ y $k_B T = 0.001 \gamma_d$. Aquí podemos ver que, a medida que se incrementa μ_0 , estas comienzan a crecer una vez que el potencial químico excede el nivel de energía de cada estado, alcanzando un valor máximo igual a 1 y luego permanecen constantes. Cada uno de estos casos se encuentra esquematizado en la figura. Fijando $\mu_0 = 0$, mostramos

en la figura 2.13(b) las ocupaciones electrónicas al establecer una diferencia de potencial eV a lo largo de la muestra. Se observa que la contribución para el estado antienlazante es prácticamente nula en el rango $e|V|/2 < \gamma_d$, mientras que para el estado enlazante esta permanece cercana a 1. Si se incrementa el voltaje por encima de este rango, entonces se establece una corriente a lo largo del sistema y las ocupaciones se tornan iguales a $1/2$. Es importante notar que la magnitud de estas contribuciones no depende de la dirección de la corriente inducida por la diferencia de potencial. Si suponemos un bias positivo, tenemos que el contacto izquierdo logra ocupar ambos estados por igual y, al mismo tiempo, el nivel del contacto derecho cae por debajo de los niveles de la molécula, de modo que los electrones que ocupan estos estados pueden decaer al contacto derecho, dando una ocupación de $1/2$ para cada estado. Dado que al incrementar el bias las ocupaciones se terminan igualando, este resultado sugiere la posibilidad de aprovechar el régimen fuera de equilibrio para inducir la disociación molecular. En otras palabras: *la corriente electrónica que fluye a través del sustrato tiende a desestabilizar la molécula*. En los siguientes capítulos utilizaremos modelos específicos para el sustrato, en vistas a la disociación molecular ya sea a través de la acción de una corriente, o bien mediante una inversión de los estados moleculares producto de la interacción con el sustrato.

Capítulo 3

Modelos unidimensionales

En este capítulo, utilizaremos tanto la cadena homogénea como el modelo SSH como ejemplos de sustratos sobre los que se coloca el dímero. La simplicidad de este modelo nos da un punto de partida ideal para comprender la influencia de los estados extendidos sobre los estados de enlace, y cómo dichos estados moleculares pueden ser manipulados a través del uso de voltajes de bias y de compuerta. Además, examinaremos la variación del enlace según la posición y orientación del dímero sobre el sustrato, junto con la intensidad del acople entre ambos sistemas.

3.1. Interacción del dímero con una cadena metálica

Partimos nuestro análisis considerando el caso de una cadena homogénea, como la que se discutió en el capítulo anterior. Su estructura de bandas, dada por la relación $\epsilon(k) = E_0 - 2\gamma_0 \cos(ka)$, sugiere que el material se comporta como un metal en el caso típico donde $\mu_0 \simeq E_0$, es decir bajo la condición de mitad de llenado.

Acercamos la molécula a la cadena para formar el sistema dímero-sustrato, de modo que el enlace entre los sitios de la cadena y los del dímero incremente. Ubicamos el centro de la molécula en el medio de una cadena con una cantidad par de sitios, sobre el enlace. Debido a la simetría de la red, colocamos el centro de la molécula, sin pérdida de generalidad, por encima del sustrato en una distancia radial cilíndrica $\mathbf{R}_0 = ae_z$. Comenzamos colocando la molécula con su eje de ligadura a un ángulo $\theta = 0$ con respecto a la cadena, de modo que el acople entre los átomos de la molécula decae con R pero el acople con la cadena no, por lo que puede seguir habiendo ocupaciones en los sitios y consecuentemente en los estados enlazante-antienlazante. A su vez, establecemos el rango $b = 0.5 - 1.5$ para el factor de decaimiento de enlace, de modo que cada átomo de la molécula interactúa con, a lo sumo, unos 4 sitios de la cadena. De esta forma, podemos tomar una región central conformada por tan solo unas pocas celdas unidad, de modo que la presencia de la molécula sea despreciable en la región de los contactos. Para la intensidad del acople γ_d , dado en (2.25), se ajusta un valor α para que los estados de la molécula caigan dentro de la banda en el límite $R \rightarrow 0$. Elegimos, además, un γ_x pequeño para permanecer dentro de un régimen perturbativo, lo que nos permite aproximar los niveles energéticos de la molécula como uno de enlace simétrico y otro de enlace antisimétrico. Se pueden ver todas las interacciones y parámetros involucrados en la figura 2.8.

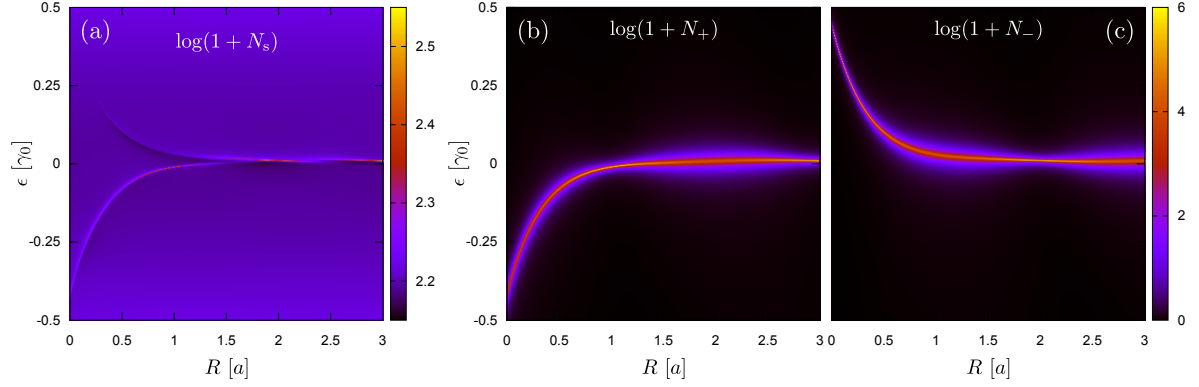


Figura 3.1: Densidad de estados N , en escala logarítmica $\log(1 + N)$ en función del radio molecular R y evaluada sobre los sitios de la cadena homogénea (a), el estado enlazante (b) y el antienlazante (c). Los parámetros utilizados son: $E_d = 0$, $b = 1.5$, $\theta = 0$, $\gamma_x = 0.1 \gamma_0$, $\alpha = 0.1$, $\mathbf{R}_0 = a\mathbf{e}_z$.

La densidad de estados integrada sobre los sitios de la cadena se muestra en la figura 3.1(a), donde se observan los estados de energía dentro de la banda extendida de la cadena. Evaluamos también la DoS para los estados enlazante (b) y antienlazante (c), respectivamente, donde advertimos la dependencia exponencial en el acople con R . Comparando entonces la DoS del sustrato y la DoS de la molécula, podemos inferir que los estados moleculares se mezclan con los estados de la cadena, formando estados hibridizados en la región central del sistema. A su vez, se observa que el estado de menor energía corresponde al estado enlazante. Observamos que el ancho del pico de la DoS del estado enlazante disminuye en las cercanías de $R = a$, mientras que el del estado antienlazante lo hace cerca de $R = 2a$. Un aumento del ancho significa que los estados moleculares se hibridizan más al tener mayor peso sobre otras energías, deslocalizando el estado, por lo que esta disminución resultará en una menor interacción con la cadena. También observamos que, a medida que se aumenta el radio, las energías enlazante y antienlazante tienden al valor $E_d = 0$ de la energía de sitio del dímero, puesto que para estos valores de R el acople intermolecular se vuelve despreciables. Aún están interactuando con la cadena, pero la energía de sitio de la misma es $E_0 = 0$; de ser distinta, cambiaría el límite de la energía de los estados de enlace. Observamos también que para valores pequeños del radio, el estado antienlazante no está interactuando con la cadena. Esto se debe a que en el límite $R \rightarrow 0$, ambos sitios del dímero se encuentran en la misma posición, por lo que se puede aprovechar la siguiente simetría del sistema conjunto: si tomamos un sitio de la cadena, situado en \mathbf{r} , su distancia a cada uno de los átomos de la molécula es la misma, es decir, $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1| = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|$, de modo que el acople entre el sitio de la cadena y el estado antienlazante, proporcional a la diferencia $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1) - \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{R}_2)$ de los acoples con los átomos de la molécula, se termina anulando. Por lo tanto, en esta configuración de alta simetría, el estado antienlazante se desacopla completamente del sustrato. Por el contrario, el acople del estado enlazante con el sitio de la cadena es proporcional a la suma $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1) + \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{R}_2)$, de modo que este aumenta su acople efectivo con el sustrato.

Otra cantidad de interés es la transmitancia, que se muestra en la figura 3.2(a) a través de su complemento. A diferencia de la densidad de estados, no se está pesando sobre la cadena o en los estados de enlace, si no que se ve en la totalidad del sistema si un estado atraviesa desde el contacto izquierdo al derecho para un dado nivel de energía. Para los valores de ϵ y

R donde la cadena no interactúa con la molécula se tiene una transmisión unitaria, al igual que en la cadena metálica aislada. Pero si el estado que ingresa tiene igual energía que el estado enlazante o antienlazante, el mismo no se transmitirá para la mayoría de los radios moleculares, lo que indica que los electrones entrantes están interactuando con la molécula y ocupando sus estados. La excepción a esta regla se da en $R = a$ a la energía del estado enlazante, donde la probabilidad de transmisión es cercana a la de la banda. Para explicar este fenómeno, podemos recurrir a la función espectral, de modo de aislar la influencia de cada estado molecular en la transmitancia. Con la función espectral vemos la ocupación electrónica para cada nivel de energía y radio, como se muestra en las figuras 3.2(b) y 3.2(c). En este caso, observamos que no se logra poblar el estado de simétrico para $R = (2n + 1)a$ ni el antisimétrico para $R = 2na$, en las regiones donde disminuía el ancho de la DoS de los estados moleculares. A su vez, esta regla de selección se observa tanto en las ocupaciones integradas

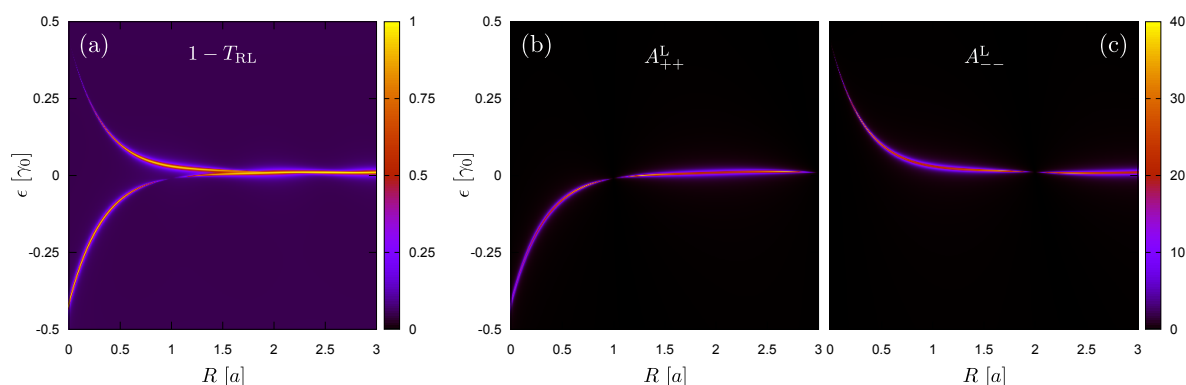


Figura 3.2: Gráfica del complemento de la transmitancia y funciones espectrales, para los mismos parámetros que en la figura 3.1.

de equilibrio como las de no equilibrio, donde se desacopla el estado simétrico para radios moleculares impares y el antisimétrico para radios pares, como se observa en la figura 3.3. Este desacople de los estados de la molécula con el sustrato se puede entender analizando el valor de la fase modulante $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = e^{ink2a}$ de los autoestados de la cadena. Para $k = \pi/2a$, el valor de k correspondiente a la energía de Fermi $\mu_0 = 0$, el valor de esta fase está determinado por la evaluación sobre los sitios atómicos $x = na$, el cual oscila entre $\pm 1, 0$, como se ve en la figura 3.3(c). Vemos que si en el entorno de cada átomo de la molécula se tiene un cambio de signo, entonces el estado simétrico se desacopla del sustrato. Si en cambio cada átomo de la molécula se encuentra en un entorno con igual signo de la modulante, el estado antisimétrico se desacopla. Por otro lado, observando con más cuidado las figuras 3.3(a) y (b), advertimos que las ocupaciones no se vuelven exactamente cero. Esto se debe a que los estados moleculares se encuentran levemente desplazados del nivel de Fermi y, además, interactúan con más de un nivel de energía por su forma lorentziana, por lo que ocurre una mezcla de estados para desplazamientos $\pm\delta k$ de $k = \pi/2$ en la banda, que luego contribuyen a la integral en energía de las ocupaciones. Para analizar la energía de la molécula, consideramos su valor de expectación a través de la ecuación (2.69). Esto puede escribirse en términos de las ocupaciones de los estados enlazante y antienlazante según

$$E_{\text{mol}} = \langle \hat{H}_d \rangle = \text{Tr}[\hat{H}_d \hat{\rho}] = (E_d - \gamma_d)\rho_+ + (E_d + \gamma_d)\rho_-. \quad (3.1)$$

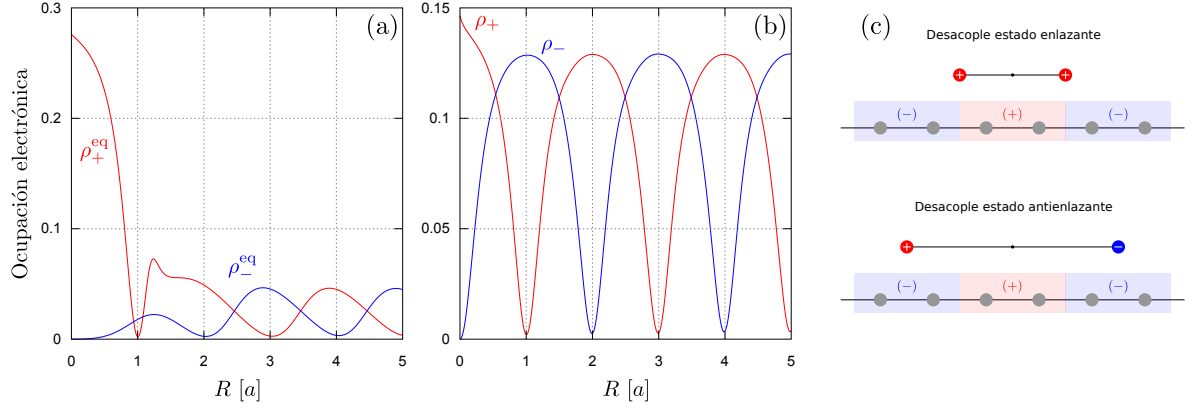


Figura 3.3: Gráfica de ocupaciones de equilibrio y totales, junto con un esquema que explica los desacoples para $R = (2n + 1)a$ (enlazante) y $R = 2na$ (antienlazante). Se usan los mismos parámetros que en la figura 3.1, junto con: $k_B T = 10^{-3} \gamma_0$, $\mu_0 = 0$, y $eV = \gamma_0$.

