



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

*Trabajo Fin de Grado*

Grado en Físicas

**Capas electrónicas en nanopartículas**

*Autor: José María Pizarro Blanco*

*Tutor/es: Julio Alfonso Alonso Martín*

## RESUMEN

El fin de este trabajo es realizar un estudio formal de la estructura de capas electrónicas presente en las nanopartículas de metales alcalinos, empezando por un desarrollo teórico del modelo Jellium esférico en el marco de la aproximación de la densidad local (LDA), dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para ello describiré algunos conceptos previos de la DFT-LDA y del modelo Jellium. El descubrimiento de esta estructura de capas electrónicas es uno de los trabajos pioneros en el campo de la Nanociencia y fue realizado por *Knight et al.* en 1984 (así como el descubrimiento del fullereno  $C_{60}$  y la explicación de su estructura realizado en 1985 por *Kroto et al.*).

## ABSTRACT

The aim of this work is to perform a formal study of the electronic shell structure exhibited by clusters of the alkali metals, beginning with a theoretical development of the spherical Jellium model in the local density approximation (LDA), under the Density Functional Theory (DFT). In order to do that, I am going to describe some basic concepts of the DFT-LDA and the Jellium model. The discovery of this electronic shell structure stands at the top of the field of clusters and it was performed by *Knight et al.* in 1984 (as well as the discovery of the fullerene  $C_{60}$  and the explanation of its structure in 1985 by *Kroto et al.*).

## ÍNDICE

1. Introducción
2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)
  - I. Teoría del campo medio
  - II. Teoremas de Hohenberg-Kohn
  - III. Ecuaciones de Kohn-Sham
  - IV. Aproximación de la densidad local (LDA)
3. Modelo Jellium
  - I. Modelo del pozo esférico
4. Estructura de capas electrónicas en clústeres de metales alcalinos
  - I. Potencial efectivo total y densidades electrónicas
  - II. Cálculo del potencial de ionización y la afinidad electrónica
  - III. Estabilidad relativa
5. Resumen y conclusiones

Apéndice A: Teoremas de Hohenberg-Kohn

Apéndice B: Modelo de Thomas-Fermi

Apéndice C: Cálculo del término de intercambio de la LDA

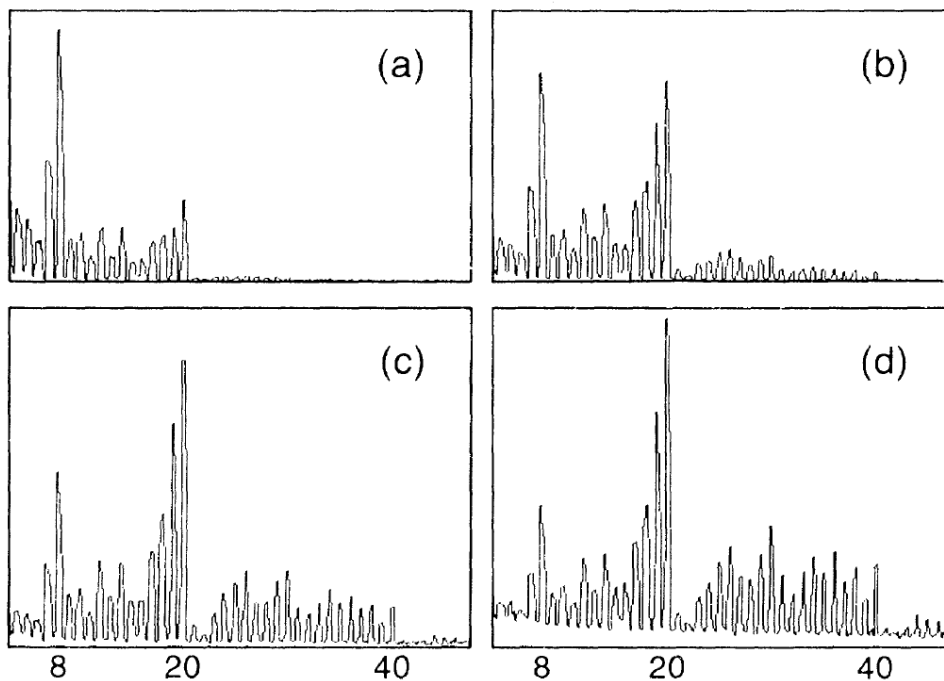
Referencias bibliográficas

## 1. INTRODUCCIÓN

Las observaciones experimentales de una estructura de capas electrónicas en nanopartículas de metales alcalinos fue uno de los descubrimientos pioneros en el área de la Nanociencia, realizado por *Knight et al.* en 1984. Por ello, merece la pena hacer una revisión del desarrollo teórico que explica este fenómeno como introducción en esta área.

En este trabajo, *Knight et al.* llevaron a cabo el siguiente experimento: se vaporiza una pieza de un metal alcalino. El vapor del alcalino se empuja y limpia de residuos con un gas noble (normalmente, gas argón) a una alta presión y se hace pasar por un “nozzle” (tobera), en la cual el vapor sufre una expansión supersónica (los átomos del vapor colisionan en una zona pequeña y se agrupan en clústeres de distintos tamaños). Estos “clústeres” (agregados) se calientan y tienden a evaporarse. Una vez que termina la expansión, domina la evaporación hasta que se van enfriando los clústeres.

Se descubrió que los clústeres con menor tasa de evaporación (que corresponde a una energía de enlace mayor) son los más abundantes. Dichos clústeres seguían un patrón con máximos en abundancia para unos números determinados de átomos (llamados números “mágicos”) en el clúster ( $N = 8, 20, 40 \dots$ ). También se descubrió que su abundancia relativa dependía de la presión del gas noble (a más presión, los clústeres con mayor  $N$  se hacen más abundantes), como se ve en la figura 1.1.



**FIGURA 1.1.** *Espectro de abundancias de un clúster de Na para distintos valores de la presión del gas  $P_{Ar}$ , para una presión del Na constante de 16 kPa:*  
(a)  $P_{Ar} = 300 \text{ kPa}$ , (b)  $P_{Ar} = 400 \text{ kPa}$ , (c)  $P_{Ar} = 500 \text{ kPa}$ , (d)  $P_{Ar} = 600 \text{ kPa}$ .  
*Datos experimentales de la referencia bibliográfica [2] Knight et al. (1984).*

Estos clústeres mágicos, los cuales son los más abundantes, son también los más estables, debido a que tienen el potencial de ionización  $IP$  más alto<sup>1</sup>.

Los picos en el espectro de abundancias y en la estabilidad relativa para los números mágicos llevan a pensar en una estructura de capas electrónicas en los clústeres alcalinos ( $Li, Na, K, Rb$  y  $Cs$ ), correspondiéndose estos números mágicos a capas completas de electrones.

Con el fin de poder explicar estos datos experimentales de forma teórica, haré una pequeña revisión de las teorías de campo efectivo, en concreto, de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en la aproximación de la densidad local (LDA). La DFT es una teoría de primeros principios que comenzó su desarrollo en 1964 (con la demostración de los teoremas de Hohenberg y Kohn) y ha continuado su existencia hasta hoy, convirtiéndose en una de las herramientas más usadas en Química Computacional, Física de Materiales y Nanociencia.

Una vez comentados los aspectos fundamentales de la DFT-LDA, pasaré a explicar el modelo Jellium esférico, sobre el que se basa todo el desarrollo posterior de la simulación y el cálculo de la estructura de capas.

Tras haber hecho el desarrollo teórico, expondré los cálculos realizados mediante simulación, los cuales permiten explicar la estructura de capas y su base en la DFT-LDA con el modelo Jellium esférico. La simulación nos dará datos de la forma del potencial efectivo total, los potenciales de ionización y las estabilidades relativas.

Por último, realizaré un resumen de este trabajo así como las conclusiones más importantes que se pueden extraer de él.

Al final del desarrollo aparecen unos Apéndices en los que se explican las demostraciones y los desarrollos matemáticos de las diversas fórmulas o teoremas usados durante este trabajo.

