

$$\begin{aligned} \epsilon_{ad} &= \epsilon_{ad}^0 + [(\epsilon_{ad}^0 - \epsilon_s)S^2 + 2W^0S]/(1-S^2) \\ W &= -(W^0 + S_{\epsilon_s})/(1-S^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

Con un poco de álgebra, el problema de autovalores se reduce a

$$\begin{bmatrix} E - \epsilon_{ad} & W_{ad-sup} \\ W_{sup-ad} & E - \epsilon_s - \Sigma(E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{ad} \\ c_{sup} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

donde $\Sigma(E) = V(E-H_s)^{-1}V$ denota la *autoenergía* de la superficie, H_s un Hamiltoniano efectivo para la superficie y c_{ad} y c_{sup} son coeficientes del desarrollo en la base (1). Los elementos diagonales en la Ec. (4) resultan ser los recíprocos de las funciones de Green del adátomo y de la superficie. Debe notarse sin embargo que W_{ad-sup} en la Ec. (4) luce como una interacción efectiva, que toma en cuenta la deslocalización del estado superficial⁹:

$$W_{ad-sup} = W / [1 - \partial \Sigma(E) / \partial E] \quad (5)$$

Tal interacción efectiva surge cuando requerimos que la función de onda de la molécula superficial esté normalizada.

Calculamos la autoenergía de la superficie usando un desarrollo en fracciones continuas; ésta se expresa:^[1,10]

$$\Sigma(E) = \alpha(E) - i\beta(E), \quad (6)$$

donde se eligió el signo menos, de acuerdo a la definición de función de Green *causal*, de modo que, la densidad de estados es positiva. Las funciones $\alpha(E)$ y $\beta(E)$ están definidas en términos de

$\Gamma = (E/2V)$ como sigue:

$$\text{para } |\Gamma| > 1 \quad \alpha(E) = \left[\Gamma \pm (\Gamma^2 - 1)^{1/2} \right], \quad \beta(E) = 0 \quad (7)$$

$$\text{y para } |\Gamma| < 1 \quad \alpha(E) = \Gamma, \quad \beta(E) = (1 - \Gamma^2)^{1/2} \quad (8)$$

III. RESULTADOS

1) Encontramos que cuando se tiene debidamente en cuenta la no-ortogonalidad entre los orbitales del adátomo y del átomo sustrato (que es

usualmente despreciada en la aproximación convencional de enlace fuerte) los estados inducidos por el adátomo aumentan su energía respecto de la banda.

2) De las Figs. 1 y 2 puede verse que el nivel *antiligante* incrementa su energía *más rápido* que el ligante cuando S aumenta, como sucede en una molécula diatómica. (En este caso elegimos, como ejemplo, $\epsilon_{ad}^0 = 0.8$, $\epsilon_s = 0.2$, $W = 2$, $V = 1$.)

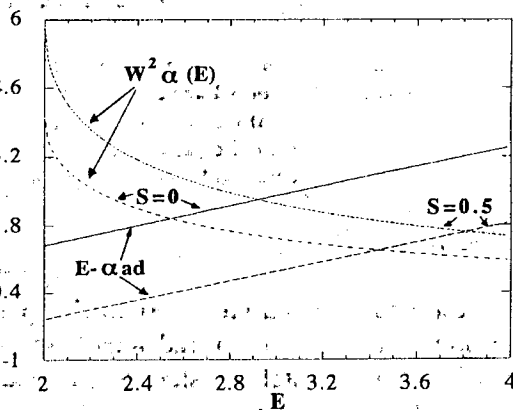


Fig.1. Energía del estado antiligante para distintos valores de S . Se puede observar cómo a medida que S crece la energía del estado antiligante aumenta.

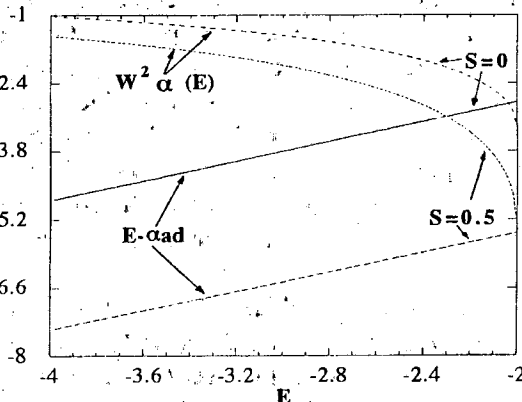


Fig.2. Energía del estado enlazante para distintos valores de S . Se puede notar como a medida que aumenta S el estado enlazante se desplaza hacia el fondo de la banda (tiende a deslocalizarse), hasta alcanzar un valor de S , a partir del cual desaparece aun en el caso de acoplamiento fuerte. (Usamos $V=1$.)

3) Encontramos que para S no demasiado grande existe sólo *un* estado localizado (antiligante en carácter) aún en el caso de acoplamiento fuerte. El vapor de S para el nivel ligante desaparece es

$$S = W^0 / 2 - 1/2 (\epsilon_{ad}^0 + 2 - W^0 / 2)^{1/2}$$

Es sabido que la energía de los EIQ cambia cuando se tiene en cuenta la *transferencia de carga* entre adátomo y sustrato (usualmente en forma autoconsistente). A partir de los resultados obtenidos en este simple modelo, *estos cambios pueden ser interpretados como una consecuencia del grado de no-ortogonalidad entre los orbitales de adátomo y sustrato.*

RECONOCIMIENTOS

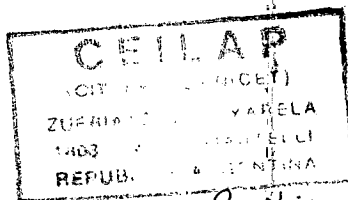
Este trabajo ha sido realizado con el apoyo parcial del CONICET.

REFERENCIAS

1. V.Bertolani, N.H. March, and M.P. Tosi, *Inte*

raction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces, Plenum Press, New York (1990).

2. G. Ertl, S.Blee, and M. Weiss, *Surf. Sci.* **114**, 1527 (1982).
3. D.M.Newns, *Phys. Rev.* **178**, 2548 (1969).
4. H.Ishida and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **36**, 4510 (1987).
5. T.B. Grimley, *J.Vac.Sci. and Technol.* **8**, 31 (1971).
6. W. Mönch, *Europhys. Lett.* **7**, 275 (1988).
7. J.E.Klepeis and W.A. Harrison, *J.Vac. Sci. Technol. B6*(4), 1375 (1988).
8. D.A. Mirabella, C.M.Aldao, and R.R. Deza, *Anales AFA* **3**, 79 (1992).
9. D.R.Bès, G.G. Dussel, and H.M. Sofia, *AJP* **45**, 191 (1977).
10. R.Haydock, V.Heine, and M.J. Kelly, *J.Phys. C5*, 2845 (1972).
11. R.Haydock, V.Heine, and M.J. Kelly, *J.Phys. C8*, 2591 (1975).



Recibido 5/6/96