Como se ve en la figura 3.4(a), si variamos el radio del dímero, esta función puede tomarse como una superficie de energía potencial, y con ella estudiar la estabilidad de la molécula. Principalmente, observamos que E_{mol} toma valores negativos en el límite $R \rightarrow 0$ y aumenta hasta tender a 0 a medida que se incrementa el radio. Esto se debe a que cuando $R \rightarrow 0$, no hay ocupación en el estado antienlazante, $\rho_-(0) = 0$, ya que se vuelve a cumplir la misma condición de simetría que mencionamos anteriormente: como ambos sitios del dímero se encuentran en la misma posición, el estado antienlazante se desacopla completamente de la cadena. Cuando se aumenta el radio, si bien el estado antienlazante logra hibridizarse con el sustrato, el acople γ_d entre los sitios de la molécula decae exponencialmente, por lo que E_{mol} tiende a $E_d = 0$, independientemente de la ocupación de cada estado. Como se mencionó en el capítulo 2, incluyendo la interacción repulsiva entre los átomos de la molécula, se puede obtener un mínimo en E_{mol} para algún radio $R \neq 0$ que dependerá de los parámetros del sistema. En la

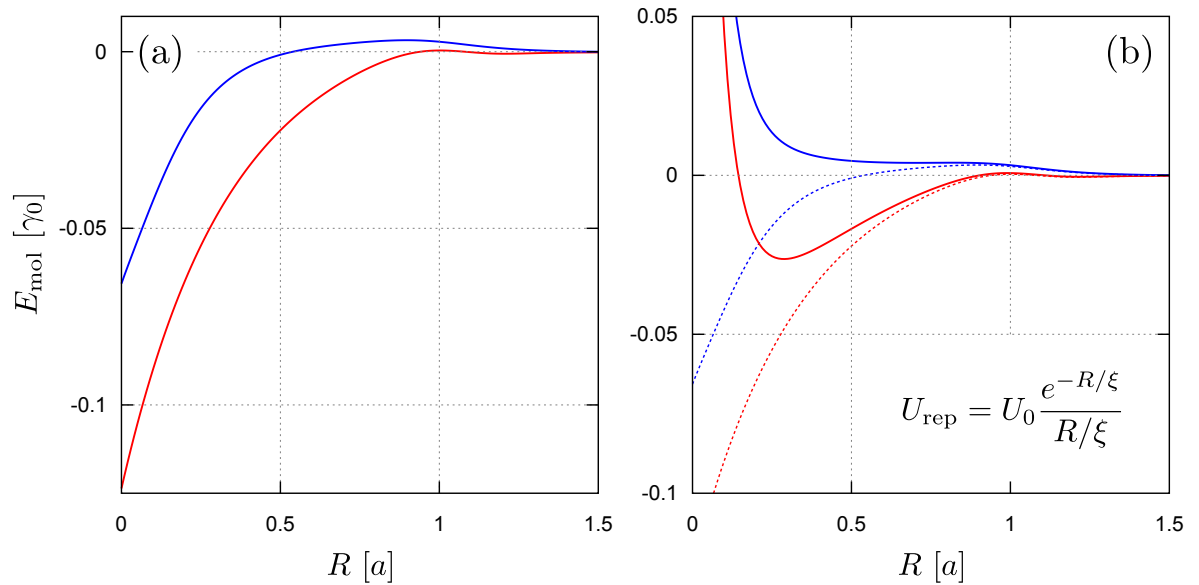


Figura 3.4: Energía molecular sin (a) y con (b) el término repulsivo (Yukawa). En rojo se marca la energía de equilibrio, en azul la de no equilibrio. Se usan los mismos parámetros que en la figura 3.3. Para el potencial repulsivo se usó $\xi = 0.25 a$ y $U_0 = 0.08 \gamma_0$.

figura 3.4(b) se tiene en rojo el potencial efectivo de una molécula en contacto con el sustrato en equilibrio, donde se aprecia un valle de estabilidad en $R \approx 0.25a$, por lo que el dímero se mantiene ligado en el estado fundamental. Al encender un potencial bias a lo largo de la cadena, se observa que en azul que el potencial efectivo ya no admite una posición de equilibrio, llevando a la molécula a disociarse.

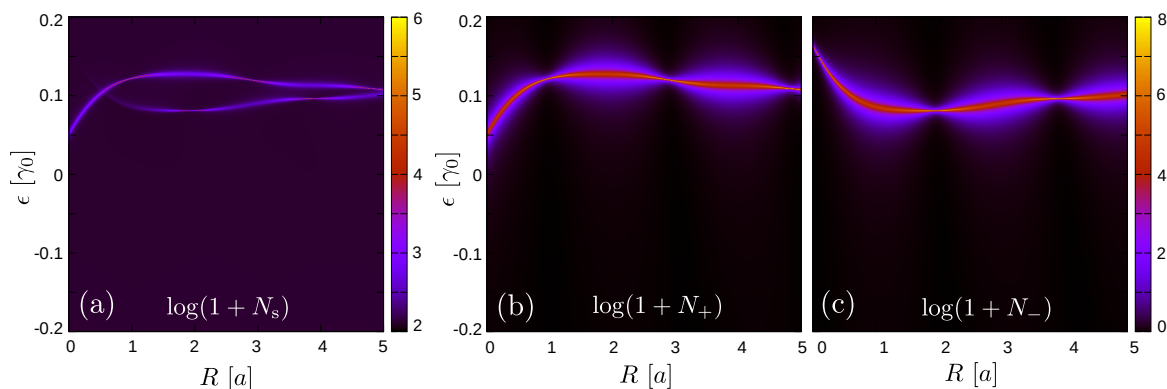


Figura 3.5: Densidad de estados N , en escala logarítmica $\log(1 + N)$ en función del radio molecular y evaluada sobre los sitios de la cadena homogénea (a), el estado enlazante (b) y el antienlazante (c). Los parámetros utilizados son: $E_d = 0$, $b = 0.5$, $\theta = 0$, $\gamma_x = 0.25\gamma_0$, $\alpha = 0.1$, $\mathbf{R}_0 = ae_z$.

Otra forma de lograr una desestabilización de la molécula es incrementando la intensidad del acople con el sustrato, de modo que se logre una *inversión* entre los niveles de energía de los estados $|+\rangle$ y $|-\rangle$. Aumentando el parámetro γ_x a $0.25\gamma_0$ correspondiente al acople molécula-sustrato, equivalente a acercar más la molécula, se obtiene la densidad de estados de la figura 3.5(a). El estado ligante interactúa más con la cadena debido a su dependencia aditiva con el acople cadena-dímero, por lo que se nota un mayor cambio en este nivel al aumentar γ_x en comparación con el estado antiligante. Ambos estados aumentan en energía, pero vemos que ahora el estado antienlazante se ubica por debajo del estado enlazante para $R > 0.5a$, por lo que es más favorable la ocupación del estado antienlazante, desestabilizando el sistema, aún en equilibrio. Al igual que antes, pueden notarse las reglas de selección para la interacción entre la cadena y el dímero en las figuras 3.5(b) y (c). Este efecto fue estudiado en los trabajos [23] y [24] e interpretado como una transición de fase cuántica en función de la competencia entre el enlace con el sustrato y el intermolecular. A continuación podemos analizar el efecto del voltaje bias para distintos radios moleculares. Si la molécula tiene un radio internuclear con $R = a$, no solo se favorece la ocupación del estado antienlazante por ser de menor energía sino que el enlazante está apenas debilmente acoplado (no idénticamente cero porque los radios son levemente distintos del número entero debido a que los estados no se encuentran exactamente en el nivel de Fermi, lo que resulta en modulantes levemente desplazadas), por lo que no se ocupa este nivel para ningún potencial bias, como se aprecia en la figura 3.6(a). Si el radio de la molécula es en cambio $R = 1.5a$, no se tiene ninguna restricción por simetría y se pueden ocupar apreciablemente tanto el estado ligante como el antiligante con un potencial lo suficientemente alto (figura 3.6(b)). Aún así, estableciendo $eV/2 = 0.1\gamma_0$, se puebla solo el estado de antienlace, lo cual es suficiente para desestabilizar la molécula. En contraste, para el radio $R = 2a$ se desacopla el estado antiligante, por lo que la ocupación del mismo es baja y hay una reinversión de las poblaciones, dominando el estado

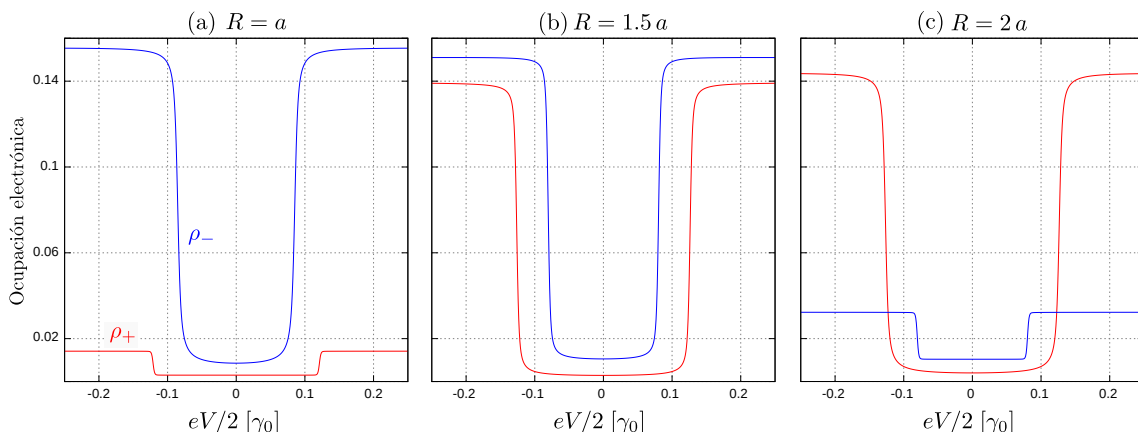


Figura 3.6: Ocupaciones fuera del equilibrio en función del voltaje bias para $\mu_0 = 0$ y $k_B T = 10^{-3} \gamma_0$. Los parámetros utilizados son los mismos que en la figura 3.5.

ligante, como se ve en 3.6(c).

3.2. Interacción del dímerno con una cadena no-metálica

Además de la fenomenología discutida en la sección anterior, puede resultar de interés analizar el caso de un sustrato que presente una brecha de energía (gap) en su estructura de bandas e indagar acerca de su rol en las ocupaciones de los estados moleculares.

3.2.1. Modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH)

Un modelo ideal para testear los efectos del gap electrónico sobre la estabilidad molecular es el propuesto por Su, Schrieffer y Heeger (SSH) [27] para explicar las propiedades de conducción del poliacetileno ha sido ampliamente utilizado en el ámbito de la materia condensada y sirve como ejemplo paradigmático de aislante topológico, ilustrando claramente cómo la asimetría estructural en una red unidimensional puede dar lugar a estados electrónicos no triviales. El poliacetileno es una molécula orgánica compuesta por átomos de carbono e hidrógeno, donde se alternan enlaces simples y dobles, puesto que el sistema relaja a esta configuración dimerizada tras una transición de Peierls. El modelo SSH describe electrones en una cadena unidimensional con amplitudes de hopping alternadas, como se muestra en la figura 3.7.

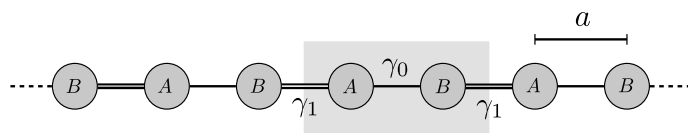


Figura 3.7: Celda unitaria en el modelo TB. La alternancia de enlaces simples y dobles se representa por diferentes acoples γ_0 ó γ_1 entre primeros vecinos, separados por una distancia a .

La cadena consta de N celdas unitarias, y cada una de ellas contiene dos sitios, uno en la subred A y el otro en la subred B. Se desprecian los enlaces σ y se consideran exclusivamente los enlaces π a primeros vecinos, perpendiculares al plano de la cadena, de forma que la

dinámica de cada electrón es descrita por el Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{\text{red}}^{\text{SSH}} = -\gamma_0 \sum_{m=1}^N (|m, B\rangle\langle m, A| + \text{h.c.}) - \gamma_1 \sum_{m=1}^{N-1} (|m+1, A\rangle\langle m, B| + \text{h.c.}). \quad (3.2)$$

Los kets $|m, A\rangle$ y $|m, B\rangle$, con $m \in \{1, 2, \dots, N\}$, denotan el estado de la cadena donde el electrón se encuentra en el sitio de la subred A ó B, respectivamente, de la celda m . El acople γ_1 representa el enlace *intercelda*, mientras que γ_0 es el enlace *intracelda*, es decir, acopla los sitios dentro de una misma celda unidad [44]. Por simplicidad, se toma la energía de sitio E_0 nula a lo largo de la cadena puesto que todos los átomos son iguales y tienen el mismo entorno, y se toman los hoppings reales y positivos $\gamma_0, \gamma_1 > 0$.

En el límite $N \rightarrow \infty$ tenemos una red infinita periódica, por lo que podemos usar el teorema de Bloch como en el capítulo 2. Así, obtenemos el Hamiltoniano de Bloch para la cadena SSH, de dimensión 2×2 debido a que hay 2 átomos por celda:

$$\mathbf{H}_k = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_0 + \gamma_1 e^{-i2ka} \\ \gamma_0 + \gamma_1 e^{i2ka} & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

y que, por simplicidad, se puede escribir en términos de las matrices de Pauli según $\mathbf{H}_k = \mathbf{d}(k) \cdot \boldsymbol{\sigma}$, donde $\mathbf{d} = (d_x, d_y, d_z) = (\gamma_0 + \gamma_1 \cos(2ka), \gamma_1 \sin(2ka), 0)$ y $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ es el vector de matrices de Pauli. Al diagonalizar este Hamiltoniano, obtenemos la siguiente relación de dispersión para las energías de la cadena:

$$\epsilon_k = \pm \sqrt{\gamma_0^2 + \gamma_1^2 + 2\gamma_0\gamma_1 \cos(2ka)}, \quad (3.4)$$

y mostramos su evolución en la figura 3.8 a medida que se varían los acoples γ_0 y γ_1 .

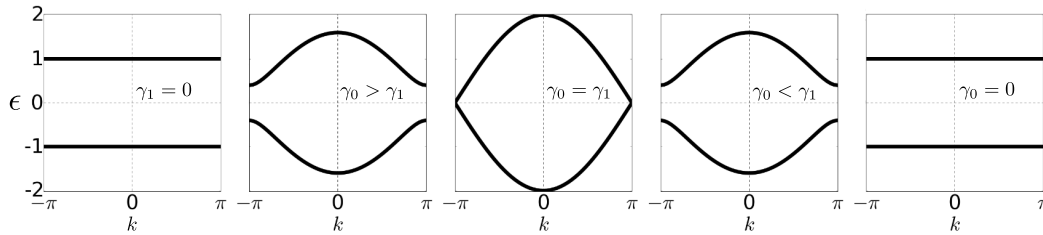


Figura 3.8: Bandas de energía de la cadena SSH según la relación entre el acople intra- e intermolecular, γ_0 y γ_1 .

Como se puede ver en la figura, dependiendo de los valores de los acoples intracelda e intercelda, se obtienen soluciones cualitativamente diferentes para el sistema. En el caso de enlaces alternantes ($\gamma_0 \neq \gamma_1$) se abre un gap de tamaño $\Delta\epsilon = 2|\gamma_0 - \gamma_1|$, por lo que el material presenta un comportamiento semiconductor/aislante, si consideramos mitad de llenado. A su vez, si se igualan ambos acoples, se recupera la cadena homogénea, por lo que el gap se cierra, y el sistema se comporta como un metal. A primera vista, observando solo la relación de dispersión, podría parecer que los casos $\gamma_0 > \gamma_1$ y $\gamma_0 < \gamma_1$ conducen al mismo estado electrónico del sistema. Sin embargo, existen ciertas propiedades, almacenadas en la función de onda de Bloch, que pueden variar drásticamente de un caso al otro. Estas propiedades

están relacionadas con la topología de las bandas de energía a lo largo de la primer zona de Brillouin, y se manifiestan a través de la aparición de estados localizados en los bordes del sistema, cuya energía se encuentra a la mitad del gap. En el apéndice B describimos este efecto para la red SSH. Cabe remarcar que, debido a la configuración de sistema abierto que consideramos en nuestro modelo, estos estados no aparecen por si solos, ya que la red SSH se extiende indefinidamente. Sin embargo, como veremos más adelante, es posible obtener estados localizados en la región de la red que se encuentra próxima a la molécula. Por otro lado, al extender estos conceptos al caso de un sustrato bidimensional, veremos en el capítulo 4 que hay estados topológicos que si aparecen en los bordes de la nanocinta, y analizaremos su rol en la disociación de la molécula.

3.2.2. Resultados y discusión

Vamos a analizar inicialmente el caso $\gamma_0 > \gamma_1$, de forma que el sustrato presente un gap en la región central de energía. Al igual que antes, establecemos el rango $b = 0.5 - 1.5$ para el factor de decaimiento de enlace. Para la intensidad del acople γ_d , dado en (2.25), se ajusta un valor α para que los estados de la molécula caigan dentro de las bandas en el límite $R \rightarrow 0$. De acuerdo a (2.25) y la expresión para el gap de energía, esta condición implica que $\alpha > e^{-b}|1 - \gamma_1/\gamma_0|$. Elegimos, además, un γ_x pequeño para permanecer dentro de un régimen perturbativo.

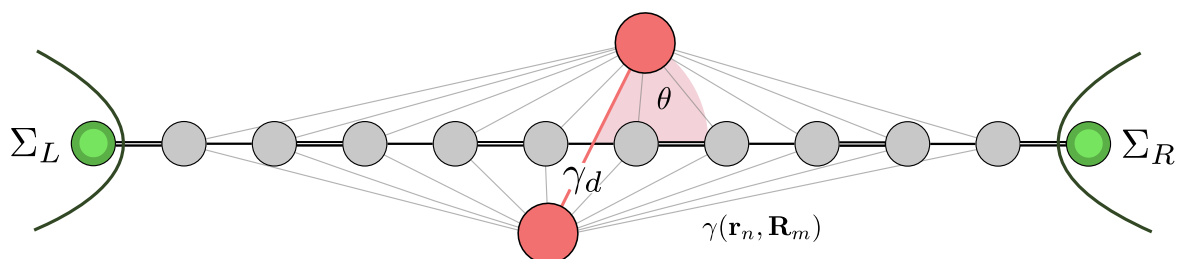


Figura 3.9: Diagrama de interacción entre los sitios de una cadena SSH con cada átomo del dímero, rotado a un ángulo θ . En los extremos de la cadena se encuentran reservorios de electrones, que son extensiones semi-infinitas de la red SSH.