---

<sup>1</sup> Recordar que el  $IP$  es la energía mínima para arrancar un electrón del clúster.

## 2. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

De forma usual, el modelo Jellium se aplica junto a la DFT y, en concreto, con la LDA.

La DFT se basa en la idea de poder escribir la energía del estado fundamental de cualquier sistema electrónico como el mínimo de un funcional de la densidad electrónica del mismo. Con el fin de poder hacer esto, hay que demostrar dos teoremas de existencia (los teoremas de Hohenberg-Kohn) y plantear las ecuaciones de Kohn-Sham.

### I. Teoría del campo medio

Supongamos un sistema compuesto por  $N$  núcleos y  $Z$  electrones cada uno de ellos, en el que el hamiltoniano no relativista se puede escribir como:

$$H = \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\vec{P}_{\alpha}^2}{2M} + \sum_{i=1}^Z \frac{\vec{p}_{\alpha_i}^2}{2m} + \sum_{\beta=1}^N \left[ \frac{1}{2} \frac{(Ze)^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \sum_{i=1}^Z \left( -\frac{Ze^2}{|\vec{r}_{\beta_i} - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_{\alpha_i} - \vec{r}_{\beta_j}|} \right) \right] \right\} \quad (2.1)$$

Donde  $M$ ,  $\vec{P}_{\alpha}$  y  $\vec{R}_{\alpha}$  hacen referencia a los núcleos y  $m$ ,  $\vec{p}_{\alpha_i}$  y  $\vec{r}_{\alpha_i}$  son las magnitudes de los electrones asociados al núcleo  $\alpha$ -ésimo. Esto constituye un sistema de  $N(Z + 1)$  partículas cargadas que interactúan mediante fuerzas del tipo Coulomb.

Aunque este hamiltoniano es conocido exactamente, la ecuación de Schrödinger es completamente irresoluble para sistemas de muchos cuerpos. Sin embargo, como primera aproximación, podemos separar el problema en una parte iónica y en una parte electrónica debido a la diferencia de masas (el núcleo es mucho más masivo). Esto es lo que se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer (supondremos que los núcleos siguen un movimiento adiabático debido a su masa, por lo que su movimiento puede ser despreciado) y nos fijaremos solo en los  $w$  electrones de valencia<sup>2</sup> de cada átomo. Podremos escribir de forma separada la parte de interacción entre los  $N$  iones y la interacción de  $wN$  electrones de valencia en un potencial externo creado por los cores (los cuales tienen carga  $we$ ):

$$H = H_I + H_e \quad (2.2)$$

---

<sup>2</sup> Separamos el sistema de un átomo en un core (núcleo y electrones internos) más los electrones de valencia.

Donde:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_I = \sum_{\alpha=1}^N \left[ \frac{\vec{P}_{\alpha}^2}{2M} + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{1}{2} \frac{(we)^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right] \\ H_e = \sum_{i=1}^{wN} \left[ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_I(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{wN} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \end{array} \right. \quad (2.3)$$

Y donde:

$$V_I(\vec{r}_i) \equiv V_{ext}(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^N V_{ps}(|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|) \quad (2.4)$$

es el potencial iónico y  $V_{ps}$  es una función suavemente variable que incluye la influencia de los electrones internos (llamado pseudopotencial o potencial efectivo del core).

A pesar de esta aproximación, el problema sigue siendo irresoluble debido al término de interacción electrón-electrón de  $H_e$ .

Con el fin de simplificar las ecuaciones y centrándonos en la parte electrónica, podremos escribir nuestro hamiltoniano como<sup>3</sup>:

$$H_e \equiv H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N W(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (2.5)$$

Y tenemos que resolver la ecuación de Schrödinger para el estado fundamental:

$$H\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_0\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.6)$$

Aunque existen más teorías (Hartree-Fock, Molecular Dynamics, etc.), este trabajo se centra en desarrollar la DFT.

Lo que trata la DFT (y todas las teorías de campo medio) es sustituir el potencial que siente cada electrón debido a los núcleos y otros electrones por un potencial efectivo total y encontrar la energía del estado fundamental mediante un cálculo variacional.

<sup>3</sup> En este desarrollo matemático, usaremos la notación de Levy (referencia [3]), debido a su carácter más fácil de entender frente a otras notaciones. También se usarán las unidades atómicas:

$$m = \hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$$

Y, por último, también se ha tomado  $wN \equiv N$ , ya que el tratamiento se utilizará para alcalinos, los cuales son metales monovalentes ( $w = 1$ ).

## II. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En nuestro desarrollo anterior llegamos a 2.6, donde tendremos que resolver un sistema de  $3N$  ecuaciones para encontrar la función electrónica  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  del estado fundamental. Sin embargo, otra forma de resolver el sistema es mediante la densidad electrónica.

Se define la matriz densidad electrónica  $\Gamma^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}')$  como:

$$\Gamma^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = \int d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 \dots d^3\vec{r}_N \cdot \psi^*(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.8)$$

La parte diagonal de esta matriz es la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , la cual está sujeta a la condición de normalización:

$$\rho(\vec{r}) = \Gamma^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}) \quad \text{con} \quad \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \quad (2.9)^4$$

Usando la densidad electrónica del estado fundamental en vez de la función de onda total pasamos a resolver un sistema de 3 ecuaciones (¡algo mucho más abordable y sencillo!).

Con esto, en 1964, Hohenberg y Kohn enunciaron los teoremas de existencia del DFT<sup>5</sup>, los cuales son:

- La energía del estado fundamental de un sistema de  $N$  partículas que interaccionan es un funcional único de la densidad  $\rho(\vec{r})$ .
- El funcional de la energía total es mínimo para el estado fundamental si, y solo si, la densidad  $\rho_0(\vec{r})$  que lo minimiza es la verdadera densidad del sistema, por lo que es solución de la ecuación de Schrödinger. Por tanto:

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] = \min\{E[\rho(\vec{r})]\} \rightarrow \left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.10)$$

El primer teorema nos dice que la densidad del estado fundamental determina unívocamente todas las propiedades electrónicas de dicho estado. Este teorema nos demuestra que existe cierto funcional de la densidad, aunque no el funcional que es, por lo que precisamos del segundo teorema (ver ecuación 2.11).

---

<sup>4</sup> En el desarrollo que he seguido he preferido obviar la parte de spin, ya que para todos los efectos se suelen considerar estos sistemas de spin compensado, lo que introduce un factor 2 en la expresión 2.12. Así pues, estamos tratando con orbitales del tipo Hartree y no con los usuales spin-orbitales de la teoría de Hartree-Fock. Esto afectará luego a los clústeres con número de electrones de valencia impar, ya que se cometerá un error al tomar el sistema spin compensado (la simulación toma el electrón de valencia desapareado como si tuviera mitad de spin "up" y mitad spin "down").

Un desarrollo más general nos lleva a la LSDA (LDA con spin), la cual pasa a tratar la densidad electrónica dependiente del spin de los electrones.

<sup>5</sup> Demostraciones en el Apéndice A.

### III. Ecuaciones de Kohn-Sham

Aunque hemos demostrado la existencia de este funcional de la energía y cómo se puede encontrar la  $E_0$ , no conocemos la forma de dicho funcional. Por el teorema b) de Hohenberg-Kohn podemos escribirlo como:

$$E_0[\rho(\vec{r})] = I[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.11)$$

Ahora bien, una de las aproximaciones más usuales en este campo es la de plantear la densidad electrónica dentro del modelo de partícula independiente (MPI) como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |u_i(\vec{r})|^2 \quad (2.12)$$

Donde  $u_i(\vec{r})$  son un conjunto de funciones auxiliares de  $N$  orbitales independientes de un electrón. Así, podremos construir la función de onda electrónica total como la función de Hartree<sup>6</sup>:

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = u_1(\vec{r})u_2(\vec{r}) \dots u_N(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Y podremos escribir el funcional 2.11 como:

$$E_0[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.14)$$

Donde:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (2.15)$$

Con:

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla^2 u_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (2.16)$$

Esta  $T_s$  no es la verdadera energía cinética del sistema de electrones que interaccionan, si no que se refiere al sistema dentro del MPI, por lo que se diferencia de la energía cinética exacta en una pequeña cantidad llamada energía cinética de correlación  $T_C$ :

$$T - T_s = T_C \quad (2.17)$$

---

<sup>6</sup> Otra opción sería construir la función electrónica como el determinante de Slater de estas funciones auxiliares, considerando ahora el spin. Si siguiésemos nuestro desarrollo del DFT con la función construida como un determinante de Slater, llegaríamos a los modelos híbridos del DFT (mezcla de Hartree-Fock y DFT) como, por ejemplo, el B3LYP.



