

# EFFECTOS DE LA NO-ORTOGONALIDAD EN ESTADOS INDUCIDOS POR QUIMISORCIÓN

D.A. Mirabella y C. M. Aldao

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)  
 Universidad Nacional de Mar del Plata y CONICET  
 Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata.

R.R. Deza

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
 Universidad Nacional de Mar del Plata, Funes 3350, 7600 Mar del Plata.

El problema de la quimisorción de un sólo átomo sobre un cristal unidimensional en la aproximación de un electrón es reducido formalmente al de una molécula diatómica: la *molécula superficial*, formada por el átomo quimisorbido (adátomo) y un *átomo superficial* efectivo. De este modo, las resonancias y los estados localizados emergen naturalmente del carácter del Hamiltoniano efectivo asociado al "átomo superficial". En este contexto, se investigan en este trabajo los efectos de no ortogonalidad entre los estados asociados al adátomo y al sustrato.

## I. INTRODUCCION

La estructura electrónica originada por la quimisorción de un átomo (adátomo) sobre la superficie de un cristal ha sido extensivamente estudiada durante las últimas tres décadas en relación con la catálisis heterogénea y la tecnología de cátodos<sup>1-4</sup>. Una simplificación importante en el problema de calcular el espectro energético del sistema adátomo-cristal es el concepto de *molécula superficial* introducido por Grimley<sup>5</sup>. Recientemente un concepto similar ha surgido también en la física de semiconductores, en conexión con el espectro de estados superficiales inducido por átomos metálicos depositados sobre superficies semiconductoras, y con su influencia en las primeras etapas de la formación de la barrera de Schottky<sup>4-6</sup>.

En este trabajo estudiamos los efectos de la *no-ortogonalidad* (NO) entre orbitales sobre el espectro de energía de los *estados inducidos por quimisorción* (EIQ). En particular, analizamos las consecuencias de un solapamiento no despreciable entre las funciones de onda correspondientes a los átomos de la superficie y a los absorbidos.

Realizamos nuestros cálculos en el esquema de enlace fuerte, que nos permite parametrizar la perturbación superficial con sólo cambiar unos pocos parámetros. reducimos formalmente el espacio de Hilbert infinito-dimensional asociado con el cristal a uno efectivamente unidimensional, que corresponde a un pseudoátomo (*átomo superficial*) que interactúa con el adátomo para formar la *molécula superficial*.

## II. MODELO

Consideramos un modelo simple consistente en un cristal monoatómico unidimensional de átomos equiespaciados que interactúan con un adátomo hidrogenoide. Suponemos una base ortogonal asociada con el cristal ( $|n\rangle$ ), y un solapamiento finito ( $\langle a|0\rangle=S$ ) entre la adátomo ( $|a\rangle$ ) y el átomo que está en la superficie del cristal (posición 0). Para recuperar la ortogonalidad de la base, definimos un nuevo conjunto de orbitales

$$\begin{aligned} |a'\rangle &= (|a\rangle - S|0\rangle) / (1-S^2)^{1/2} \\ |0'\rangle &= |0\rangle. \end{aligned} \quad (1)$$

Como las interacciones atómicas están restringidas a primeros vecinos, la matriz que representa el Hamiltoniano tiene forma tridiagonal

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon_{ad} & -W & & & & & \\ -W & \epsilon_s & -V & & & & \\ & -V & 0 & -V & & & \\ & & -V & 0 & -V & & \\ & & & -V & 0 & -V & \dots \\ & & & & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad (2)$$

donde por simplicidad hemos considerado nulos los elementos diagonales en el interior del cristal. La Ec.(2) tiene incorporada la NO entre orbitales a través de los términos

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

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 superficial<sup>9</sup>:

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

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:<sup>[1,10]</sup>

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

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,  $\epsilon_{ad}^0 = 0.8$ ,  $\epsilon_s = 0.2$ ,  $W = 2$ ,  $V = 1$ .)

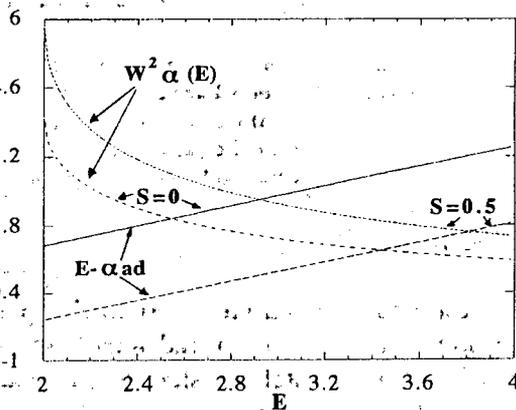


Fig.1. Energía del estado antiligante para distintos valores de  $S$ . Se puede observar cómo a medida que  $S$  crece la energía del estado antiligante aumenta.

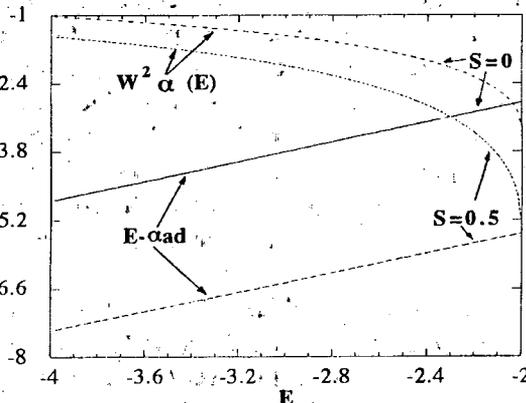


Fig.2. Energía del estado enlazante para distintos valores de  $S$ . Se puede notar como a medida que aumenta  $S$  el estado enlazante se desplaza hacia el fondo de la banda (tiende a deslocalizarse), hasta alcanzar un valor de  $S$ , a partir del cual desaparece aun en el caso de acoplamiento fuerte.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

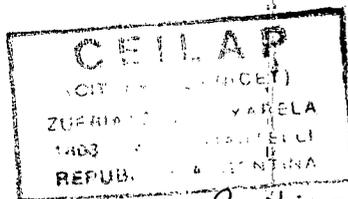
Este trabajo ha sido realizado con el apoyo parcial del CONICET.

## 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