Acercamos la molécula a la red SSH para formar el sistema dímero-sustrato. Ubicamos el centro de la molécula en el medio de la celda unidad mostrada en la figura 3.7, sobre el enlace a una distancia radial cilíndrica $\mathbf{R}_0 = ae_z$.

Comenzamos colocando la molécula con su eje de ligadura a un ángulo $\theta = \pi/4$ con respecto a la cadena para que, a medida que se aumente el radio molecular, los sitios de la molécula se alejen de la cadena. La densidad de estados integrada sobre los sitios de la cadena se muestra en la figura 3.10(a), donde observamos las bandas de valencia y conducción, además de estados de energía que ingresan al gap, y la DoS de los estados enlazante (b) y antienlazante (c). Para radios $R < 2a$, se puede notar una pronunciada interacción con los estados extendidos del sustrato, y cómo aumenta el ancho del pico de la DoS cuando su energía se encuentra en los niveles de la banda, lo que nos da una idea del decaimiento del estado mediado por la red. También observamos que, a medida que se aumenta el radio, las energías enlazante y

antienlazante (ya dentro del gap) tienden al valor $E_d = 0$ de la energía de sitio del dímero, puesto que para estos valores de R los acoples se vuelven despreciables. No se ven reglas de selección por simetría como en la cadena metálica dentro del gap, lo cual tiene sentido ya que las reglas de selección se deben a la modulante de los estados extendidos, que no se encuentran en esta región. Al achicar el gap, de forma que los estados moleculares se encuentren en mayor proporción en contacto con la banda, se aprecian reglas de selección análogas al caso metálico.

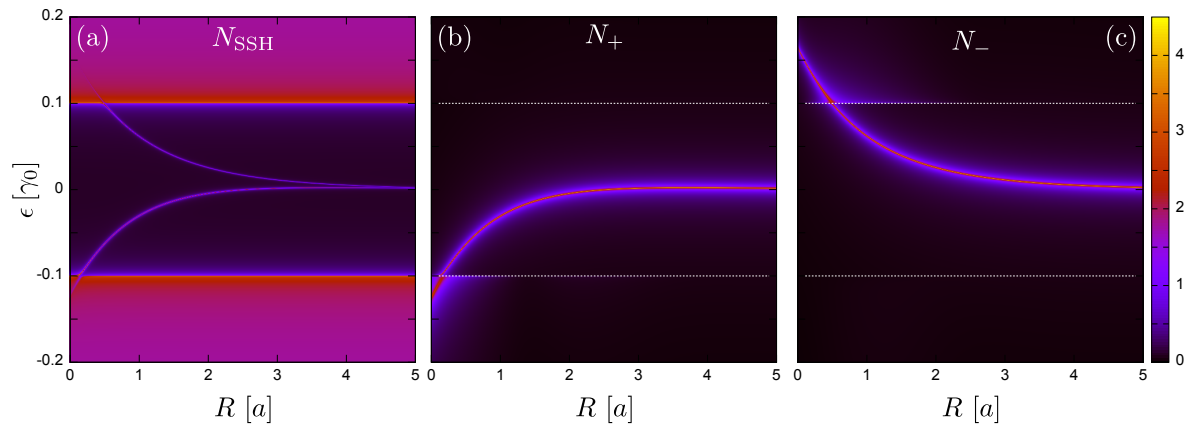


Figura 3.10: Densidad de estados N , en escala logarítmica $\log(1+\sqrt{N})$, en función del radio molecular y evaluada sobre los sitios de la cadena SSH (a), el estado enlazante (b) y antienlazante (c). En (a) se observan las bandas donde se encuentran los estados extendidos de la cadena, junto con estados localizados dentro del gap, debido a la interacción con la molécula. Los parámetros utilizados son: $\gamma_1 = 0.9\gamma_0$, $\theta = \pi/4$, $\gamma_x = 0.1\gamma_0$, $\alpha = 0.1$, $b = 0.5$.

Al aumentar el acople γ_x entre el sustrato y la molécula, la evolución de las energías con el radio se aleja del comportamiento exponencial debido a la fuerte hibridización con los sitios de la cadena, como se puede ver en la figura 3.11. Regulando γ_x , el estado antienlazante aumenta en energía y se mueve hacia la banda de conducción, aumentando levemente la mezcla de estados. El estado enlazante, por su parte, se ubica dentro del gap incluso para $R \rightarrow 0$. Por lo tanto, como la ocupación electrónica dentro del gap decae en forma pronunciada respecto a la ocupación en la región de estados extendidos, es posible favorecer la disociación de la molécula mediante la aplicación de un voltaje bias entre los contactos, al menos en la región $R < 1$ donde el estado antienlazante se mezcla con los estados extendidos del sustrato. Puede notarse, además, que dentro de la región del gap ocurre una inversión entre los estados moleculares para $R > 1.2a$. A diferencia del caso metálico donde esta inversión era relevante para la disociación de la molécula, en este caso las ocupaciones se ven atenuadas debido a que los niveles moleculares caen dentro del gap. Por otro lado, recordamos que la deducción de la forma de los estados $|+\rangle$ y $|-\rangle$ en el Capítulo 2 fue considerando una molécula homogénea. Sin embargo, al colocar la molécula en un ángulo con respecto a la cadena, cada átomo interactúa de forma distinta con la misma, de forma tal que las energías de sitio se modifican de maneras distintas. Como resultado, la molécula se vuelve efectivamente heterogénea. Puede ocurrir que al romperse el régimen perturbativo, los estados de enlace-antienlace adquieren una forma más compleja que la de los estados simétrico-antisimétrico. Sin embargo, viendo las densidades de estados de enlace y antienlace, se obtienen curvas de nivel definidas, es decir, un solo pico en la DoS para cada estado, por lo que se estima la interacción entre ambos sistemas

aún no dejó de ser perturbativa y que se mantiene la correspondencia enlace-simetría.

Recordamos que la deducción de la forma de los estados $|+\rangle$ y $|-\rangle$ en el Capítulo 2 fue considerando una molécula homogénea. Sin embargo, al colocar la molécula en un ángulo con respecto a la cadena, cada átomo interactúa de forma distinta con la misma, de forma tal que las energías de sitio se modifican de maneras distintas. Como resultado, la molécula se vuelve efectivamente heterogénea. Aún así, para valores de γ_x cercanos al cruce aún se mantiene la correspondencia enlace-simetría y se puede obtener la desestabilización molecular en el equilibrio.

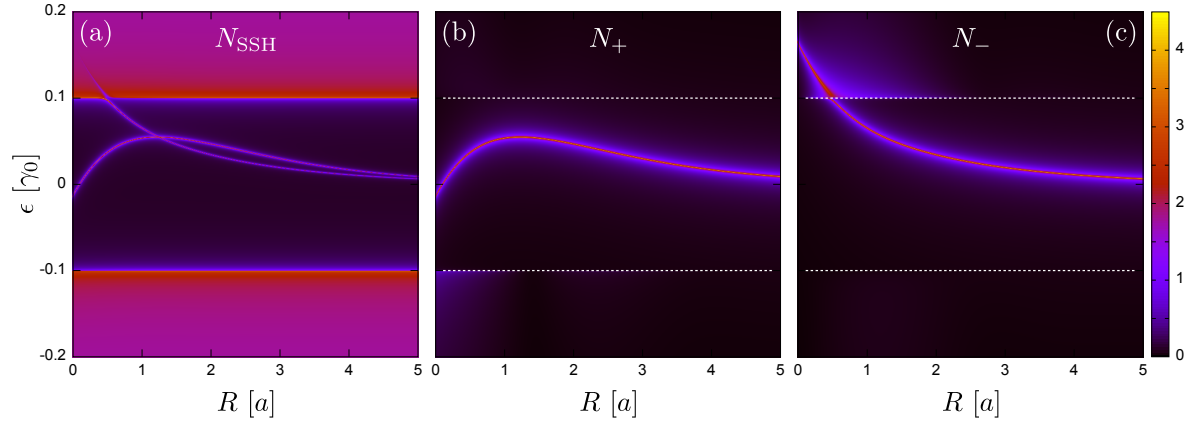


Figura 3.11: Densidad de estados N , en escala logarítmica $\log(1+\sqrt{N})$, en función del radio molecular y evaluada sobre los sitios de la cadena SSH (a), el estado enlazante (b) y antienlazante (c). Los parámetros utilizados son: $\gamma_1 = 0.9 \gamma_0$, $\theta = \pi/4$, $\gamma_x = 0.2 \gamma_0$, $\alpha = 0.1$, $b = 0.5$.

Si colocamos la molécula con su eje de ligadura perpendicular a la cadena, es decir con $\theta = \pi/2$, no se detecta la presencia del estado antienlazante en la DoS evaluada a lo largo del sustrato, como se puede observar en la figura 3.12(a). Esto se debe a la simetría mencionada previamente relacionada con la igual interacción entre cada sitio del dímero con cada sitio de la cadena, la cual se da para $\theta = \pi/2$. Por lo tanto, en esta configuración de alta simetría, el estado antienlazante se desacopla completamente del sustrato. En todo caso, si se cambia la posición del centro de la molécula, es posible romper esta simetría incluso para $\theta = \pi/2$, dando lugar a la aparición del estado antienlazante. Por otra parte, esta configuración de alta simetría se pierde fácilmente al pasar a un sustrato bidimensional.

Volviendo al caso de la figura 3.10(a) para $\theta = \pi/4$, notamos un rango de R donde el nivel antienlazante se encuentra en la banda de conducción, mientras que el nivel enlazante se ubica dentro del gap, por lo que no se puede ocupar al ser un rango de energía prohibido para el sistema. En la figura 3.13(a) se muestra esta región en mayor detalle. El origen de esta asimetría tiene que ver con el hecho de que cada estado molecular se acopla de manera diferente con el sustrato, como se discutió para la cadena metálica. Por otro lado, a partir de la figura 3.13(b) de la transmitancia, vemos que no se tiene flujo de electrones con energía del rango del gap ni de los niveles moleculares, ya que los electrones interactúan con el dímero y no se transmiten. Esta interacción resulta en la reflexión de electrones, puesto que la impureza actúa como una barrera de potencial en el entorno de la cadena que resulta en un cambio de la dirección del momento.

La asimetría entre los estados implica que hay radios para los que ya se no puede ocupar

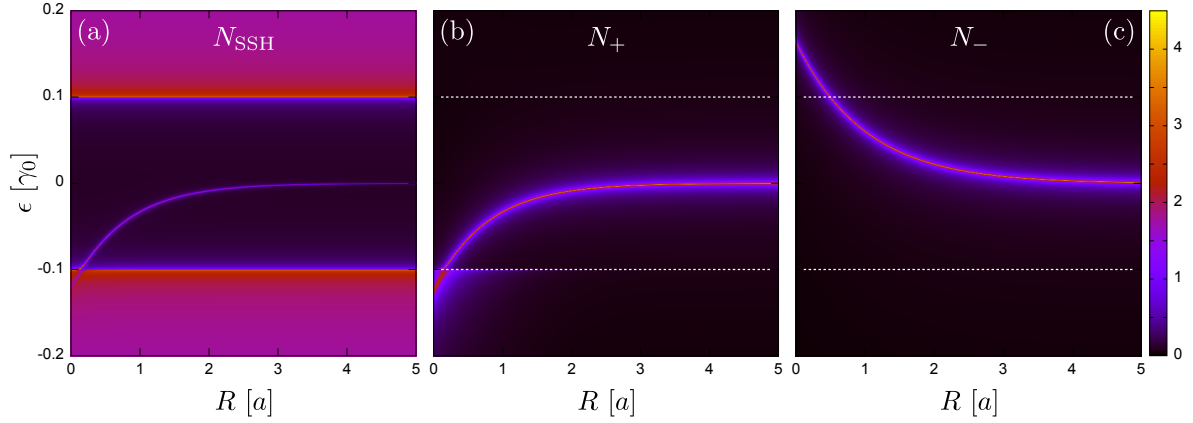


Figura 3.12: Densidad de estados N , en escala logarítmica $\log(1+\sqrt{N})$, en función del radio molecular y evaluada sobre los sitios de la cadena SSH (a), el estado enlazante (b) y antienlazante (c). Los parámetros utilizados son: $\gamma_1 = 0.9\gamma_0$, $\theta = \pi/2$, $\gamma_x = 0.1\gamma_0$, $\alpha = 0.1$, $b = 0.5$.

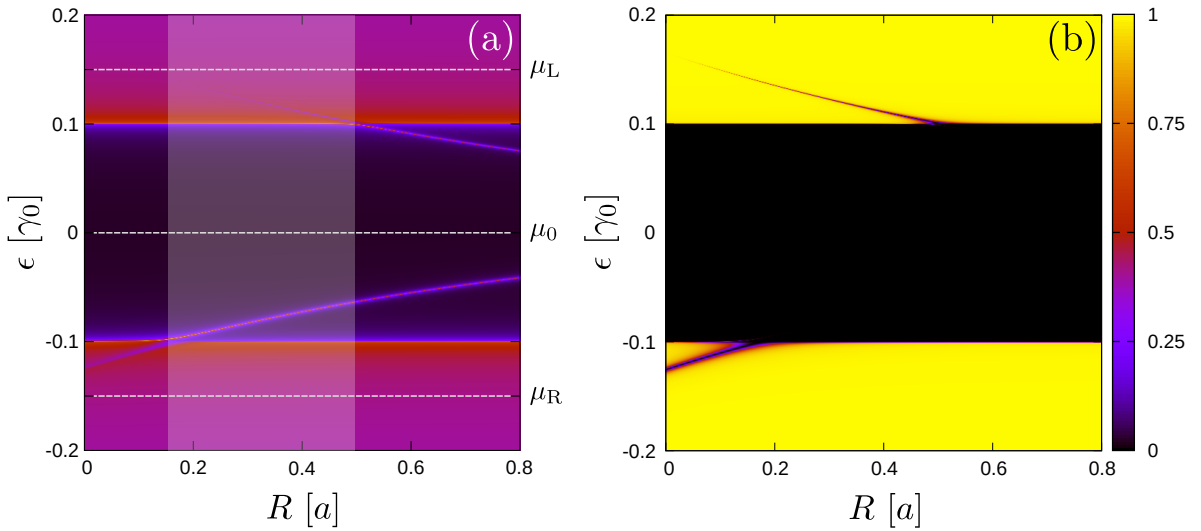


Figura 3.13: (a) Ampliación de la figura 3.10(a) alrededor de una región R tal que el nivel antienlazante se encuentra en la banda de conducción y el nivel enlazante dentro del gap. (b) Transmitancia para la cadena no-metálica, desde el contacto izquierdo al derecho.

el estado enlazante mientras que el antienlazante aún sí. De este modo, si tomamos $\mu_0 = 0$ e incrementamos R desde 0, al ingresar a esta región se observa una fuerte disminución de la ocupación de equilibrio del estado enlazante, como muestra la figura 3.14(a). Para acceder al nivel antienlazante, se puede aplicar un voltaje bias V tal que $e|V| > \Delta\epsilon$, y con ello incrementar su ocupación, como se puede ver en la figura 3.14(b).