Y:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (2.18)$$

Es el potencial de Hartree, el cual es una aproximación de la energía de interacción electrón-electron exacta, y se diferencia de ella una cantidad  $U_{si}$ , que hace referencia a la autointeracción de los electrones:

$$W - U_H = U_{si} \rightarrow U_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (2.19)$$

El otro término de (2.14) es el término de intercambio-correlación y da cuenta de la diferencia (2.17) y de la degeneración de intercambio de los electrones debida al principio de exclusión de Pauli. Así, podemos escribir:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_X[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] \text{ con } E_X \gg E_C \quad (2.20)$$

A partir de este funcional, se puede definir el potencial de intercambio-correlación:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \quad (2.21)$$

Y se pueden plantear las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{XC} \right] u_i = \varepsilon_i u_i \quad (2.22)$$

Donde  $\varepsilon_i$  son los autovalores de los orbitales  $u_i$ . Como veremos más tarde, la suma a todos los orbitales ocupados de estos autovalores no coincide con la energía del estado fundamental ya que no trabajamos con el funcional exacto, si no con uno aproximado.

#### IV. Aproximación de densidad local (LDA)

A diferencia que en la teoría de Hartree-Fock (donde se resuelve un hamiltoniano exacto de forma aproximada), en la DFT resolveremos un hamiltoniano aproximado. Se busca escribir el término  $E_{XC}$  como mejor se ajuste al sistema de estudio. Dependiendo de cómo planteemos este término de intercambio-correlación, tendremos los diversos modelos del DFT: aproximación de la densidad local (LDA), aproximación del gradiente generalizado (GGA), etc.

Aún así se sigue manteniendo el problema de la autointeracción<sup>7</sup> de la ecuación 2.19, el cual se cancelaba automáticamente en Hartree-Fock.

<sup>7</sup> Los métodos SIC (self-interaction correction) arreglan este problema, añadiendo otro término de autointeracción para contrarrestar esta  $U_{si}$ .

Aunque el desarrollo teórico se vaya a centrar en la aproximación más sencilla (LDA), ya que es la más útil para un entendimiento cualitativo en metales, existen otros modelos. El desarrollo de la DFT sigue en la búsqueda del término  $E_{XC}$  perfecto. Como ejemplos, en la Figura 2.1 se muestran los distintos modelos de la DFT.



**FIGURA 2.1.** *Sopa de siglas de los modelos de aproximación del término de intercambio-correlación en la DFT.*

En este alfabeto de la DFT las distintas siglas hacen referencia a las diversas formas de aproximar el término  $E_{XC}$  y a las diferentes bases de orbitales  $u_i$  escogidas.

La LDA se basa en la idea del modelo del gas homogéneo de electrones de Thomas-Fermi<sup>8</sup>: los  $N$  electrones están confinados en un potencial central lentamente variable con la distancia radial  $r$  y que cumple con  $V(r \rightarrow \infty) = 0$ , por lo que se puede considerar dentro de cada esfera de Fermi de radio  $k_F$ <sup>9</sup>:

$$V(r) \approx \text{cte en cada punto } r$$

Por lo que podemos escribir:

$$k_F(r) = (3\pi^2\rho(r))^{1/2} \quad (2.23)$$

Con estas consideraciones, se puede escribir el funcional de la energía cinética:

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \int t_s[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} = c_k \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d^3\vec{r} \quad (2.24)$$

Con  $c_k = \frac{3}{10} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}$ .

<sup>8</sup> Ver Apéndice B.

<sup>9</sup> Este momento de Fermi  $k_F$  se relaciona con la longitud de onda característica del electrón  $\lambda_F$ :

$$k_F = \frac{2\pi}{\lambda_F}$$

Y el funcional de la energía de intercambio<sup>10</sup>:

$$E_X[\rho(\vec{r})] = \int e_x[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} = -c_x \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d^3\vec{r} \quad (2.25)$$

Con  $c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ .

Y para la parte de correlación se usan diferentes desarrollos en serie de logaritmos y potencias de la densidad, en la que los diversos coeficientes se ajustan mediante una resolución numérica con el método de Monte Carlo. En nuestro caso, usaremos el término de correlación desarrollado por Ceperley y Alder<sup>11</sup>, que en el caso de una densidad electrónica alta se puede escribir explícitamente como:

$$E_C[\rho(\vec{r})] = 0.0622 \cdot \ln \left( \sqrt{\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}} \right) - 0.096 \quad (2.26)$$

Faltaría conocer la forma del potencial de Hartree y del potencial externo. El potencial externo depende de cada sistema (en el caso del modelo Jellium, se puede calcular analíticamente, como veremos más adelante).

Sabemos que el potencial efectivo total que sienten los electrones es:

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Conocido el  $V_{ext}$ , esto se resuelve de forma autoconsistente, mediante un cálculo iterativo y con las ecuaciones de Kohn-Sham 2.22, de la siguiente manera:

- 1º] Se plantea una aproximación para el término 2.21; en este caso (LDA), usamos 2.25 y 2.26
- 2º] Se define una  $\rho(\vec{r})$  de prueba inicial.
- 3º] Se resuelven las ecuaciones 2.22 usando la  $\rho(\vec{r})$  de prueba, obteniendo así unas nuevas  $u_i(\vec{r})$ .
- 4º] Se calcula la nueva  $\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |u_i(\vec{r})|^2$ .
- 5º] Se comparan  $\rho_{KS}(\vec{r})$  y  $\rho(\vec{r})$  buscando la mayor similitud posible, normalmente con una diferencia entre ellas de  $10^{-5} - 10^{-6}$ .

Con todo esto, trataremos de encontrar la energía del estado fundamental como:

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \int [e_{xc}[\rho(\vec{r})] - V_{XC}[\rho(\vec{r})]] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - U_H[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

<sup>10</sup> Ver Apéndice C.

<sup>11</sup> Se puede ver el desarrollo numérico en la referencia bibliográfica [4].

### 3. MODELO JELLIUM

Una vez planteados los conceptos básicos de la DFT y, en concreto, de la LDA, el siguiente paso es desarrollar el modelo Jellium.

En este apartado, se tratará en profundidad el modelo Jellium esférico, aplicándose al caso de metales alcalinos.

#### I. Modelo Jellium esférico

En lo que sigue, vamos a considerar un clúster con simetría esférica, de radio  $R$ . La base del modelo Jellium esférico es sustituir el core de los átomos que forman el clúster por una densidad de carga positiva y uniformemente distribuida en una esfera de radio  $R$ , ignorando por completo la estructura interna de los átomos, y suponer que los electrones de valencia permanecen deslocalizados por el volumen esférico del clúster. Por tanto, podremos escribir:

$$n_+(\vec{r}) \equiv n_+(r) = n_0 \Theta(r - R) = \begin{cases} n_0 = cte & \text{si } r \leq R \\ 0 & \text{si } r > R \end{cases} \quad (3.1)$$

Donde  $\Theta(r - R)$  es la función escalón.

Aunque despreciar totalmente la estructura interna pueda parecer una aproximación muy fuerte, esto se sustenta en que los cores ocupan solo una pequeña fracción de la nanopartícula y en que los pseudopotenciales  $V_{ps}$  son funciones débilmente variables, por lo que el potencial externo no tiene ninguna singularidad y se puede suponer derivado de una distribución aproximadamente uniforme.