Es clara la diferencia pronunciada entre el caso de equilibrio y el de no equilibrio, así como el potencial comportamiento que podría generar el bias. Si la molécula estuviera en equilibrio en un radio dentro del rango sombreado, al colocar el bias se tendría un aumento en la población del estado antienlazante que desestabilizaría la molécula, como se muestra en la figura 3.14. Una forma de incrementar la asimetría para favorecer la disociación con $\mu_0 = 0$ es ajustando la energía del dímero E_d , lo cual se puede realizar con un potencial de compuerta, de modo tal que el nivel enlazante aún se encuentre dentro del gap y el antienlazante se encuentre en mayor proporción en la banda de conducción. Aún así, este último también debe

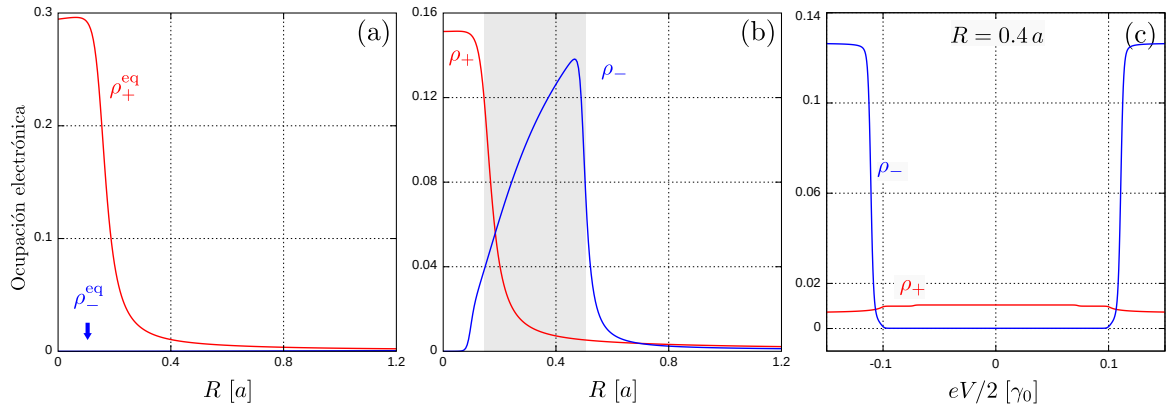


Figura 3.14: Gráfica de las ocupaciones de equilibrio (a) y totales (b) de los estados moleculares para $eV = 0.3 \gamma_0$. La variación de la ocupación en función del bias aplicado se muestra en (c) para un radio molecular $R = 0.4 a$. Los parámetros utilizados son los mismos que en la figura 3.10, junto con $k_B T = 10^{-3} \gamma_0$, $\mu_0 = 0$.

ser poblado, lo que requiere el uso del voltaje bias. Al cambiar la energía del sitio del dímero a $E_d = 0.05 \gamma_0$, se tiene que el nivel enlazante se encuentra casi en su totalidad en el gap, por lo que la ocupación del bonding es prácticamente nula ya sea con o sin bias. Al encender el bias, se logra una mejor ocupación del estado antienlazante, y la curvatura del potencial efectivo muestra que hay disociación molecular, gracias a la contribución de no equilibrio.

Capítulo 4

Grafeno y el modelo de Haldane

Un ejemplo canónico de los sistemas de baja dimensión es el grafeno, que destaca por su particular combinación de conductividad eléctrica y térmica, resistencia mecánica y flexibilidad. Además, utilizando una red similar a la de grafeno, conocida como modelo de Haldane, podemos introducir la idea de aislantes topológicos en materiales bidimensionales con el fin de estudiar el rol topológico en la disociación molecular. En este capítulo exploramos la estructura electrónica de grafeno bulk y de los tipos de nanocintas que se pueden construir a partir del mismo. Utilizaremos las nanocintas como sustratos para el dispositivo catalizador y analizaremos cómo los estados de enlace pueden ser manipulados a través de una corriente controlada. Además, examinaremos la diferencia entre colocar el dímero en un borde de la cinta o en el interior del sustrato para grafeno, junto con posibles modificaciones en el modelo de Haldane.

4.1. Esquema Tight-Binding

El grafeno es un material bidimensional compuesto por una sola capa de átomos de carbono dispuestos en los vértices de una estructura hexagonal, como se observa en la figura 4.1, cuyos enlaces están hibridizados en el tipo sp^2 en el plano xy . Los orbitales σ con los tres primeros vecinos son enlaces fuertemente covalentes que determinan la estabilidad energética y las propiedades elásticas del grafeno, mientras que los orbitales π perpendiculares al plano de la red formados por orbitales p_z dan las propiedades eléctricas y de transporte a bajas energías.

Se puede considerar que la red hexagonal está formada por dos redes triangulares A y B intercaladas, como se muestra en la figura 4.2. Es decir que se tienen dos átomos por celda unidad con vectores de red $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (4.1)$$

que expanden la red triangular A, y vectores $(\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \mathbf{d}_3)$ que expanden la red B

$$\mathbf{d}_1 = a_0 (1, 0), \quad \mathbf{d}_2 = a_0 \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{d}_3 = a_0 \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (4.2)$$

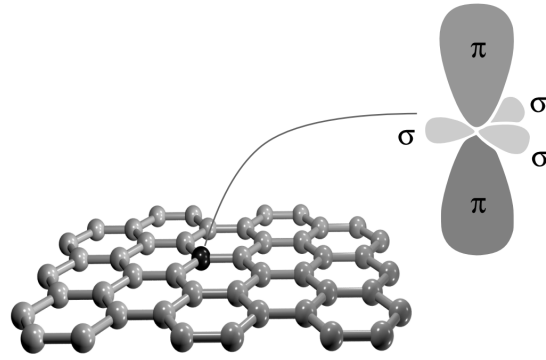


Figura 4.1: Orbitales de valencia del carbono. Los orbitales σ son los responsables de ligar los átomos de carbono en la red hexagonal, mientras que los enlaces π son perpendiculares a la superficie de la lámina. Figura adaptada de [39].

donde $a = \sqrt{3}a_0$ es el parámetro de red del grafeno, cuyo valor depende de la distancia entre átomos de carbono $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$. Para obtener los vectores de la red recíproca \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 , recordamos que para vectores coplanares en el espacio recíproco se cumple $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, de forma que se tiene

$$\mathbf{b}_1 = b \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{b}_2 = b \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (4.3)$$

donde $b = 4\pi/\sqrt{3}a$. La primera zona de Brillouin se construye como la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca, resultando de forma hexagonal. De sus seis vértices, solo dos son inequivalentes; los otros pueden obtenerse desplazándose en vectores de red recíproca partiendo de estos puntos, los cuales llamamos K_+ y K_- y están dados por

$$\mathbf{K}_+ = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{K}_- = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right). \quad (4.4)$$

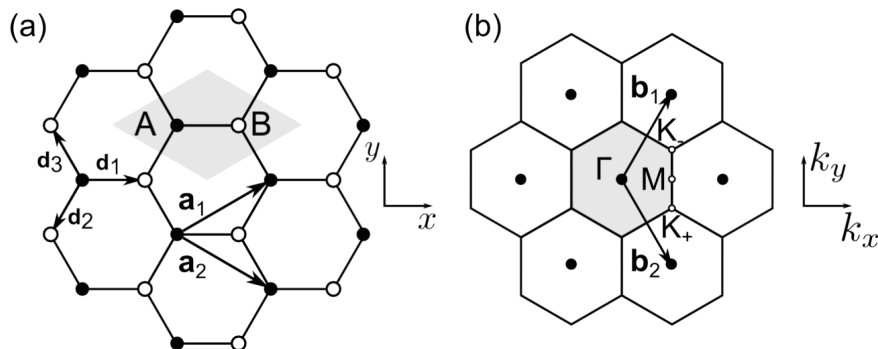


Figura 4.2: (a) Red hexagonal de grafeno, una red triangular de Bravais con una base de átomos A (puntos negros) y B (puntos blancos). Se marcan los vectores de red \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 del grafeno, que delimitan la celda unidad, además de los vectores de la base \mathbf{d}_i , $i = 1, 2, 3$. (b) Red recíproca de la red triangular dada por los vectores de red (puntos negros) y sus vectores recíprocos asociados \mathbf{a}_i \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 . Se sombrea la celda de Wigner-Seitz y se destacan los puntos de alta simetría Γ , K_+ y K_- . Figura adaptada de [39].

Para obtener la relación de dispersión, utilizamos un modelo Tight-Binding a primeros vecinos considerando solo un orbital por sitio atómico, ya que suponemos que por simetría los electrones p_z pueden ser tratados independientemente de los electrones de valencia de los otros orbitales (s , p_x ó p_y) puesto que no hay solapamiento entre ellos. Las bandas π se pueden calcular entonces resolviendo el Hamiltoniano TB, como se hizo en los capítulos anteriores. El Hamiltoniano de Bloch 2×2 es de la forma

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \epsilon_A & S(\mathbf{k}) \\ S(\mathbf{k})^* & \epsilon_B \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

donde $S(\mathbf{k}) = -\gamma_0 \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{k}}$ es la suma de las fases que adquiere la onda de Bloch al desplazarse a sus vecinos y $\gamma_0 \simeq 2.7$ eV es el hopping entre carbonos a primeros vecinos.

Si suponemos que las energías de sitios A y B son idénticas, podemos tomarlas como la energía de referencia e igualarlas a cero. Tomando entonces $\epsilon_A = \epsilon_B = 0$, se tiene el espectro de energías descrito por

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm |S(\mathbf{k})| = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (4.6)$$

El espectro energético es simétrico alrededor de $\epsilon = 0$ y, en ausencia de saltos a segundos vecinos, se mantiene la simetría electrón-hueco. Esto significa que para un estado $\psi_+(\mathbf{k})$ con energía $\epsilon(\mathbf{k})$, existe otro estado $\psi_-(\mathbf{k})$ con energía $-\epsilon(\mathbf{k})$. En el grafeno, aunque hay saltos a segundos vecinos que podrían romper esta simetría, se preserva de manera efectiva a bajas energías.

Las bandas de conducción y valencia convergen en los puntos no equivalentes K_{\pm} de la zona de Brillouin. Si \mathbf{k} es el vector de onda medido desde uno de estos puntos, podemos expandir la relación de dispersión (4.6) para valores pequeños de \mathbf{k} . Para el valle K_+ , se tiene que

$$\mathbf{H}_{K_+}(\mathbf{k}) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_- \\ k_+ & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

donde $v_F = \sqrt{3}\gamma_0 a / 2\hbar$ es la velocidad de Fermi en el grafeno (velocidad electrónica de grupo para $\epsilon = \epsilon_F$) y $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$. La expansión alrededor del punto K_- es simplemente $\mathbf{H}_{K_-} = \mathbf{H}_{K_+}^T$. Observamos que el Hamiltoniano de la ecuación (4.7) se puede expresar como

$$\mathbf{H}_{K_+}(\mathbf{k}) = \hbar v_F (\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}, \quad (4.8)$$

donde $\boldsymbol{\sigma}$ es el vector de matrices de Pauli. Por analogía con sistemas donde $\boldsymbol{\sigma}$ actúa sobre las variables de espín, definimos este grado de libertad que refleja la degeneración de las subredes como *pseudoespín*, y el valor de expectación $\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$ da la dirección de dicho grado de libertad. Observamos que la forma del Hamiltoniano (4.8) es equivalente a la ecuación de Dirac que describe la propagación de fermiones relativistas sin masa, y cuyo espectro energético es lineal en \mathbf{k}

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm v_F |\mathbf{k}|, \quad (4.9)$$

por lo que a bajas energías se tiene una relación de dispersión cónica alrededor de cada uno de los seis vértices de la zona de Brillouin, como se aprecia en la figura 4.3.

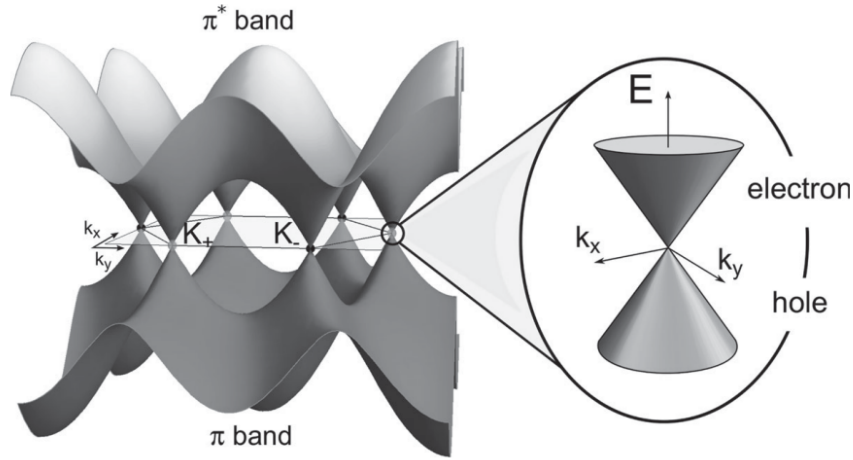


Figura 4.3: Bandas electrónicas π y π^* del grafeno. La relación de dispersión en las cercanías de los puntos K_+ y K_- en la zona de Brillouin es lineal y da origen a los conos de Dirac. Figura adaptada de [39].

Las simetrías de la red de grafeno aseguran que se preserve la relación de dispersión lineal alrededor de los puntos de Dirac frente a pequeñas perturbaciones, mientras se mantenga la invarianza de reversión temporal y simetría de inversión espacial. La simetría de inversión intercambia los puntos A y B, y se rompe si las energías de sitio ϵ_A y ϵ_B son distintas. Si se rompe, se abre un gap y el material se vuelve semiconductor. El grafeno descrito con un modelo tight-binding es un ejemplo de un sistema con simetría de subred, lo que hace que el Hamiltoniano sea diagonal a bloques con respecto a las dos subredes y se cumpla $\hat{\sigma}_z \hat{H}_{\mathbf{k}} \hat{\sigma}_z = -\hat{H}_{\mathbf{k}}$. Notamos que esta simetría es solo una aproximación, consecuencia del modelo TB a primeros vecinos, pero al igual que la simetría de inversión, protege los puntos de Dirac y necesita ser rota para abrir una brecha. Por otro lado, la simetría de inversión temporal (invarianza ante $t \rightarrow -t$) se conserva en el modelo TB de grafeno. Dado que no estamos considerando el grado de libertad de espín de los electrones, el operador de simetría de inversión temporal en el espacio real es simplemente tomar el complejo conjugado, por lo que en la representación del espacio de momentos, la simetría de inversión temporal es dada por la condición $\hat{H}_{\mathbf{k}} = \hat{H}_{-\mathbf{k}}^*$. La combinación de las simetrías de subred (aproximada) e inversión temporal da como resultado una simetría discreta adicional, una simetría electrón-hueco $\hat{\sigma}_z \hat{H}_{-\mathbf{k}}^* \hat{\sigma}_z = -\hat{H}_{\mathbf{k}}$. Sin embargo, esta no es una simetría del grafeno real, ya que la simetría de subred no lo es. Los saltos de segundo vecino reales están presentes en principio siempre, y destruyen esta simetría electrón-hueco no física del modelo en el que solo está presente el salto a primeros vecinos.

4.2. Nanocintas de grafeno

Como se mencionó en la sección anterior, la alta movilidad de las cargas en láminas de grafeno, entre otras propiedades, lo vuelven un material excepcional para la electrónica a nanoescala. Sin embargo, al ser un semiconductor de *gap* cero, es necesario un mecanismo

de apagado de la conducción electrónica para poder controlar sus propiedades de transporte y utilizar el material en dispositivos como transistores [39]. Por lo tanto, abrir una brecha energética entre las bandas del grafeno es crucial para la manipulación del flujo de corriente y se han propuesto distintas formas para lograrlo. Una posibilidad consiste en truncar una de las dimensiones de una lámina de grafeno, obteniendo las llamadas nanocintas de grafeno (GNRs, por sus siglas en inglés), como se muestran en la figura 4.4. Alternativamente, la irradiación de luz sobre las láminas también puede abrir gaps según el tipo de polarización, como se estudió en [45, 46].

Los bordes en las nanocintas de grafeno confinan las funciones de onda electrónicas en la dirección perpendicular al eje de la cinta, de modo que se cuantiza el vector de onda k_{\perp} en esta dirección. Para obtener las propiedades electrónicas se imponen las condiciones de contorno apropiadas sobre la ecuación de Schrödinger en la aproximación tight-binding de 1 banda basada en los estados π del grafeno de la sección anterior, de forma que se compartan características del grafeno bulk pero incluyen efectos de cuantización de la energía por el confinamiento en la dimensión lateral.

Dada una lámina de grafeno, se la puede cortar de distintas formas para obtener una cinta, que resultará en distintas propiedades electrónicas dependiendo del tipo de borde y del ancho. Los tipos de bordes más comunes son el borde *zigzag* (zGNR) y el borde *armchair* (aGNR), que pueden apreciarse en la figura 4.4.

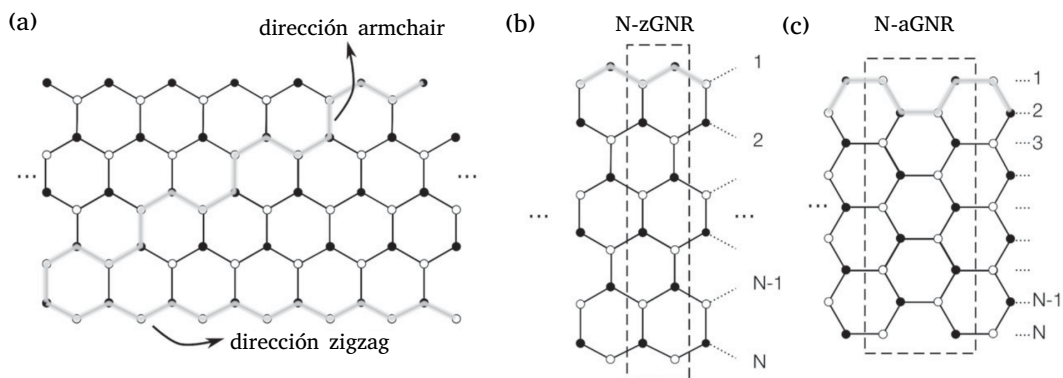


Figura 4.4: (a) Red hexagonal de grafeno mostrando las direcciones de armchair y zigzag. Nanocintas con los bordes zigzag y armchair se muestran en las figuras (b) y (c), respectivamente. Su correspondiente celda unidad se delimita con líneas punteadas. Figura adaptada de [39].

4.2.1. Borde Zigzag

En la figura 4.4(b) se muestra una cinta con borde zigzag de N filas de sitios de ancho y su correspondiente celda unidad encuadrada con línea de puntos. El ancho w_z depende del número de filas zigzag $w_z(N) = \frac{3}{2}(N - 1)a$.

La relación de dispersión para una nanocinta zigzag se puede ver en la figura 4.5(a), donde se tiene una forma similar a la del grafeno bulk pero con estados adicionales de energía cero entre los puntos de Dirac y el borde de la zona de Brillouin ($\frac{2\pi}{3a} \leq |k| \leq \frac{\pi}{a}$). Estas bandas planas y degeneradas que conectan los valles K_{\pm} representan las bandas más altas de valencia y más baja de conducción, y sus estados se encuentran localizados en los bordes de la cinta en

la aproximación TB. En particular, si bien estos estados tienen un origen topológico, no están caracterizados a través de un invariante, por lo que pueden resultar sensibles al desorden a lo largo de la cinta. Debido a estos estados de borde, independientemente del ancho de la cinta, no existe un gap energético para las cintas zigzag y son siempre metálicas. En los gráficos de DoS, las bandas planas se manifestarán como picos agudos a la energía de Fermi.

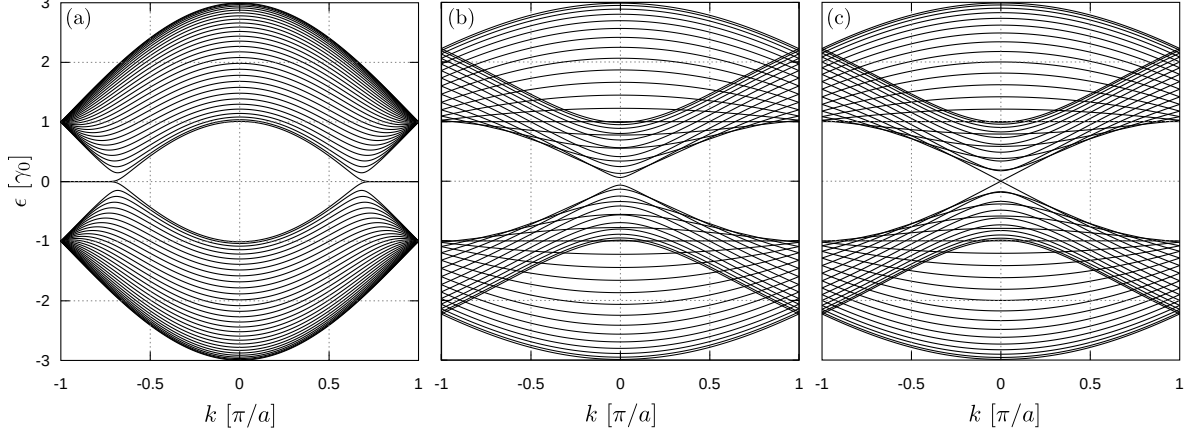


Figura 4.5: Estructura de bandas para una cinta de borde (a) zigzag con $N = 29$, de borde armchair con (b) $N = 27$ y (c) $N = 29$, utilizando un modelo tight-binding.

4.2.2. Borde Armchair

Con una terminación de tipo armchair [figura 4.4(c)] se puede abrir una brecha dependiendo del ancho w_a de la cinta, que es proporcional al número de filas de sitios $w_a = \frac{\sqrt{3}}{2}(N-1)a$. En las figuras 4.5(b) y (c) se muestran las relaciones de dispersión para dos tipos distintos de nanocintas. Observamos que en un caso se tiene dos bandas que cruzan el centro de simetría $\epsilon = 0$ en $k = 0$, mientras que en el otro aparece un gap directo; es decir, algunas nanocintas manifiestan un comportamiento metálico, mientras que otras un comportamiento semiconductor. A diferencia de las cintas zigzag, las cintas armchair no tienen estados localizados.

Este comportamiento electrónico se puede predecir analíticamente mediante el cálculo de la brecha energética Δ_N según el ancho de la cinta, y se puede clasificar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} N = 3l, 3l + 1 &\rightarrow \text{Semiconductor (con brecha)}, \\ N = 3l + 2 &\rightarrow \text{Metálico (sin brecha)}, \end{aligned}$$

donde l es un número entero. Se puede ver también que la brecha de banda energética disminuye con el aumento del ancho $\Delta_{3l} > \Delta_{3l+1} > \Delta_{3l+2}$. De hecho, esta terminación particular de grafeno evidencia la sensibilidad de los estados de borde observados en las cintas zigzag, ya que la mezcla de valles que ocurre en aGNRs termina destruyendo el efecto observado en zGNRs.

4.3. Modelo de Haldane

Como se mencionó en la introducción, el objetivo del modelo de Haldane es que el grafeno se vuelva “topológico”, esto es, que se tengan estados de bordes quirales similares a los del efecto Hall cuántico entero (QHE) [47]. Para ello necesitamos abrir un gap en el bulk de grafeno y darle dirección a los estados de borde. Como mencionamos antes, los puntos de Dirac están protegidos tanto por la simetría de subred como por la de inversión temporal y la ruptura de cualquiera de estas simetrías llevaría a un gap. Sin embargo, en el QHE se rompe la simetría de inversión temporal, lo cual sugiere que es la pérdida de esta simetría la responsable de la emergencia de estados localizados en el borde. Con esto en mente, añadimos saltos imaginarios al segundo vecino más cercano, con el patrón que se muestra en la figura 4.6(a). Con la dirección de la flecha denotamos la dirección en la que el salto es $\gamma_1 e^{i\phi}$ ($\gamma_1 e^{-i\phi}$ es en la dirección opuesta). Notamos que todos los hoppings tienen la misma quiralidad, es decir que todos apuntan en sentido antihorario, y solo se acoplan sitios de la misma subred, lo cual indica que los nuevos saltos rompen, al mismo tiempo, las simetrías de inversión temporal e inversión. El Hamiltoniano de Bloch del modelo de Haldane para $\phi = \pi/2$ puede ser escrito

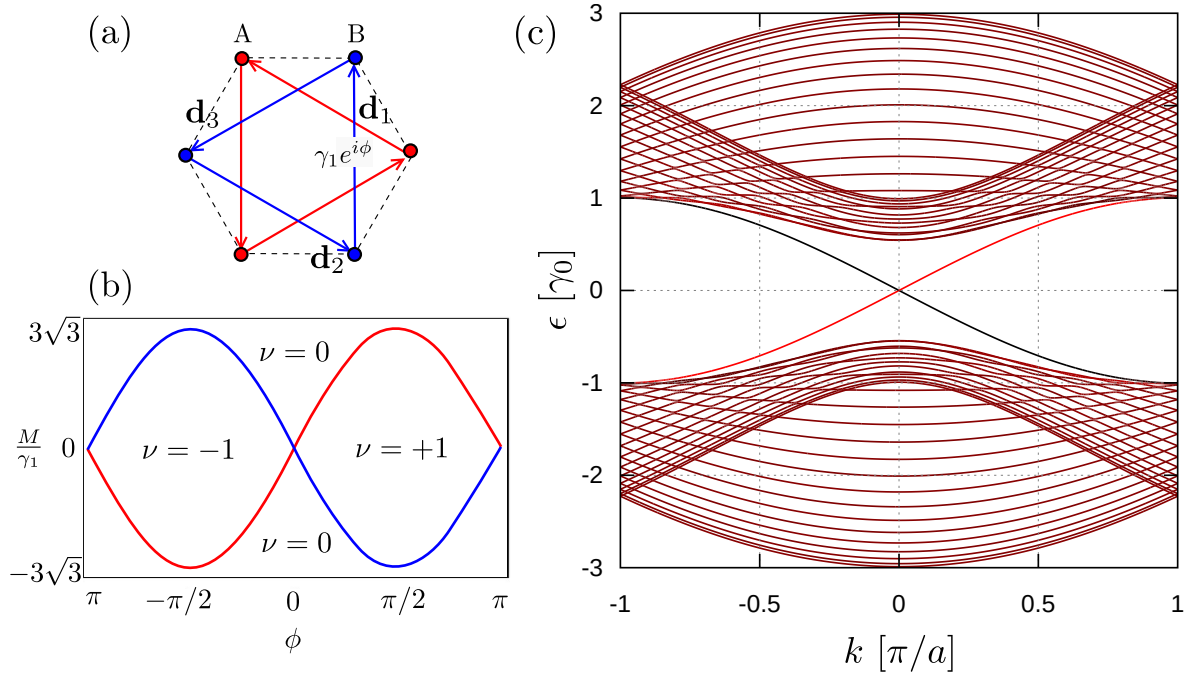


Figura 4.6: (a) Esquema de los saltos a segundos vecinos. (b) Diagrama de las fases topológicas en el modelo de Haldane con $\gamma_1/\gamma_0 \leq 1/3$. (c) Estructuras de bandas para una cinta con saltos a segundos vecinos complejos de borde armchair con $N = 29$, utilizando un modelo tight-binding. La escala de colores indica el peso sobre la mitad inferior de la cinta (negro $\equiv 0$).

como:

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}}^{\text{H}} = \mathbf{H}_{\mathbf{k}}^{\text{GPN}} + M\sigma_z - 2\gamma_1 \sum_i \sigma_z \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_i). \quad (4.10)$$

Advertimos que el último término (real) cambia de signo al efectuar la operación $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$, por lo que se efectúa una ruptura de la simetría de inversión temporal. Por otro lado, variando la energía de sitio entre las dos subredes $\Delta_{\text{AB}} = 2M$, se rompe la simetría de inversión espacial, lo cual nos permite explorar la fase no-topológica semiconductor. En la figura 4.6(b) se tiene

el diagrama de fases topológicas para el modelo de Haldane que se explicará en la siguiente sección con mayor profundidad. Al igual que en la referencia [9], tomamos $\gamma_1/\gamma_0 \leq 1/3$ para que las bandas se toquen, pero no se superpongan. Introducir un pequeño valor de γ_1 inicialmente no altera la situación; sin embargo, para cada valor de ϕ , γ_1 alcanza un valor crítico donde el gap se cierra y cambia de signo. Es importante destacar que este cierre del gap ocurre únicamente en uno de los dos puntos de Dirac, en K_+ para $\gamma_1 = M/3\sqrt{3}$ y en K_- para $\gamma_1 = -M/3\sqrt{3}$: en estos puntos críticos, emergen estados de borde quirales. En cintas de tipo zigzag, K_+ y K_- corresponden a momentos diferentes paralelos a la dirección de la cinta, mientras que en una armchair corresponden al mismo. Al examinar la estructura de bandas para cintas armchair Haldane en la figura 4.6(c), se observan estados con pendientes opuestas, constantes alrededor de $\epsilon = 0$, entre las bandas de estados extendidos. Al calcular el peso sobre la mitad inferior de la cinta, vemos que el estado que se propaga hacia izquierda ($\frac{d\epsilon}{dk} < 0$) tiene una DoS nula, por lo que en el borde inferior los estados solo se pueden propagar hacia la derecha. La aparición de estados de borde significa que el grafeno ha entrado en una fase topológica tras el cierre del gap. Esta fase es similar a la fase del QHE, pero aquí los estados de borde surgen como una propiedad intrínseca de la estructura de bandas, sin la necesidad de aplicar un campo magnético externo.

4.4. Topología

En esta sección introduciremos brevemente los principales conceptos de topología en el contexto de las estructuras de bandas. Centramos nuestra discusión en los puntos de Dirac en una red hexagonal, ya que este es el caso relevante para este trabajo. En un sistema cuántico que depende de un conjunto de parámetros, un cambio lento (adiabático) en estos parámetros transformará los autoestados del Hamiltoniano en otros autoestados. Un sistema que inicialmente se encuentra en algún autoestado estará en un autoestado del Hamiltoniano en cada punto en el tiempo, cuando cambiamos los parámetros. La evolución de un sistema que solo experimenta cambios lentos de los parámetros es descrita por el teorema adiabático. Para una curva cerrada en el espacio de parámetros, el sistema volverá al autoestado inicial pero adquirirá una fase. La fase de Berry es parte de esta fase y depende de la geometría del camino elegido [48]:

$$\gamma_n(C) = i \oint_C d\mathbf{k} \cdot \langle u_n(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} u_n(\mathbf{k}) \rangle. \quad (4.11)$$

Una partícula restringida a una banda de energía n , que realiza adiabáticamente un camino cerrado C en el espacio de momentos, terminará en su estado original adquiriendo una llamada fase de Berry. Aquí, $u_n(k)$ es un autoestado del Hamiltoniano. Para el caso del grafeno, un átomo que rodea cualquiera de los dos puntos de Dirac en una trayectoria cerrada adquirirá por lo tanto un factor de fase. El signo de la fase de Berry es opuesto para los dos puntos de Dirac y su valor total es $\pm\pi$. Cabe destacar que una fase por sí sola no tiene un efecto observable. En la mecánica cuántica, una fase global no tiene efectos observables. Sin embargo, si evolucionamos solo una parte de nuestro sistema, o distintos subsistemas con distintos caminos, la fase de Berry considera diferencias de fases que sí producen efectos observables.

Usando el teorema de Stokes, podemos redefinir la integral de contorno (4.11) como una

integral sobre el área S encerrada por C :

$$\gamma_n(C) = - \int_S dS \Omega_n(k), \quad (4.12)$$

llamada curvatura de Berry. De esta forma, podemos ver que la fase de Berry es análoga a la fase de Aharonov-Bohm que siente una partícula cargada al recorrer una curva que encierra un flujo magnético, mientras que la curvatura de Berry se asemeja al campo magnético. La integral de la curvatura de Berry sobre superficies cerradas, como esferas o toroides, es reconocida por ser topológica y cuantizada en enteros (números de Chern), de manera similar a cómo las cargas magnéticas de los monopolos de Dirac deben cuantizarse para mantener una teoría coherente de la mecánica cuántica para partículas cargadas en campos magnéticos [14].

Dado que cada punto de Dirac está asociado con una fase de Berry, también podemos pensar en cada punto de Dirac como una región con curvatura de Berry finita. La dispersión de la distribución de la curvatura de Berry en el espacio de momento está conectada con el tamaño del gap que se abre entre los puntos de Dirac y está completamente localizada en un solo punto en caso de que estén cerrados [49].

Ahora podemos definir finalmente un invariante topológico para cada banda única n . El número de Chern ν_n se obtiene integrando la curvatura de Berry sobre toda la zona de Brillouin

$$\nu_n = \frac{1}{2\pi} \int_{k \in BZ} d^2k \Omega_n(k). \quad (4.13)$$

En caso de una red hexagonal normal y dos puntos de Dirac cerrados con fase de Berry opuesta $\pm\pi$, permanecemos en una estructura de banda trivial. Sin embargo, si se rompe la simetría de inversión temporal, la fase de Berry de un solo punto de Dirac cambia de signo y la banda se caracteriza por una topología no trivial. Al igual que para el modelo SSH, vemos que la relación de dispersión no es suficiente para revelar el comportamiento del material. Más bien, está caracterizado por los autoestados asociados.

4.5. Interacción del dímero con nanocintas de grafeno y de Haldane

Comenzamos nuestro análisis considerando una cinta de grafeno de bordes armchair con $N = 29$ y un ancho de 31 celdas unidad. Con este ancho se tiene que el material se comporta como un metal. Consideramos esta terminación frente a la zigzag puesto que en el caso metálico de armchair ambas tienen un comportamiento análogo, pero la banda plana del borde zigzag aparecerá como un pico agudo en la DoS y dificultará el análisis. Acercamos la molécula a la cinta para formar el sistema dímero-sustrato. Ubicamos la molécula a una distancia $0.1a\mathbf{e}_z$ por sobre el sustrato, con su eje de ligadura en $\theta = 0$ y su centro a la mitad del largo de la cinta en \mathbf{e}_x , en el centro de la celda unidad hexagonal, como se muestra en la figura 4.7. Comenzamos dejando la posición en \mathbf{e}_y como variable libre. Establecemos $b = 0.5$ para el factor de decaimiento del enlace, de forma que se interactúa con un radio de aproximadamente 4

sitios. Para la intensidad del acople γ_d se ajusta un valor $\alpha = 0.1$ de modo que los estados de la molécula se encuentren en las cercanías de los conos de Dirac y elegimos un γ_x pequeño para permanecer dentro del régimen perturbativo.