El modelo Jellium esférico dentro de la DFT-LDA nos permite caracterizar nuestros clústeres mediante un solo parámetro característico, el radio de Wigner-Seitz electrónico  $r_s$ , que se define como el radio de una esfera que corresponde a dividir el volumen total del clúster entre el número de electrones del mismo:

$$R = r_s N^{1/3} \quad (3.2)$$

Donde tenemos:

Metal	$r_s$ [a. u.]
Li	3.27
Na	3.99
K	4.86
Rb	5.32
Cs	5.70

**TABLA 3.1.** *Tabla de valores del radio de Wigner-Seitz electrónico para distintos metales alcalinos sacados del libro Ashcroft & Mermin, referencia [5].*

Al estar tratando con metales monovalentes (como es el caso de los metales alcalinos de la Tabla 2.), el radio electrónico  $r_s$  coincide con el radio de Wigner-Seitz atómico usual utilizado en física de sólidos. Esto se puede ver mejor en la fórmula siguiente:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{4}{3}\pi R^3 = N\Omega \\ n_0\Omega = Z = 1 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \Omega \rightarrow n_0 = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (3.3)$$

Donde  $\Omega$  es el volumen por átomo que ocupa un único core en el clúster.

Así, con las consideraciones de simetría esférica, nuestro problema se reduce a resolver la parte radial de las ecuaciones de Kohn-Sham 2.22<sup>12</sup> con el potencial externo:

$$V_{ext}(\vec{r}) \equiv V_{ext}(r) = \begin{cases} -\frac{N}{2R} \left[ 3 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \right] & \text{si } r \leq R \\ -\frac{N}{r} & \text{si } r > R \end{cases} \quad (3.4)$$

Por lo que el potencial efectivo total será:

$$V(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (3.5)$$

ya que la densidad electrónica también tendrá simetría esférica. Más tarde, veremos la forma de este potencial total y compararemos con los potenciales de un oscilador armónico y un pozo de potencial esférico, comentando las diferentes estructuras de capas en estos tres potenciales

---

<sup>12</sup> Las funciones de onda de la parte angular son los ya conocidos armónicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \phi)$ .

## **4. ESTRUCTURA DE CAPAS ELECTRÓNICAS EN CLÚSTERES DE METALES ALCALINOS**

Una vez presentadas las bases teóricas del modelo Jellium en la DFT-LDA, pasamos ahora a presentar los resultados obtenidos mediante el programa de simulación.

El programa utilizado para la simulación está basado en el trabajo de Andrei G. Borisov (Université Paris-Sud) con las modificaciones de Ricardo Díez Muiño (Centro de Física de Materiales; Centro Mixto CSIC-UPV), María José López Santodomingo (Dpto. Física Teórica, Atómica y Óptica; Universidad de Valladolid) y las mías propias.

En el programa principal se recogen los distintos cálculos (energía total de cada clúster, potenciales, densidades electrónicas y autovalores) y en el programa secundario se recogen los distintos parámetros (el radio de Wigner-Seitz electrónico y el grid<sup>13</sup>).

Para la parte de correlación se utiliza la parametrización de Perdew-Zunger del potencial de Ceperley-Alder<sup>14</sup>.

### **I. Potencial efectivo total y densidades electrónicas**

El modelo Jellium esférico nos permite obtener la fórmula del potencial total dado por 3.5. Así, por ejemplo, para los distintos metales alcalinos donde se toma un clúster de  $N = 25$  átomos tendremos la situación de la figura 4.1.

En ella, se puede apreciar como la profundidad de este potencial escala únicamente con  $r_s$ . También podemos ver que aparece un mínimo local, asociado a un máximo local de la densidad electrónica, cerca de la superficie del clúster, como consecuencia de las oscilaciones de Friedel<sup>15</sup>.

La figura 4.1 es bastante similar a la encontrada en el modelo de capas nuclear. De hecho, la aproximación es la misma: se toma la densidad que crea el potencial externo con simetría esférica y constante hasta un radio  $R$  (en el caso del núcleo esta densidad es la densidad de carga nuclear).

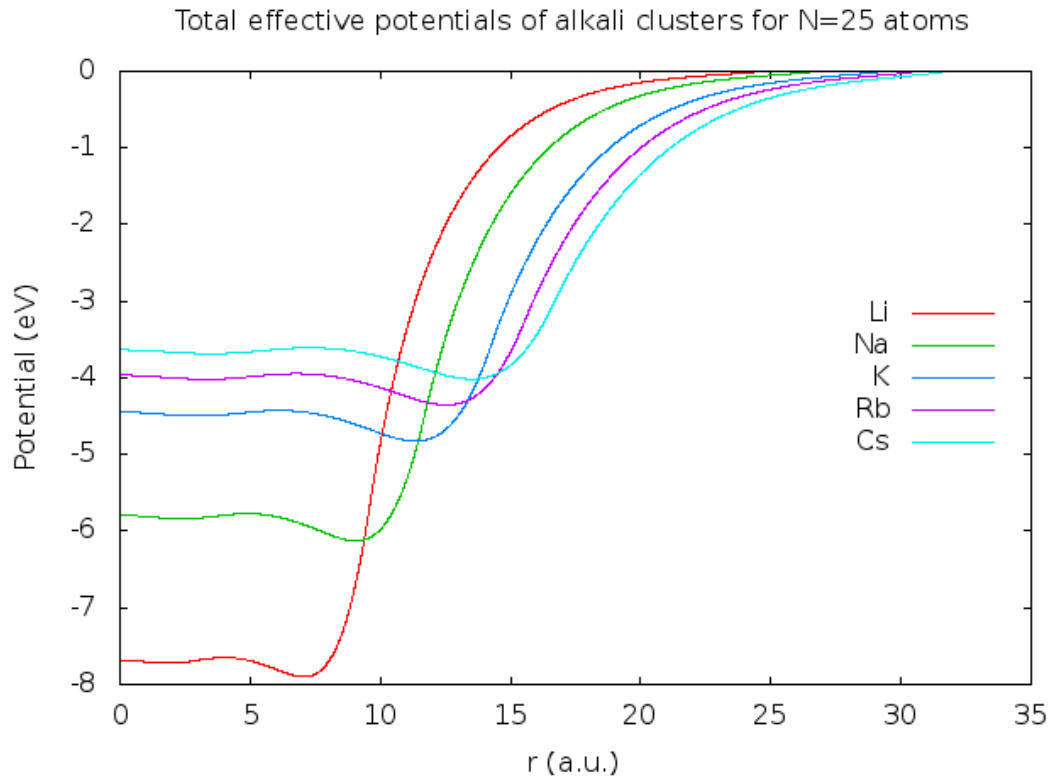
También, podemos ver en la figura 4.2 las contribuciones de los distintos potenciales (el de Coulomb y el de intercambio-correlación) al potencial efectivo total. Se observa que la contribución mayoritaria al potencial efectivo total es debida a la parte de intercambio-correlación.