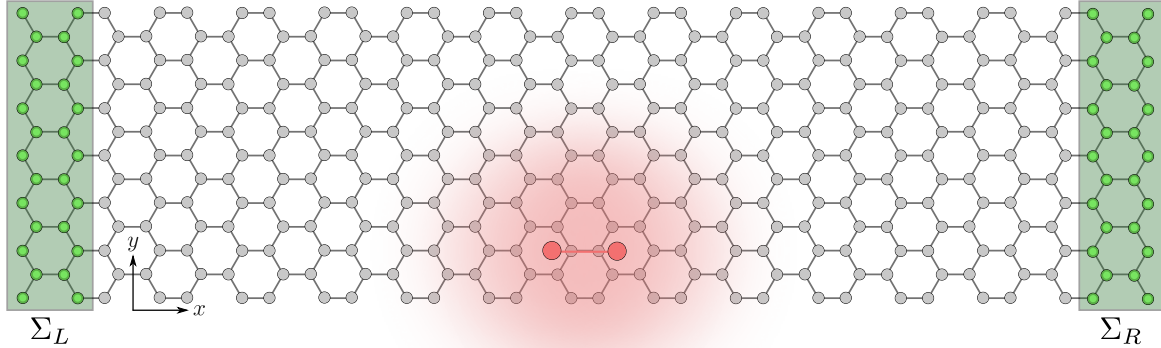


Figura 4.7: Esquema de la interacción entre los sitios de la nanocinta de grafeno con borde armchair y el dímero. En los extremos se encuentran reservorios de electrones, que son extensiones semi-infinitas de la cinta.

En la figura 4.8(a) se muestran las funciones espectrales de los estados enlazante y antienlazante para distintas posiciones y sobre el sustrato, manteniendo constante el radio molecular $R = a$. En particular, se presentan las funciones espectrales relacionadas con la ocupación debido a la corriente proveniente del contacto izquierdo. Se comienza acercando la molécula desde fuera del borde inferior de la cinta hasta el superior. Lejos de la cinta, el nivel enlazante se encuentra a una menor energía que el antienlazante, cuya intensidad es cercana a cero. Al interactuar con el sustrato, se produce una inversión energética de los niveles, favoreciendo la ocupación del estado antienlazante sobre el enlazante. Se observa una simetría en el eje y , es decir, para ambos bordes de la cinta se tiene el mismo comportamiento de la función espectral. Además, se aprecia la interacción con una segunda banda de energía a partir de $\epsilon > 0.20\gamma_0$, evidenciada por el ensanchamiento del pico asociado al estado ligante. También podemos ver oscilaciones en la función espectral al variar la coordenada y . En particular, notamos una estructura con nodos equiespaciados para ambos estados: $y = \frac{3}{2}na$ para el antiligante, mientras que $y = (n + \frac{1}{2})a$ para el ligante. Esta estructura posiblemente esté relacionada al confinamiento de la función de onda en y para el rango de las energías moleculares. En 4.8(b), se fija la posición en $y = -9a$ y se varía el radio molecular, y se observa que el estado antiligante domina frente al ligante. Observamos que, al igual que en el capítulo 3, el estado antienlazante presenta nodos, pero el enlazante ya no. La energía de los estados moleculares tiende a un único valor a medida que el radio aumenta, debido al decaimiento del acople molecular, pero no tiende a cero por la interacción con el sustrato.

Los niveles moleculares hibridizados no están ocupados en equilibrio, a $\mu_0 = 0$, por lo que aplicamos un potencial bias para inducir la desestabilización del dímero. Al establecer una diferencia de potencial de $eV/2 = 0.15\gamma_0$, se logra una ocupación del estado antienlazante, tal como se evidencia en la figura 4.9(a). Fuera del sustrato, la molécula se encuentra ligada; mientras que al interactuar con el bulk del material, se promueve su disociación. Manteniendo la posición $y = -9a$, las ocupaciones observadas en la figura 4.9(b) indican que, al igual

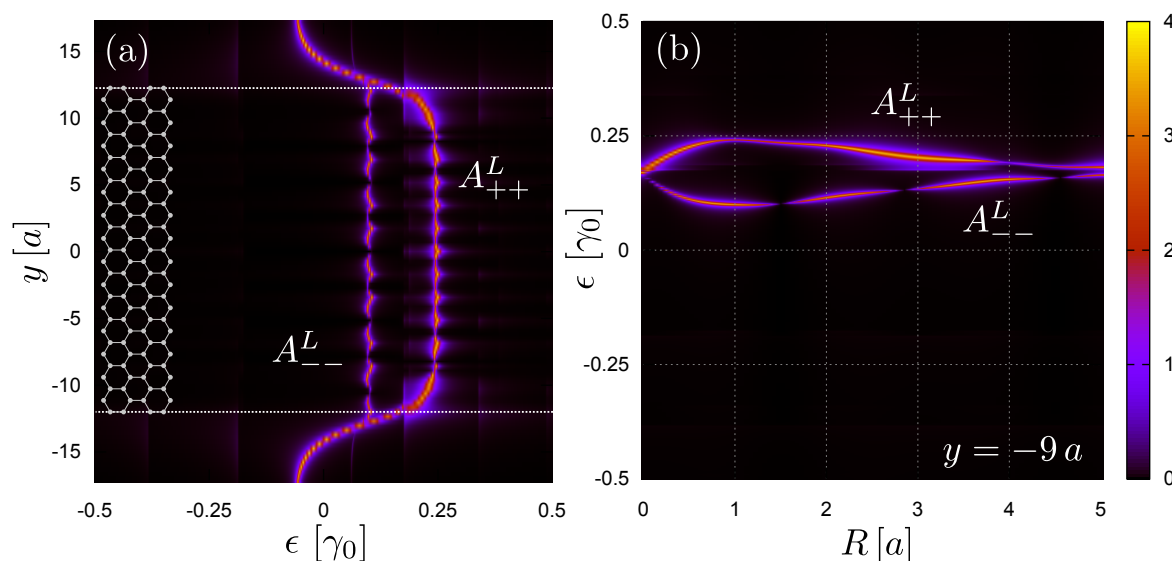


Figura 4.8: Funciones espectrales de los estados enlazante y antienlazante en escala logarítmica en función de (a) la posición del dímero en y sobre la nanocinta de grafeno con borde armchair y (b) el radio molecular para $y = -9a$. Los parámetros utilizados son: $E_d = 0$, $b = 0.5$, $\theta = 0$, $\gamma_x = 0.2\gamma_0$, $\alpha = 0.1$, $R_{0z} = 0.1a$.

que para los sustratos unidimensionales, cuando $R \rightarrow 0$ el estado antienlazante se desacopla del sustrato debido a la simetría de interacción entre ambos lados de la molécula. Se observan las oscilaciones previamente mencionadas en la población del estado antienlazante, mientras que la del estado enlazante permanece casi nula. Este predominio en la ocupación del estado antienlazante sugiere una probable disociación de la molécula al interactuar con el sustrato, como se ilustra en la superficie de energía potencial en función del radio mostrada en la figura 4.9(c). Si el dímero aislado posee un radio molecular $R > 0.6a$, al interactuar con la nanocinta de grafeno con bias tenderá a disociarse: otra vez, la corriente electrónica es desestabilizante. Este análisis considera la posición de la molécula sobre el borde inferior, pero es aplicable a cualquier posición en y , siempre y cuando la función espectral del estado antienlazante no presente un nodo en la posición transversal del centro de la molécula, es decir, $\mathbf{R}_0 \cdot \mathbf{e}_y = y$.

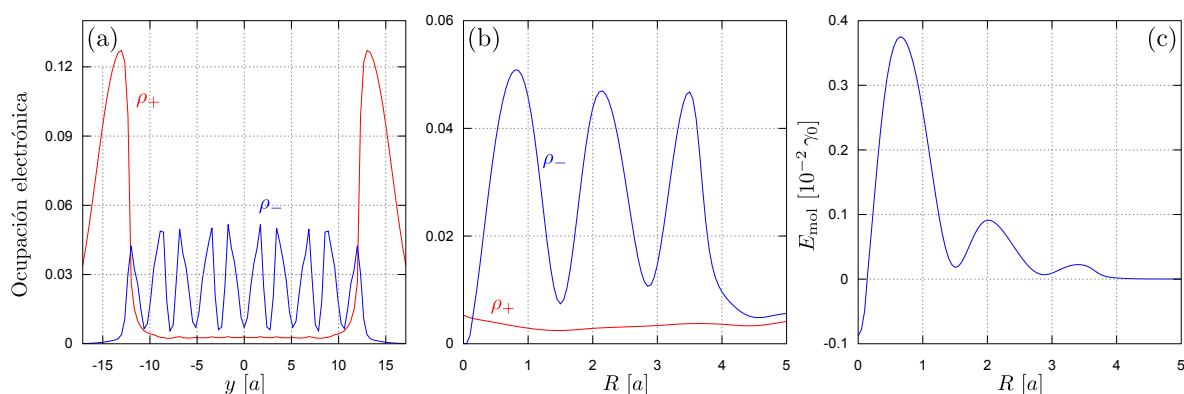


Figura 4.9: Molécula diatómica en sustrato de grafeno con borde armchair: (a)-(b) Ocupaciones de los estados moleculares enlazante (rojo) y antienlazante (azul) en función de la posición y para $R = a$ (a) y en función de R para $y = -9a$ (b). (c) Energía molecular para el caso mostrado en (b). Se usan los mismos parámetros que en la figura 4.8, junto con $k_B T = 10^{-3}\gamma_0$, $\mu_0 = 0$, y $eV = 0.3\gamma_0$.

A continuación, sustituimos la nanocinta de grafeno por una de Haldane. Para esto, mantenemos idénticos a grafeno los parámetros espaciales y de interacción con el sustrato y agregamos el hopping a segundos vecinos que induce la fase topológica a $\gamma_1 = 0.1 \gamma_0$ con una fase $\phi = \pi/2$. Esta configuración garantiza que los niveles energéticos de la molécula no interactúen con los estados extendidos del sustrato, sino exclusivamente con los estados quirales.

En la figura 4.10(a), se presentan las funciones espectrales a izquierda de los estados enlazante y antienlazante para variadas posiciones en y de la molécula. Lejos del sustrato y en el borde, los niveles moleculares exhiben una hibridación y una inversión de estados análogo a lo observado en grafeno. No obstante, la notable diferencia radica en que la ocupación de los estados moleculares es exclusiva del borde inferior, desapareciendo hacia el interior de la cinta y anulándose completamente en el borde superior, que es consecuencia del decaimiento exponencial del estado de borde hacia el interior de la muestra. Este fenómeno se invierte en las funciones espectrales a derecha, según se muestra en 4.10(b), donde se manifiesta el carácter quiral del estado de borde. Ya que en el borde inferior solo es posible la corriente de izquierda a derecha, y viceversa, concluimos que es la transferencia de carga la responsable de que haya ocupación en los estados moleculares, y seríamos capaces de controlarla mediante la elección del borde sobre el que se coloca la molécula. Para la figura (c) se fija la posición $y = -9a$ al igual que antes y se muestran las funciones espectrales moleculares en función del valor de R .

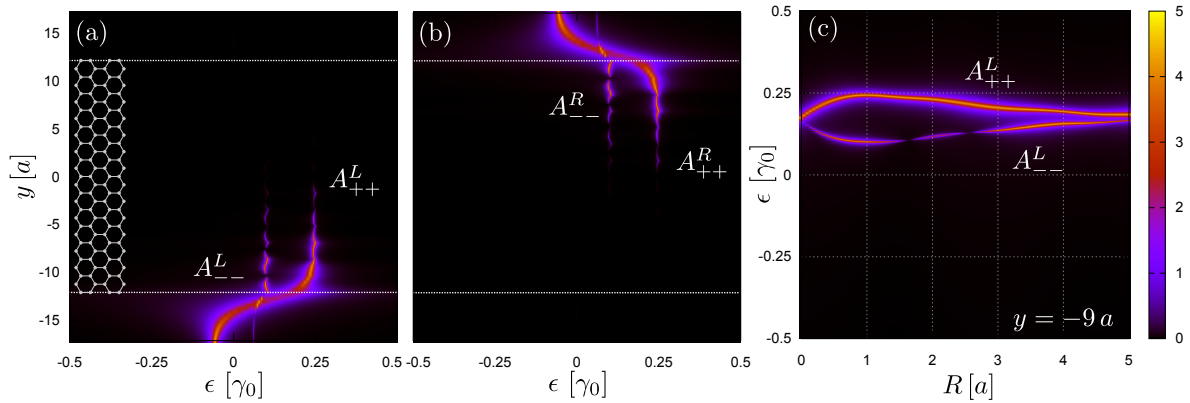


Figura 4.10: Funciones espectrales (a) L y (b) R de los estados enlazante y antienlazante en escala logarítmica en función de la posición del dímero en y sobre la nanocinta de Haldane con borde armchair. (c) Función espectral L según el radio molecular para $y = -9a$. Los parámetros utilizados son: $E_d = 0$, $b = 0.5$, $\theta = 0$, $\gamma_1 = 0.1 \gamma_0$, $\phi = \pi/2$, $\gamma_x = 0.2 \gamma_0$, $\alpha = 0.1$, $R_{0z} = 0.1a$.

Mediante la aplicación de un bias, logramos ocupar el estado antienlazante en la nanocinta de Haldane, al igual que para grafeno. Las ocupaciones resultantes en la nanocinta de Haldane, ilustradas en la figura 4.11(a), se analizan en función de la posición transversal y para un potencial que induce una corriente de izquierda a derecha. En comparación con grafeno, observamos una mayor ocupación localizada en el borde inferior y una disminución significativa dentro del material. La redistribución de la ocupación hacia los bordes se debe a los estados de borde localizados, mientras que la ausencia de ocupación en el borde superior es consecuencia de la quiralidad de los mismos: por el borde superior no pueden circular electrones de izquierda a derecha, por lo que no hay transferencia de carga hacia la molécula y no se puebla el antibonding.

A su vez, la población del estado enlazante de Haldane también excede la de grafeno fuera de la cinta, en las cercanías del material (advertimos que decae luego de alejarse $4a$, según el parámetro de decaimiento de acople b que usamos). Es decir, la nanocinta de Haldane logra una mayor interacción a distancia con la molécula, utilizando el mismo parámetro de acople γ_x . Esto, posiblemente, tenga su origen en la forma de la función de onda asociada a cada modelo: para estas energías, los estados extendidos en grafeno tienen menor probabilidad en los bordes que en su interior, mientras que en Haldane, dichas probabilidades son opuestas. En ambos materiales, el estado ligante tiene una ocupación cercana a cero en el bulk debido a la inversión de los niveles de energía mencionada anteriormente. Esto resulta en la desestabilización de la molécula cuando se adsorbe sobre el sustrato, independientemente de la posición y , excepto en los nodos del nivel antienlazante. Manteniendo el dímero en un extremo de la cinta con $y = -9a$, estudiamos nuevamente las ocupaciones en función del radio molecular, como se muestra en la figura 4.11(b). Notamos que las ocupaciones totales para las nanocintas de Haldane son aproximadamente el doble que las de grafeno. También obtenemos una curva de energía efectiva que muestra la desestabilización de la molécula para cualquier radio $R > 0.6a$, presentada en (c). En resumen, tanto la nanocinta de grafeno convencional como la nanocinta de Haldane desestabilizan el dímero y promueven la disociación molecular.

En condiciones de equilibrio, un escenario hipotético se podría obtener si fuéramos capaces de tomar $\mu_0 = 0.15 \gamma_0$.¹ En este caso, es interesante notar que para grafeno, la ocupación del estado antienlazante se incrementa por tener dos contactos que lo alimentan, mientras que para Haldane solo contribuye el contacto izquierdo, debido a la quiralidad del estado de borde. En consecuencia, la ocupación del estado antienlazante para Haldane no cambia respecto al caso fuera de equilibrio.

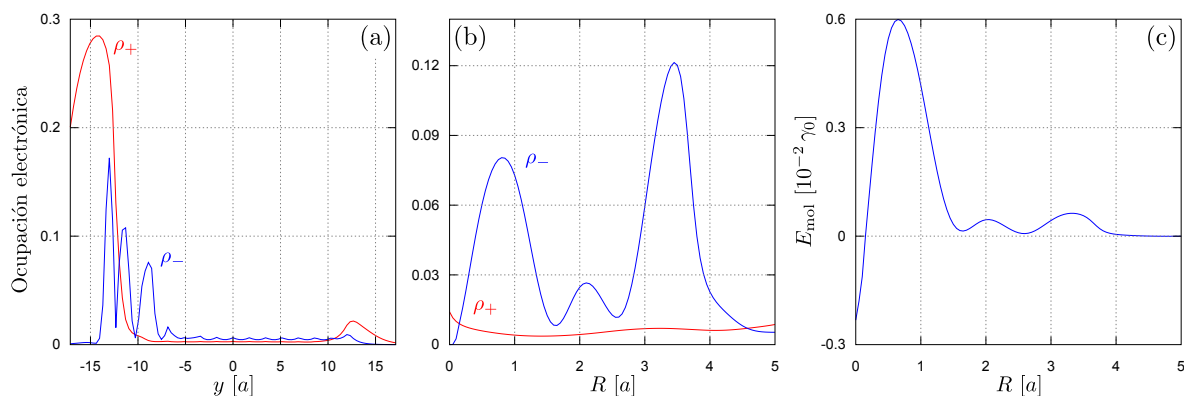


Figura 4.11: Molécula diatómica en sustrato con borde armchair y modelo de Haldane: (a)-(b) Ocupaciones de los estados moleculares enlazante (rojo) y antienlazante (azul) en función de la posición y para $R = a$ (a) y en función de R para $y = -9a$ (b). (c) Energía molecular para el caso mostrado en (b). Se usan los mismos parámetros que en la figura 4.10, junto con $k_B T = 10^{-3} \gamma_0$, $\mu_0 = 0$, y $eV = 0.3 \gamma_0$.

Lo que diferencia los sustratos debería ser su comportamiento ante el desorden. Para analizar esto, introducimos impurezas en las nanocintas mediante la forma de vacancias aleatorias en la red hexagonal. Un modo de modelar el desorden aleatorio es asignar a cada sitio un

¹En realidad, el efecto equivalente se podría lograr bajando los niveles de energía de la molécula mediante un potencial de compuerta.

número aleatorio entre 0 y 1, y si ese número es mayor a $1 - n/100$, con n entre 0 y 100, eliminar el carbono correspondiente. Así, n representa el porcentaje de desorden deseado. Al eliminar un átomo de C del plano de grafeno, tres átomos de C quedan con un enlace no saturado (un *dangling bond*). Cuando el sistema relaja, por lo general dos de los átomos de carbono no saturados forman un enlace covalente débil, resultando en un reordenamiento pentagonal, mientras que el tercer átomo de carbono no saturado se mueve radialmente fuera del plano [50]. También puede ocurrir que las vacantes únicas migren en el plano del grafeno y se estabilicen cuando se recombinan con otra, resultando en defectos de divacancia [51]. Para nuestros propósitos, para estabilizar el exceso de carga debido a la creación de la vacancia, es suficiente con pasivar la nanocinta eliminando aquellos carbonos que quedan acoplados al resto de la red mediante un solo elemento de hopping. Es importante mencionar que no se introduce desorden dentro de los contactos.

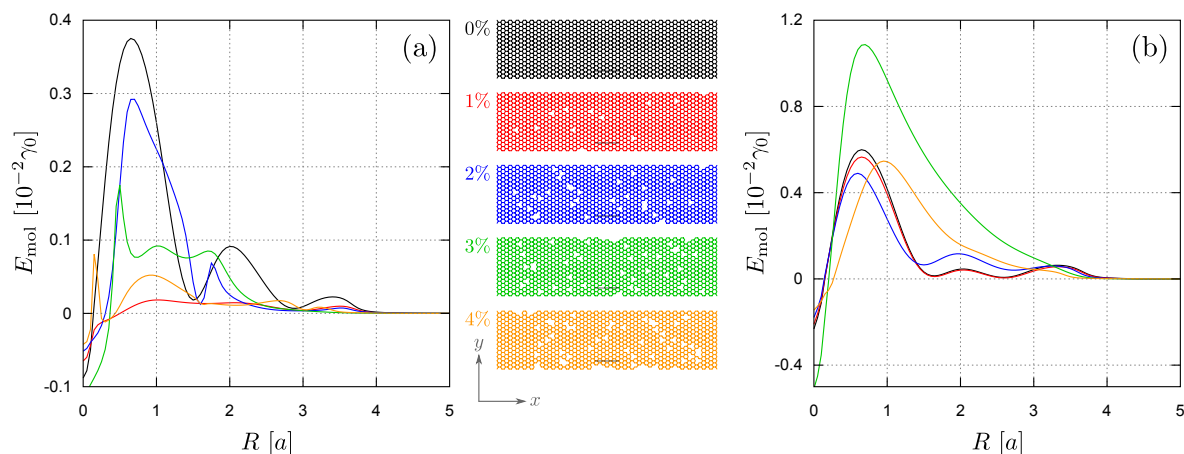


Figura 4.12: Energía molecular en función del radio de la molécula para nanocintas de grafeno convencional (a) y modelo de Haldane (b) para distintos porcentajes de desorden de vacancias (ver esquema entre paneles).

En la figura 4.12 se muestran las energías moleculares en función del radio para una molécula colocada en $y = -9a$ sobre grafeno prístino o topológico (Haldane) con diferentes porcentajes de vacancias, cuya posición en la cinta está representada en los esquemas intermedios. Para desorden al 1%, notamos que la energía del dímero sobre la lámina de grafeno se reduce drásticamente. En particular, disminuye notoriamente la ocupación del estado anti-enlazante. En contraste, para la nanocinta de Haldane, apenas se distingue la disminución en energía. Con un 2% de vacancias, se tiene que la energía en grafeno disminuye aproximadamente un 25% de su valor sin vacancias, mientras que en el caso topológico se advierte una variación de aproximadamente un 15% en la energía máxima. En el caso de 3% de vacancias, la energía sobre grafeno disminuye un 75% respecto al valor original. Por el contrario, en la nanocinta de Haldane, la energía se duplica respecto al caso sin desorden. Este efecto puede deberse a que se encuentra una vacancia en el borde en las cercanías del dímero, por lo que la molécula se encuentra efectivamente más cerca del borde de la cinta, y esa situación aumentaría la ocupación del estado anti-enlazante, como se veía en la figura 4.11. Por último, para un 4% de vacancias, observamos que en grafeno la energía de la molécula sigue disminuyendo, mientras que en Haldane su máximo sigue igual al caso de 1% de vacancias, es decir apenas

por debajo del caso ordenado. Además de la variación en magnitud del máximo de energía, advertimos que la energía molecular del grafeno atraviesa cambios estructurales con la incorporación del desorden, mientras que la de Haldane permanece con una curvatura similar para los distintos niveles de desorden. En resumen, la presencia de desorden en la nanocinta de grafeno disminuye notoriamente la contribución antienlazante a la energía molecular, mientras que se observa una mayor estabilidad frente a perturbaciones de la red para el grafeno topológico, e incluso beneficiar la disociación del dímero. Si bien estos resultados muestran una clara sensibilidad en grafeno prístino, que no es observada en el caso topológico, notamos que la energía molecular depende de la ubicación de las vacancias en la red. Para independizarnos de estas posiciones particulares de las vacancias, sería necesario preparar una mayor cantidad de muestras con el mismo porcentaje de vacancias, para tomar promedios $\langle E_{\text{mol}} \rangle$ sobre un número razonable de realizaciones.

Capítulo 5

Conclusiones

Mediante un modelo atomístico simplificado, basado en Hamiltonianos TB y en combinación con el formalismo de funciones de Green de no-equilibrio, el presente trabajo abordó el estudio de la interacción entre un dímero y un sustrato conformado por: cadenas metálicas, cadenas no-metálicas o nanocintas de grafeno en condiciones fuera del equilibrio, enfocándose en comprender cómo la variación en la estructura electrónica de estos sustratos y la aplicación de voltajes puede influir en la desestabilización del enlace molecular.

En un primer lugar se profundizó en el análisis de las cadenas metálicas, donde se examinó la influencia del sustrato sobre la densidad de los estados moleculares y viceversa, la transmitancia a través de la muestra y en las ocupaciones de equilibrio y de no-equilibrio. Es notable cómo los estados moleculares se mezclan con los de la cadena, dando lugar a estados hibridizados. Esta mezcla de estados afecta directamente la DoS del sistema y, por lo tanto, sus propiedades electrónicas como la transmitancia. Observamos que, controlando la intensidad del acople con el sustrato, es posible invertir los estados moleculares para favorecer la disociación y se estableció una diferencia de potencial para lograr ocupar el estado antienlazante cuando su energía se encuentra por sobre la energía de Fermi. La discusión sobre el desacople de los estados moleculares del sustrato en configuraciones de alta simetría ilustró la importancia de la geometría y la simetría en las interacciones electrónicas. Este fenómeno tiene implicaciones directas en las propiedades de transporte del sistema, como se evidencia en el análisis de la transmitancia y la función espectral. Utilizamos, además, el valor promedio de la energía de la molécula y su variación con el radio del dímero como cantidad de interés para estudiar la estabilidad de la molécula en presencia de un sustrato. Esta superficie de energía potencial permitió obtener información sobre posibles estados estables o metaestables del sistema. Luego nos centramos en cadenas no-metálicas, introduciendo un nuevo régimen donde los estados moleculares pueden caer dentro del gap. La posible presencia de estados enlazantes y antienlazantes dentro de la brecha de energía implica que la interacción de la molécula con el sustrato puede llevar a situaciones donde, dependiendo de la configuración geométrica y los parámetros de acoplamiento, alguno de los estados moleculares pueda participar activamente en los procesos de conducción, mientras que el otro quede aislado. Una forma de lograr este efecto es mediante la interacción misma del dímero con la cadena, puesto que el estado enlazante se mezcla más con el sustrato que el antienlazante, manifestando una asimetría en su curvatura y en su posición con respecto al gap. Por otro lado, se propone

el uso de un potencial de compuerta para manipular la posición energética de los estados moleculares respecto al gap. En ambos casos, para los parámetros utilizados, fue necesario el voltaje a través de la muestra para ocupar el estado antienlazante puesto que interactuaba con la banda de conducción.

En resumen, en los modelos unidimensionales se encontraron tres mecanismos de disociación molecular inducida por corriente:

1. Mediante la inversión de los niveles moleculares.
2. Por el aprovechamiento del gap gracias a la asimetría de interacción.
3. Por la aplicación de voltajes de compuerta.

Nótese que los catalizadores tradicionales suelen ser metálicos debido al mecanismo HOMO-LUMO para poblar (despoblar) el estado antienlazante (enlazante) en equilibrio, mientras que esta condición no es necesaria si se tiene a disposición el uso de corrientes.

Pasando a los sistemas bidimensionales, exploramos con detalle la interacción entre una molécula y nanocintas de grafeno convencional y grafeno topológico, descrito mediante el modelo de Haldane. Se comenzó examinando una nanocinta de grafeno prístino con borde armchair, estudiando cómo la posición relativa del dímero con respecto al borde y su interacción con las bandas del sustrato influyen en la ocupación de los estados moleculares. Los resultados mostraron una inversión de estados moleculares al acercarse el dímero al sustrato, cuya ocupación es posible si se establece una diferencia de potencial longitudinal, lo cual sugiere un mecanismo prometedor para el uso de grafeno como catalizador en su bulk. Además, se identificaron efectos por la simetría geométrica del sistema, similares a los encontrados en los modelos unidimensionales. Posteriormente, se extendió el análisis al caso de una nanocinta de Haldane, incluyendo saltos a segundos vecinos en la muestra de grafeno convencional. Observamos la misma inversión de estados que en el caso anterior, pero con la particularidad de que la ocupación de los estados de la molécula es posible solo en los bordes: la presencia de estados de borde topológicos conduce a un mecanismo de interacción más localizado y direccionado entre el dímero y el sustrato. Finalmente, se exploró la respuesta de las nanocintas de grafeno y Haldane ante el desorden, introduciendo vacancias aleatorias en la red. Se observó que el desorden tiene un impacto significativo en la energía molecular en el caso del grafeno convencional, mientras que la nanocinta de Haldane muestra una mayor estabilidad frente a perturbaciones de la red. Este resultado destaca la importancia de la fase topológica del material y el potencial de los materiales topológicos en el diseño de dispositivos catalizadores.

Como continuación de este trabajo, proponemos realizar un análisis estadístico de muestras con igual porcentaje de vacancias y explorar otros tipos de desorden, como el de tipo Anderson o el de impurezas localizadas. Además, se puede adoptar un enfoque más realista para modelar las ocupaciones e interacciones electrónicas del sistema, incorporando interacciones electrón-electrón mediante una aproximación de campo medio. A su vez, sería interesante investigar el efecto de la transferencia de carga para la desestabilización molecular en modelos de aislantes topológicos que incluyan el espín, como el de Kane-Mele, donde se tienen corrientes en ambas direcciones en los bordes. Puede ser interesante extender el modelo de sustrato utilizado o alguna variación del mismo para el caso de aislantes topológicos tridimensionales o

semimetales de Dirac/Weyl para dar cuenta de efectos de superficie en la catálisis. Estas perspectivas futuras posibilitarían una comprensión más profunda y realista del sistema estudiado, contribuyendo al campo emergente de la catálisis mediada por aislantes topológicos.

Apéndice A

Métodos recursivos para el cálculo de la función de Green

Para encontrar una expresión para la *self-energy* Σ de los contactos semi-infinitos, podemos aprovechar su estructura periódica. En particular, la forma tridiagonal a bloques del Hamiltoniano puede ser explotada mediante un proceso de decimación iterativo como el que realizamos para el sistema tripartito, como se explica en [39]. Este proceso es representado esquemáticamente en la Fig. A.1. En la fila superior, el paso (0), representa las capas princi-

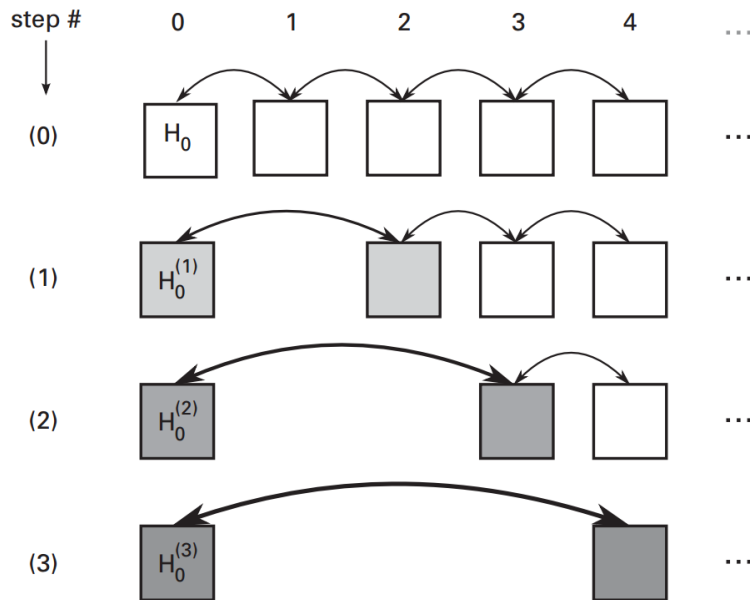


Figura A.1: Esquema representando el procedimiento recursivo para calcular la función de Green. Figura tomada de [39].

pales del Hamiltoniano semi-infinito del contacto, numeradas desde 0 en adelante, donde H_0 es el bloque matriz Hamiltoniano intracapa, mientras que H_1 y H_{-1} son los Hamiltonianos entre capas que conectan con la siguiente capa a la izquierda o a la derecha, respectivamente. En el paso (j), la capa j se elimina, renormalizando así las matrices Hamiltonianas de bloque adyacentes. Sus valores actualizados se denotan por $H_0^{(j)}$, sombreados en gris en la Fig. A.1,

y el Hamiltoniano efectivo se escribe como:

$$\mathbf{H}_{\text{cont}}^{\text{eff}(n)} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_0^{(j)} & \mathbf{H}_1^{(j)} & \mathbf{0} & \dots & & \\ \mathbf{H}_{-1}^{(j)} & \mathbf{H}_0^{(j)} & \mathbf{H}_1 & \mathbf{0} & \dots & \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_{-1} & \mathbf{H}_0 & \mathbf{H}_1 & \mathbf{0} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

donde

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0^{(j)}(\varepsilon) &= \mathbf{H}_0^{(j-1)} + \mathbf{H}_{-1}^{(j-1)} \mathbf{G}_{(j-1)}^{0r}(\varepsilon) \mathbf{H}_1^{(j-1)}, \\ \mathbf{H}_{\pm 1}^{(j)}(\varepsilon) &= \mathbf{H}_{\pm 1}^{(j-1)} \mathbf{G}_{(j-1)}^{0r}(\varepsilon) \mathbf{H}_{\pm 1}^{(j-1)}, \\ \mathbf{G}_{(j-1)}^{0r}(\varepsilon) &= [(\varepsilon + i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}_0^{(j-1)}(\varepsilon)]^{-1}, \\ \mathbf{H}_0^{(0)} &= \mathbf{H}_0, \quad \mathbf{H}_{\pm 1}^{(0)} = \mathbf{H}_{\pm 1}. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Estableciendo una pequeña parte imaginaria η , luego de suficientes pasos de decimación, $\mathbf{H}_0^{(n)}(\varepsilon)$ convergerá y se pueden calcular las funciones de Green asociadas. Esto cierra el bucle para el cálculo de las correcciones de la *self-energy*. Para N pasos de decimación, el costo computacional será proporcional a $N \times n^3$ (ya que las inversiones de matrices en cada paso requieren operaciones n^3). Un método más rápido que aprovecha la invarianza translacional