---

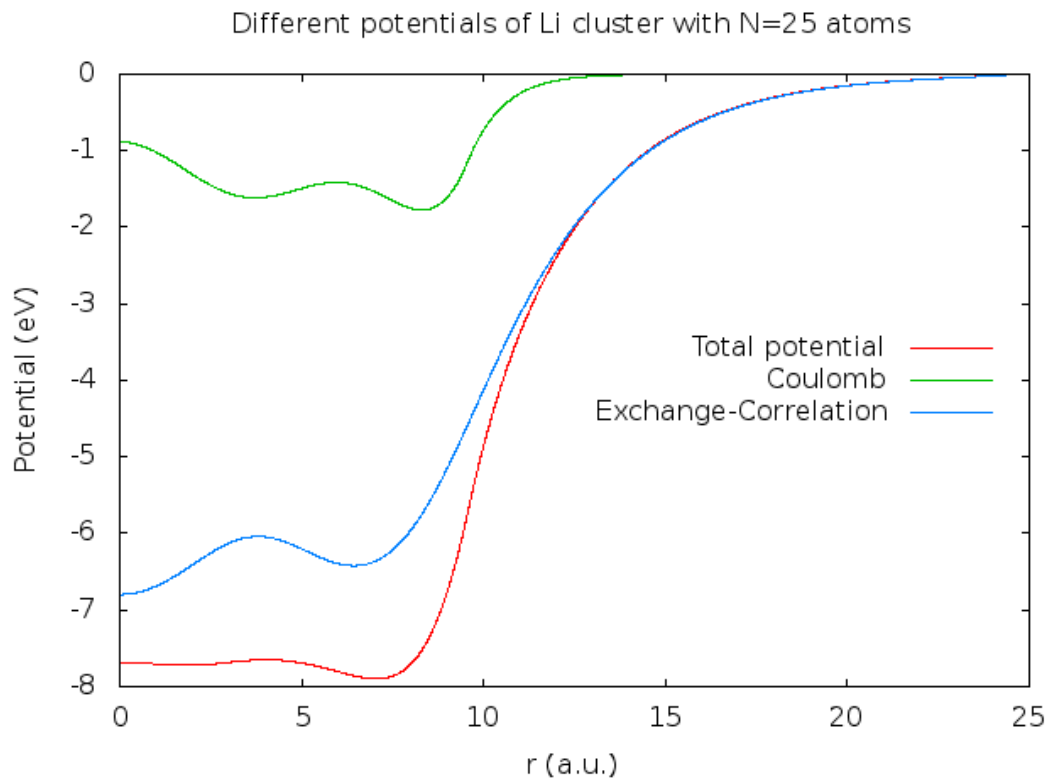
<sup>13</sup> El "grid" (rejilla) es el tamaño de intervalo de integración que tomamos para resolver las diversas integrales que aparecen a la hora de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

<sup>14</sup> Ver referencia bibliográfica [5].

<sup>15</sup> Estas oscilaciones tienen su justificación en el apantallamiento que sufren las cargas de la superficie de la nanopartícula metálica en comparación con las del interior.



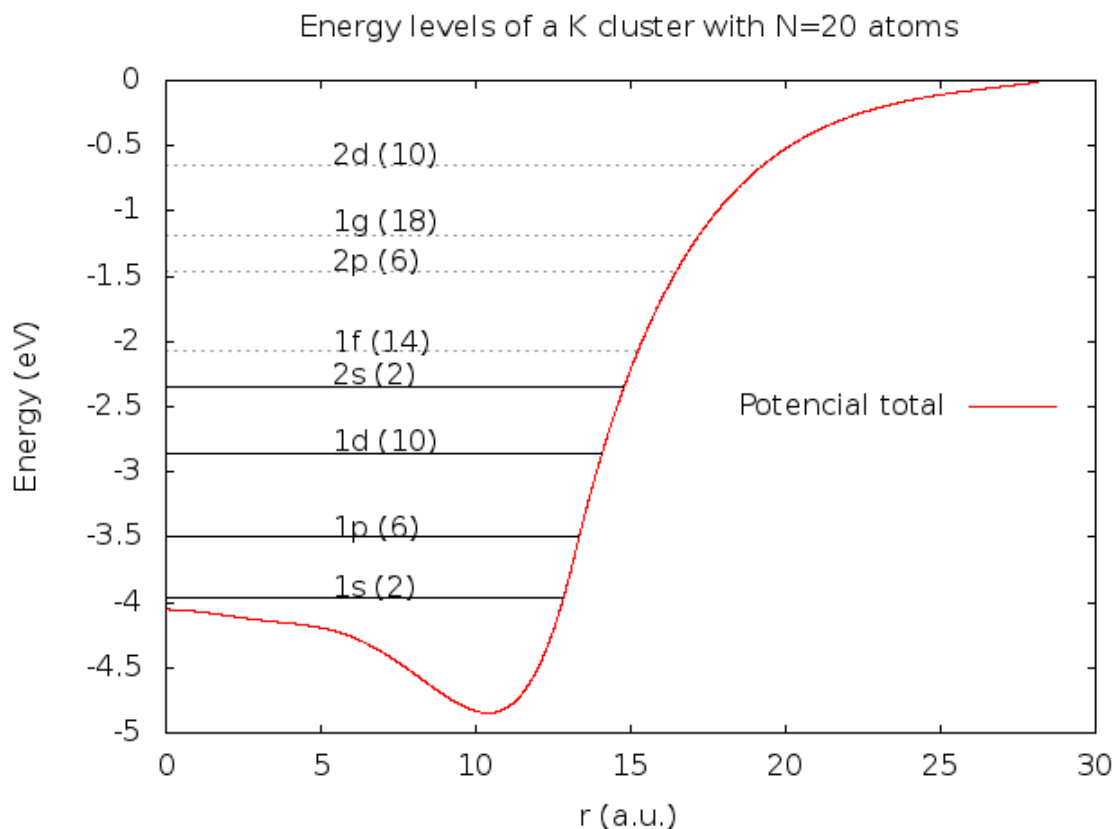
**FIGURA 4.1.** *Potenciales efectivos totales de los diversos alcalinas para una nanopartícula de tamaño  $N = 25$  átomos.*



**FIGURA 4.2.** *Contribución del potencial de Coulomb (línea verde) y del potencial de intercambio-correlación (línea azul) al potencial efectivo total (línea roja).*

Por tanto, esperaremos encontrar una estructura de capas similar a la de Física Nuclear, en la que no existe la degeneración accidental que se tiene para átomos (ya que esta degeneración accidental es propia del potencial coulombiano). Es decir, usaremos la notación  $nl$ , donde  $n$  es el número cuántico radial y  $l$  el número cuántico asociado al momento angular orbital dado por los armónicos esféricos, para nombrar cada una de las capas y donde cada uno de estos niveles estará degenerado  $2(2l + 1)$  veces (dentro del modelo de spin compensado).

Por ejemplo, para un clúster de  $K$  de  $N = 20$  átomos tendremos la estructura de capas que se puede observar en la figura 4.3.

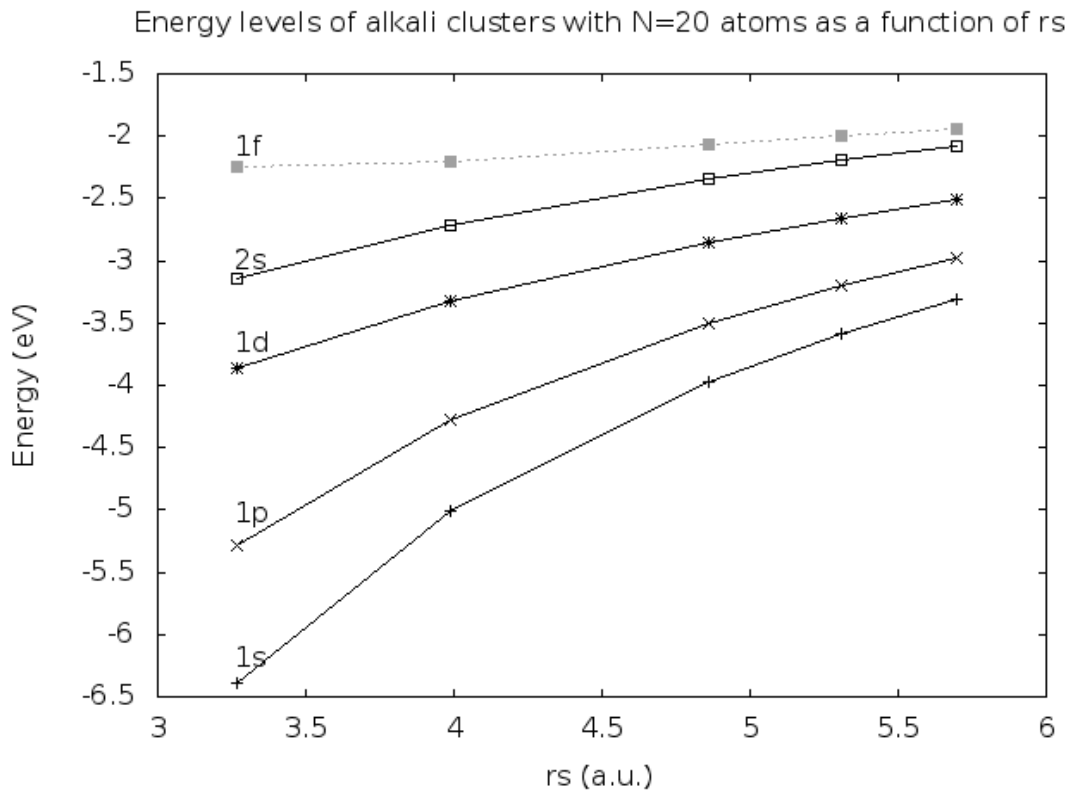


**FIGURA 4.3.** Niveles de energía para una nanopartícula de  $K$  con  $N = 20$  átomos. La notación utilizada es  $nl$  (degeneración), y las líneas continuas corresponden a capas completas de electrones y las discontinuas a capas vacías.