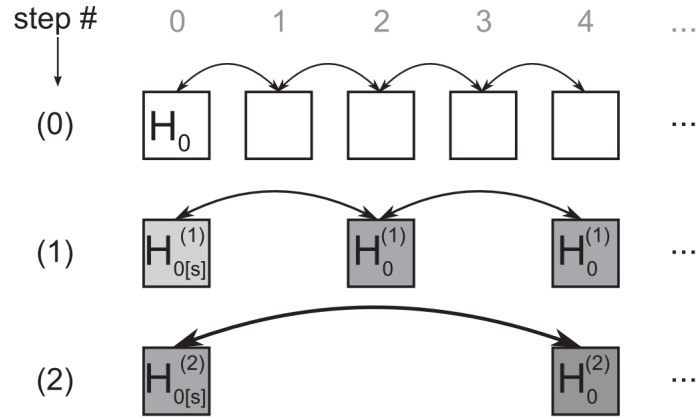


Figura A.2: Esquema representando el procedimiento recursivo alternativo más eficiente para calcular la función de Green. Figura tomada de [39].

de los contactos [52] se ve en la Fig. A.2, donde en cada paso se eliminan la mitad de las capas, en vez de solo una. El Hamiltoniano efectivo luego de j iteraciones está dado por

$$\mathbf{H}_{\text{cont}}^{\text{eff}(n)} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{0[s]}^{(j)} & \mathbf{H}_1^{(j)} & \mathbf{0} & \dots & & \\ \mathbf{H}_{-1}^{(j)} & \mathbf{H}_0^{(j)} & \mathbf{H}_1 & \mathbf{0} & \dots & \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_{-1} & \mathbf{H}_0 & \mathbf{H}_1 & \mathbf{0} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

donde ahora se distinguen las capas de la superficie de las del bulk con

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{0[s]}^{(j)}(\varepsilon) &= \mathbf{H}_{0[s]}^{(j-1)} + \Sigma_+(\varepsilon), \\
\mathbf{H}_0^{(j)}(\varepsilon) &= \mathbf{H}_0^{(j-1)} + \Sigma_+(\varepsilon) + \Sigma_-(\varepsilon), \\
\mathbf{H}_{\pm 1}^{(j)}(\varepsilon) &= \mathbf{H}_{\pm 1}^{(j-1)} \mathbf{G}_{(j-1)}^{0r}(\varepsilon) \mathbf{H}_{\pm 1}^{(j-1)}, \\
\Sigma_{\pm 1} &= \mathbf{H}_{\pm 1}^{(j-1)} \mathbf{G}_{(j-1)}^{0r}(\varepsilon) \mathbf{H}_{\pm 1}^{(j-1)} \\
\mathbf{G}_{(j-1)}^{0r}(\varepsilon) &= [(\varepsilon + i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}_0^{(j-1)}(\varepsilon)]^{-1}, \\
\mathbf{H}_0^{(0)} &= \mathbf{H}_{0[s]}^{(0)} = \mathbf{H}_0, \quad \mathbf{H}_{\pm 1}^{(0)} = \mathbf{H}_{\pm 1}.
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Luego de N pasos, la capa superficial de Hamiltoniano $\mathbf{H}_{0[s]}^{(N)}$ incorpora el efecto de $2^N - 1$ capas vecinas, a diferencia del método anterior que incorporaba N . Utilizaremos este método recursivo en los cálculos de este trabajo, tanto para los contactos como para calcular la función de Green de la muestra. En el caso que las dimensiones de las capas son irregulares o se pierde la periodicidad de la red, estos esquemas recursivos dejan de ser válidos o pueden volverse ineficientes.

Apéndice B

Topología en el modelo SSH

Inicialmente un área de la matemática, la topología estudia las propiedades de cuerpos modificados por transformaciones continuas. Por ejemplo, una taza y una anillo son equivalentes desde un punto de vista topológico, ya que que tienen la misma cantidad de huecos. Sin embargo, estos objetos no son topológicamente equivalentes a una pelota, cuyo número de huecos es cero. En sistemas de materia condensada, hay cantidades análogas a los huecos llamadas invariantes topológicos que no pueden cambiar suavemente, es decir bajo deformaciones adiabáticas. Aunque este tipo de invarianza topológica no pueda ser visualizada, toda la robustez de protección topológica proviene de su existencia. En el caso del modelo SSH, las transformaciones continuas son las variaciones de las interacciones intercelda e intracelda.

El modelo SSH se puede analizar topológicamente con la función \mathbf{d} de la descomposición del Hamiltoniano de Bloch con matrices de Pauli $\mathbf{H}_k = \mathbf{d}(k) \cdot \boldsymbol{\sigma}$, donde $\mathbf{d} = (d_x, d_y, d_z) = (\gamma_0 + \gamma_1 \cos(2ka), \gamma_1 \sin(2ka), 0)$. Esta función define una circunferencia de radio γ_1 que se traslada γ_0 unidades desde el origen, en el eje horizontal, como se muestra en la Fig. B.1(b). A partir de esto, se define el número de enrollado o *winding* ν .

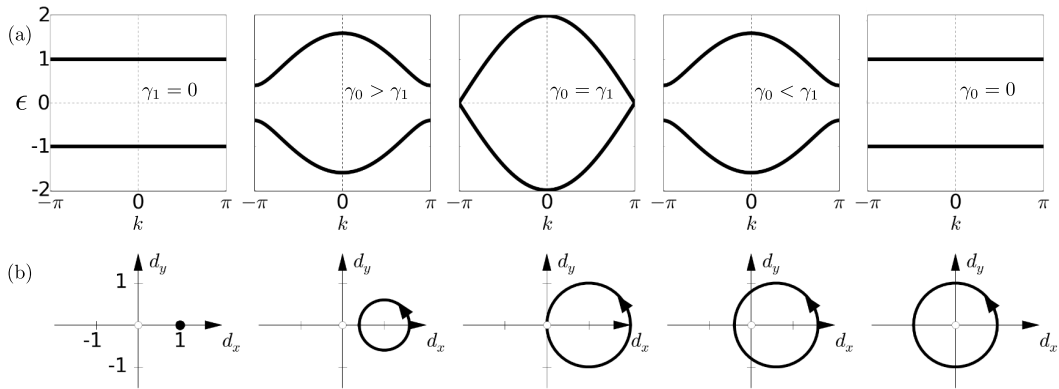


Figura B.1: (a) Bandas de energía de la cadena SSH según la relación entre el acople intra- e intermolecular, γ_0 y γ_1 . (b) Circunferencias dadas por el vector $\mathbf{d}(k)$ representando el Hamiltoniano de Bloch en el bulk.

Si la circunferencia no encierra el origen, se tiene que $\nu = 0$, lo cual ocurre cuando $\gamma_0 > \gamma_1$, y este tipo de aislante se dice trivial. Aumentando el valor de la interacción intercelda, se alcanza la situación en la que $\gamma_0 = \gamma_1$, lo que resulta en un número de winding indefinido y un comportamiento metálico. Continuando este aumento de esta interacción entre las subredes

con $\gamma_0 < \gamma_1$, llegamos a que la circunferencia encierra el origen y por lo tanto el número de arrollado es $\nu = 1$, obteniendo así un aislante topológico.

En la situación donde $\gamma_1 > \gamma_0$, se tiene un intervalo de energía prohibida, como en el caso trivial. Sin embargo, cuando el sistema es finito se distingue la presencia de un par niveles de energía cero, la energía de sitio de cada átomo, cuyas funciones de onda están localizadas en los extremos de la cadena (es decir, decaen exponencialmente). A diferencia del caso trivial, vemos que si llevamos la desigualdad al extremo tomando $\gamma_0 = 0$, tenemos una cadena completamente dimerizada, pero ahora quedan dos átomos no enlazados en los extremos que tienen energía cero, originando los niveles localizados [53].

En general, el número de winding no cambiará siempre que se mantengan las condiciones de $\gamma_0 > \gamma_1$ ó $\gamma_0 < \gamma_1$. Este número será indefinido, como ya se mencionó, en el caso metálico o cuando se rompe la llamada simetría quiral del sistema, la que origina los estados de borde. Esta simetría refleja la presencia de dos sitios no equivalentes dentro del sistema, debido a la alternancia de los enlaces. La simetría quiral puede romperse, y en este caso, la circunferencia definida por la función \mathbf{d} abandona el plano xy , por lo tanto, el número de winding no puede definirse. En el caso unidimensional, el número de winding se llama fase de Zak y se obtiene mediante la expresión:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \oint \frac{1}{|\mathbf{d}|} \left(\mathbf{d}(k) \times \frac{d}{dk} \mathbf{d}(k) \right)_z dk. \quad (\text{B.1})$$

Se ha demostrado que cuando el número topológico es distinto de cero, hay estados de energía cercanos a cero localizados. Esta característica se llama correspondencia entre el interior y el borde (*bulk-boundary correspondence*).

Bibliografía

- [1] IUPAC, *Dictionary of the International Union of Pure and Applied Chemistry*, 3rd ed. (2019).
- [2] W. Furter and A. C. Society, *A Century of Chemical Engineering* (Springer US, 1982).
- [3] IPCC, *2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Cambridge University Press, 2021).
- [4] X. Chia and M. Pumera, “Characteristics and performance of two-dimensional materials for electrocatalysis,” *Nat. Catal.* **1**, 909 (2018).
- [5] L. Wang, Z. Sofer, and M. Pumera, “Will any crap we put into graphene increase its electrocatalytic effect?” *ACS Nano* **14**, 21 (2020).
- [6] Y. Wang, J. Mao, X. Meng, L. Yu, D. Deng, and X. Bao, “Catalysis with two-dimensional materials confining single atoms: Concept, design, and applications,” *Chem. Rev.* **119**, 1806 (2019).
- [7] L. Zhao, B. Wang, and R. Wang, “A critical review on new and efficient 2d materials for catalysis,” *Adv. Mater. Interfaces* **9**, 2200771 (2022).
- [8] H. Zhang, “Ultrathin two-dimensional nanomaterials,” *ACS Nano* **9**, 9451 (2015).
- [9] F. D. M. Haldane, “Model for a quantum Hall effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the “parity anomaly”,” *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
- [10] C. L. Kane and E. J. Mele, “ Z_2 topological order and the quantum spin Hall effect,” *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005).
- [11] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, “Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells,” *Science* **314**, 1757 (2006).
- [12] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, “A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase,” *Nature* **452**, 970 (2008).
- [13] S. Tang *et al.*, “Quantum spin Hall state in monolayer 1T'-WTe₂,” *Nature Phys.* **13**, 683 (2017).
- [14] M. Z. Hasan and C. L. Kane, “Colloquium: Topological insulators,” *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).

-
- [15] A. Burkov, "Topological semimetals," *Nature Mater.* **15**, 1145 (2016).
- [16] J. E. Moore, "The birth of topological insulators," *Nature* **464**, 194 (2010).
- [17] C. R. Rajamathi *et al.*, "Photochemical water splitting by Bismuth chalcogenide topological insulators," *ChemPhysChem* **18**, 2322 (2017).
- [18] C. R. Rajamathi *et al.*, "Weyl semimetals as Hydrogen evolution catalysts," *Adv. Mater.* **29**, 1606202 (2017).
- [19] L. Wang *et al.*, "Excellent catalytic performance toward the hydrogen evolution reaction in topological semimetals," *EcoMat* **5**, e12316 (2023).
- [20] G. A. Somorjai, "The evolution of surface chemistry. A personal view of building the future on past and present accomplishments," *J. Phys. Chem. B* **106**, 9201 (2002).
- [21] J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, and T. Bligaard, "Density functional theory in surface chemistry and catalysis," *PNAS* **108**, 937 (2011).
- [22] S. K. Giri and G. C. Schatz, "Photodissociation of H₂ on Ag and Au nanoparticles: Effect of size and plasmon versus interband transitions on threshold intensities for dissociation," *J. Phys. Chem. C* **127**, 4115 (2023).
- [23] A. Ruderman, A. D. Dente, E. Santos, and H. M. Pastawski, "Molecular dissociation in the presence of catalysts: interpreting bond breaking as a quantum dynamical phase transition," *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 315501 (2015).
- [24] A. Ruderman, A. D. Dente, E. Santos, and H. M. Pastawski, "Molecular dissociation in presence of a catalyst: II. The bond breaking role of the transition from virtual to localized states," *Mater. Res. Express* **3**, 085017 (2016).
- [25] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, and B. I. Lundqvist, "Single-molecule dissociation by tunneling electrons," *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4410 (1997).
- [26] Y. Ke, A. Erpenbeck, U. Peskin, and M. Thoss, "Unraveling current-induced dissociation mechanisms in single-molecule junctions," *J. Chem. Phys.* **154**, 234702 (2021).
- [27] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, "Solitons in polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979).
- [28] D. G. Pettifor, "The tight-binding method: application to AB *s*-valent dimer," (2011), arXiv:1112.4638 [cond-mat.mtrl-sci] .
- [29] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (OUP Oxford, 2011).
- [30] A. Adamson and A. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley, 1997).
- [31] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, George Fisher Baker Non-Resident Lecture Series (Cornell University Press, 1960).

- [32] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, 1976).
- [33] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Cambridge University Press, 2003).
- [34] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures* (VCH Publishers, 1988).
- [35] E. D. Jones, "Control of semiconductor conductivity by doping," in *Electronic Materials: From Silicon to Organics*, edited by L. S. Miller and J. B. Mullin (Springer US, Boston, MA, 1991) pp. 155–171.
- [36] D. Spanjaard and M. C. Desjonquères, "Electronic theory of chemisorption," in *Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces*, edited by V. Bortolani, N. H. March, and M. P. Tosi (Springer US, Boston, MA, 1990) pp. 255–323.
- [37] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor* (Cambridge University Press, 2005).
- [38] E. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer Series in Solid-State Sciences (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- [39] L. E. F. Foa Torres, S. Roche, and J. C. Charlier, *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport* (Cambridge University Press, 2014).
- [40] H. M. Pastawski and E. Medina, "Tight binding methods in quantum transport through molecules and small devices: From the coherent to the decoherent description," *Rev. Mex. Fis.* **47**, 1 (2001).
- [41] R. Landauer, "Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices," *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970).
- [42] Y. M. Blanter and B. M., "Shot noise in mesoscopic conductors," *Phys. Rep.* **336**, 1 (2000).
- [43] J. L. D'Amato and H. M. Pastawski, "Conductance of a disordered linear chain including inelastic scattering events," *Phys. Rev. B* **41**, 7411 (1990).
- [44] J. K. Asbóth, L. Oroszlány, and A. P. Pályi, *A Short Course on Topological Insulators: Band Structure and Edge States in One and Two Dimensions*, Lecture Notes in Physics (Springer International Publishing, 2016).
- [45] T. Oka and H. Aoki, "Photovoltaic Hall effect in graphene," *Phys. Rev. B* **79**, 081406 (2009).
- [46] H. L. Calvo, H. M. Pastawski, S. Roche, and L. E. F. Foa Torres, "Tuning laser-induced band gaps in graphene," *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011), 10.1063/1.3597412.
- [47] K. von Klitzing, "The quantized Hall effect," *Rev. Mod. Phys.* **58**, 519 (1986).

-
- [48] M. V. Berry, “Quantal phase factors accompanying adiabatic changes,” *Proc. R. Soc. A* **392**, 45 (1984).
- [49] J. Cayssol, “Introduction to dirac materials and topological insulators,” *Comptes Rendus Physique* **14**, 760 (2013).
- [50] H. Amara, S. Latil, V. Meunier, P. Lambin, and J.-C. Charlier, “Scanning tunneling microscopy fingerprints of point defects in graphene: A theoretical prediction,” *Phys. Rev. B* **76**, 115423 (2007).
- [51] Y. Kim, J. Ihm, E. Yoon, and G.-D. Lee, “Dynamics and stability of divacancy defects in graphene,” *Phys. Rev. B* **84**, 075445 (2011).
- [52] M. P. L. Sancho, J. M. L. Sancho, J. M. L. Sancho, and J. Rubio, “Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions,” *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 851 (1985).
- [53] E. A. F. Gutierrez, “Inducing a topological transition in graphene nanoribbons superlattices by external strain,” (2022).