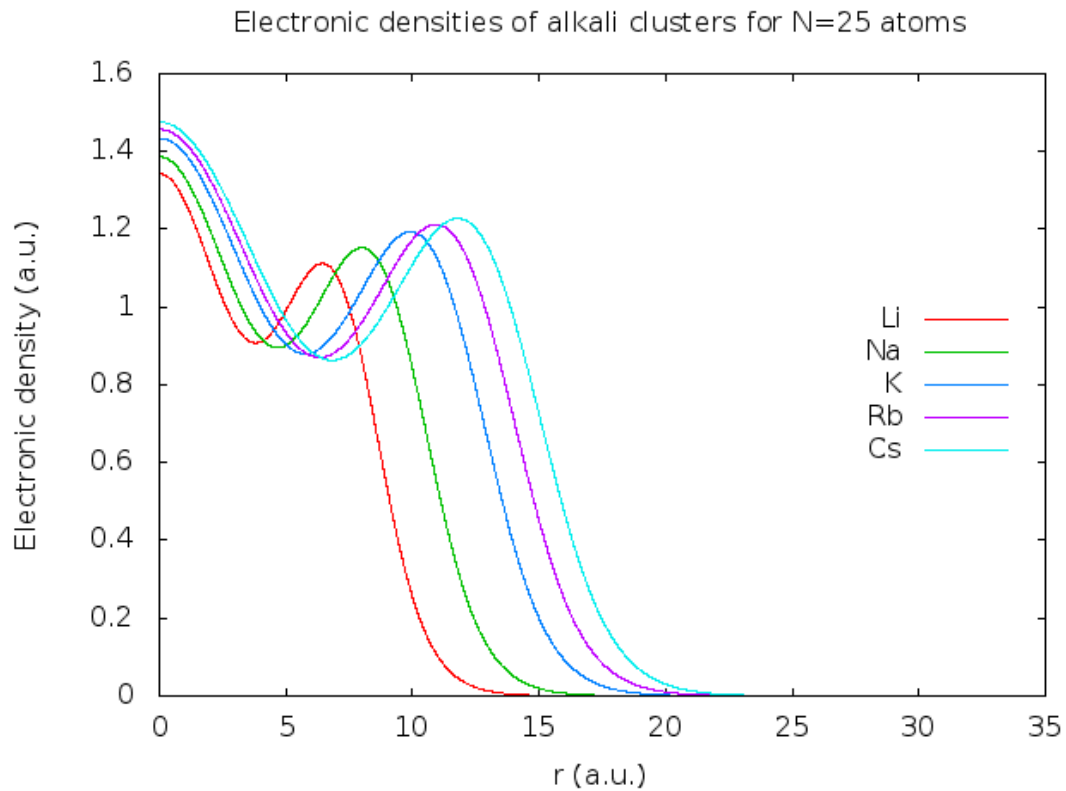
Donde los niveles que aparecen en la figura 4.3 son los autovalores de las ecuaciones de Kohn-Sham 2.22. Estos niveles dependerán de  $r_s$ , tal y como se puede apreciar en la figura 4.4, y del número de átomos del clúster.

Por otro lado, también se puede mostrar la densidad electrónica de estos clústeres. Por ejemplo, para todos los alcalinos y para un clúster de  $N = 25$  átomos, tendremos las densidades electrónicas de la figura 4.5. Como ya indicamos anteriormente, el máximo que aparece cerca de la superficie se debe a las oscilaciones de Friedel.



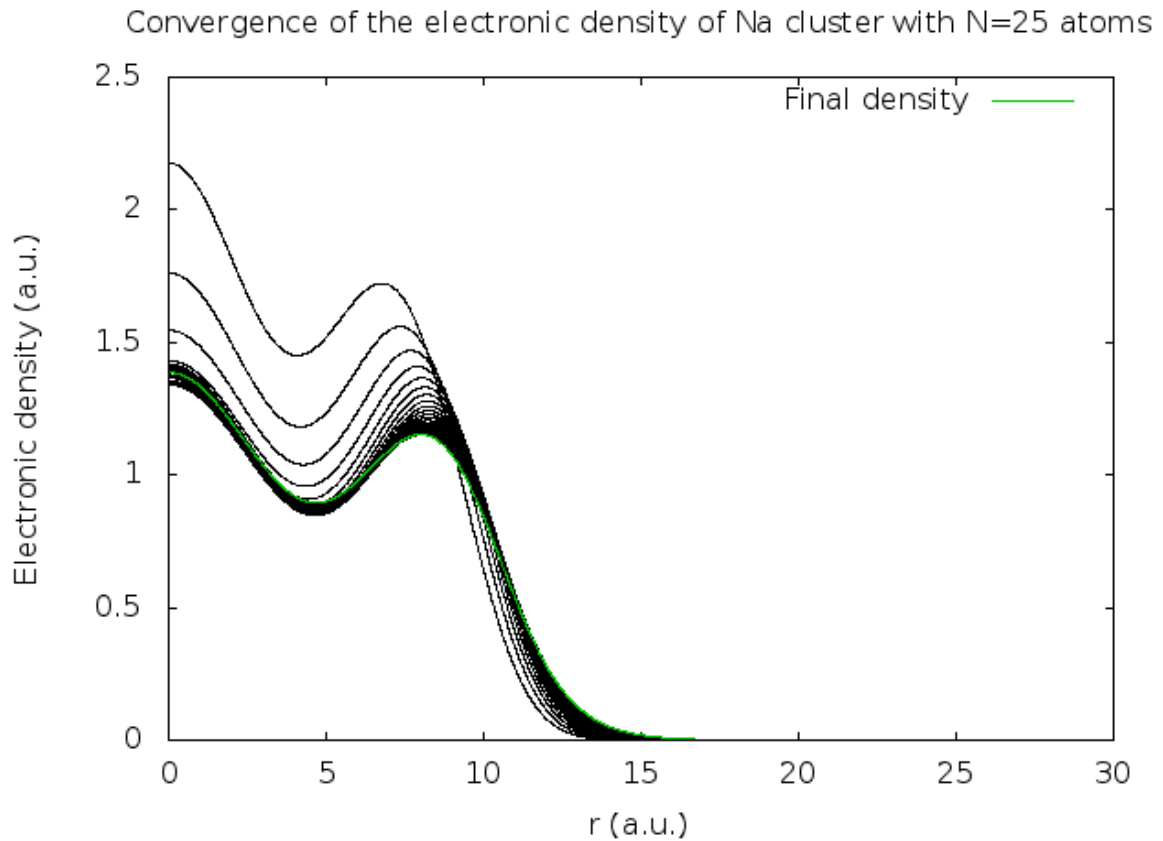


**FIGURA 4.4.** Valores de algunos de los niveles de energía como función del radio electrónico  $r_s$  para el caso de una nanopartícula de  $N = 20$  átomos.



**FIGURA 4.5.** Densidades electrónicas de los diversos alcalinos para una nanopartícula de  $N = 25$  átomos.

Se puede ver también como la densidad electrónica (la cual va calculándose mediante iteración) va convergiendo<sup>16</sup> a la densidad final. Por ejemplo, para el caso anterior de  $N = 25$  átomos, en la figura 4.6 se muestra como va convergiendo la densidad electrónica a la densidad final en el  $Na$ .

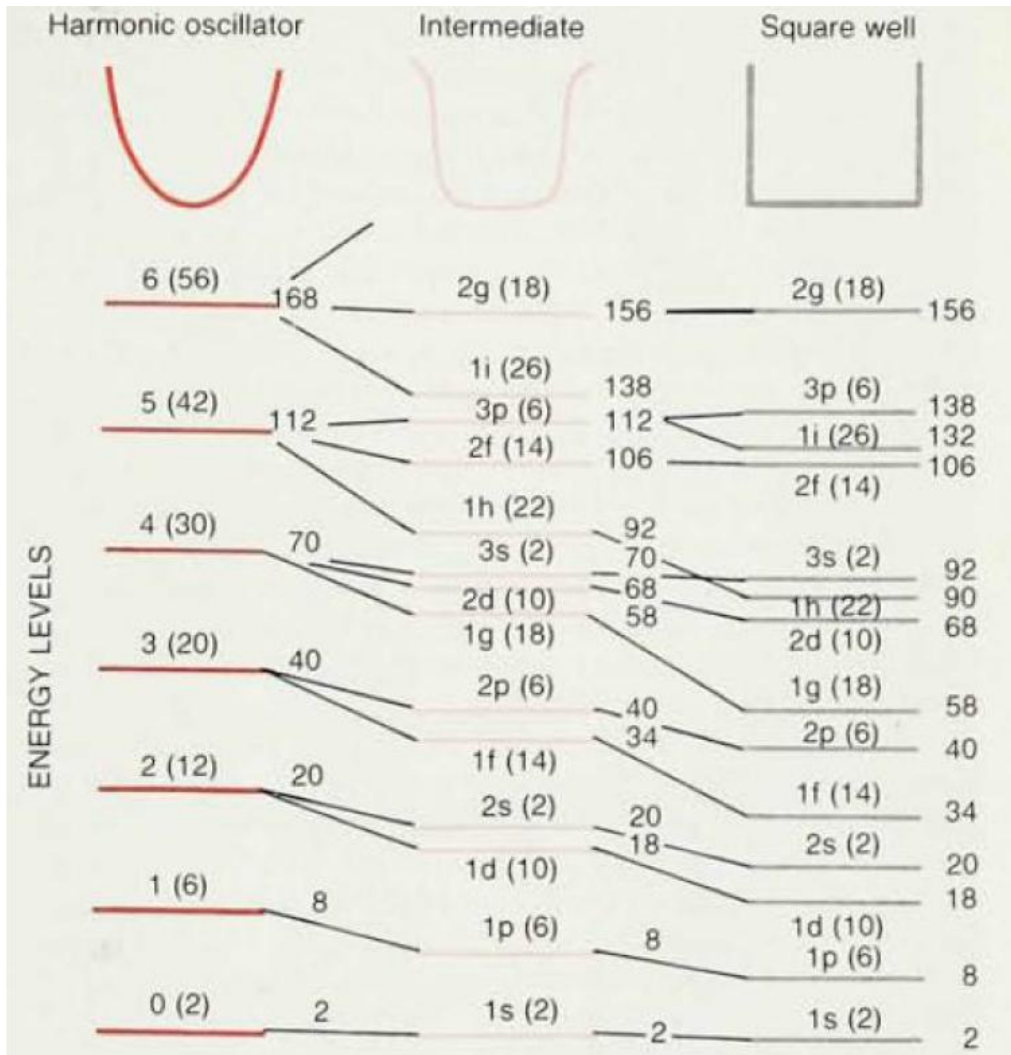


**FIGURA 4.6.** *Convergencia de la densidad electrónica de una nanopartícula de Na con  $N = 25$  átomos. La densidad final obtenida aparece en color verde.*

Hemos conseguido deducir una estructura de capas electrónicas, en las que los niveles son:  $1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, \dots$

El potencial efectivo total de la figura 4.1 es un caso intermedio entre un oscilador armónico y un pozo cuadrado. En la figura 4.7, se puede observar esta situación, en donde vemos que el potencial intermedio (que es el potencial que hemos calculado) reproduce bastante bien la estructura de capas que buscamos.

<sup>16</sup> Con el criterio de convergencia expuesto en el punto 4º] de 2.IV, en el que tomaremos  $10^{-6}$ .



**FIGURA 4.7.** Comparación entre los distintos niveles que dan distintas formas de potenciales. El potencial obtenido en este trabajo corresponde al llamado “intermediate” (intermedio). Tomado de la referencia bibliográfica [6].

## II. Cálculo del potencial de ionización y la afinidad electrónica

A pesar de ser capaces de hacer un símil con Nuclear y poder ver que existirá una estructura de capas, las magnitudes que permiten finalmente identificar esta estructura y que son medibles experimentalmente son el potencial de ionización  $IP$  y la afinidad electrónica  $EA$ <sup>17</sup>.

<sup>17</sup>  $IP$  no debe confundirse con la función trabajo, la cual está definida como el último de los autovalores de 2.22. La diferencia reside en que el hamiltoniano que hemos deducido es aproximado debido al término de intercambio-correlación, lo cual nos introducirá una diferencia entre  $IP$  y la función trabajo bastante alta.

Por esta razón, el cálculo del potencial de ionización (y de la afinidad electrónica) se hace mediante la diferencia de energías entre un clúster neutro y uno ionizado, y no tomándolo como el último autovalor. Esto es diferente a lo que ocurre en Hartree-Fock, ya que  $IP$  sí coincide con el último autovalor (lo que se conoce como teorema de Koopman).

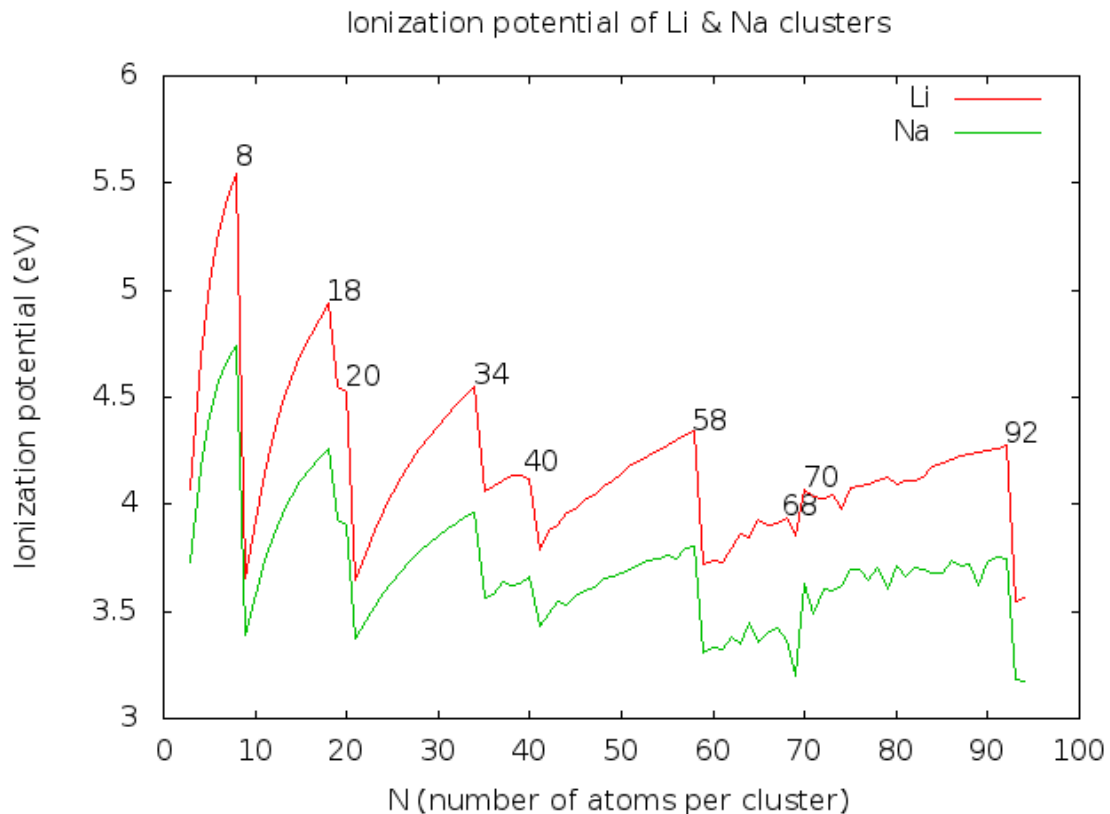
El potencial de ionización se define como la energía mínima para arrancar un electrón del clúster neutro (que identificaremos mediante  $N$ ), el cual se carga positivamente (a este clúster cargado positivamente lo llamaremos  $N^+$ ). La afinidad electrónica se define como la energía liberada cuando un clúster neutro captura un electrón y se carga negativamente (lo llamaremos  $N^-$ ). Así pues, podemos escribir:

$$IP = E(N^+) - E(N) \quad (4.1)$$

$$EA = E(N) - E(N^-) \quad (4.2)$$

Si nos centramos en el potencial de ionización, podemos ver en la figura 4.2 que para un clúster de  $K$  con  $N = 20$  electrones de valencia, se llenan las capas  $1s$ ,  $1p$ ,  $1d$  y  $2s$ , mientras que en el caso de  $N = 21$ , el último electrón de valencia estará en la capa  $1f$ , la cual precisa de menos energía para arrancar el electrón (en torno a  $0.4 \text{ eV}$  menos que para la capa  $1s$ ), por lo que tendrá un  $IP$  menor.

Así pues, se deduce que existirán ciertos valores máximos de  $IP$  para los números mágicos. Para los distintos clústeres alcalinos, se pueden ver los  $IP$  en la figura 4.8, donde se señalizan los clústeres mágicos (es decir, los que tienen el  $IP$  más alto)<sup>18</sup>.



**FIGURA 4.8.** *Potenciales de ionización de los clústeres de Li (línea roja) y de Na (línea verde). En la figura se señalizan únicamente los números mágicos del Li (para el Na los picos se pueden apreciar en la misma figura).*

<sup>18</sup> La figura correspondiente a la  $EA$  sería similar a la figura 4.8, sin más que utilizar la definición de 4.2.

### III. Estabilidad relativa

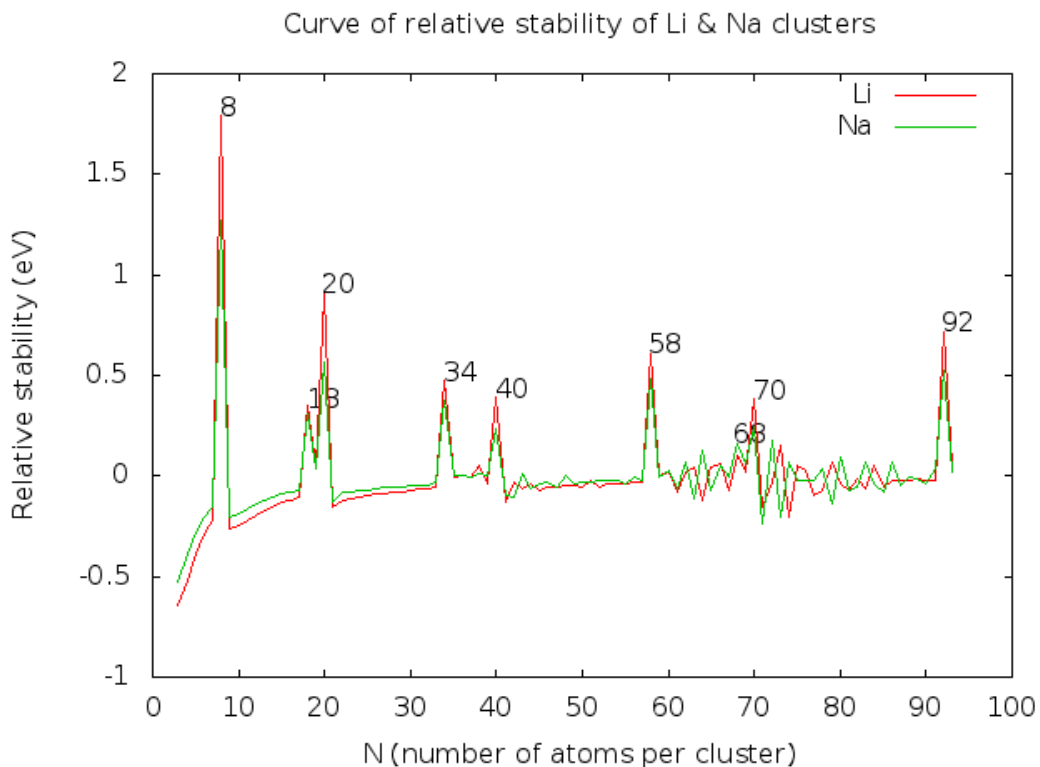
Para ver el cambio abrupto de una capa completa (asociada a un número mágico) a una semillena, se puede dibujar la estabilidad relativa de los clústeres. Esta magnitud nos permite ver de forma más clara la estructura de capas y la existencia de los números mágicos.

Ésta se define como la estabilidad relativa del clúster con  $N$  electrones con respecto a los clústeres con  $N + 1$  y  $N - 1$  electrones de valencia. Esta magnitud presenta unos picos muy pronunciados para los valores de  $N$  en los que la energía del estado fundamental para el clúster con  $N$  átomos,  $E(N)$ , tiene un cambio brusco con respecto a la energía del clúster con  $N + 1$  átomos,  $E(N + 1)$ . Estos picos nos muestran que el clúster con  $N$  átomos es muy estable.

Por tanto, se define la estabilidad relativa  $\Delta_2(N)$  como la derivada segunda discreta:

$$\Delta_2(N) = E(N + 1) + E(N - 1) - 2E(N) \quad (4.3)$$

En la figura 4.9 pueden verse las curvas de estabilidad de distintos clústeres alcalinos, donde se han marcado los picos, los cuales corresponden a los clústeres con números mágicos (es decir, los más estables).



**FIGURA 4.9.** Curva de estabilidad relativa de los clústeres de Li (línea roja) y Na (línea verde). Se han marcado los picos correspondientes a los clústeres mágicos.

En estas gráficas pueden verse los picos para  $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58$  y  $92$ , los cuales ya hemos dicho que corresponden a los números mágicos, pero no a todos ellos. Los picos que casi no aparecen<sup>19</sup> en las figuras 4.8 y 4.9, pero teóricamente deberían hacerlo (como son  $N = 68, 70$ ), tienen su justificación en que el gap<sup>20</sup> entre los niveles  $2d$  y  $3s$ , así como para el gap entre  $3s$  y  $1h$ , es pequeño<sup>21</sup>. Así pues, solo podremos observar los picos en donde el gap entre niveles es lo suficientemente grande.

---

<sup>19</sup> En la figura 4.9 están marcados para poder ver donde quedarían realmente.

<sup>20</sup> Recordemos que el “gap” es el intervalo de energías prohibidas entre dos niveles.

<sup>21</sup> Dependiendo de cómo de intermedio sea este potencial, podemos tener en vez de capa completa para  $N = 70$  átomos, en el número  $N = 90$ , en el cual los niveles  $1h$  y  $3s$  han cambiado de posición.

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Con este desarrollo teórico hemos sido capaces de predecir una estructura de capas donde los niveles son:  $1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 1h, 3s, \dots$ ; y que los números mágicos predichos  $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, 92, \dots$  están en acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por *Knight et al.*

Experimentalmente<sup>22</sup> (es decir, en el espectro de abundancias y en los picos del  $IP$ ), esta estructura de capas se encuentra, no solo en clústeres de metales alcalinos, sino también en clústeres de metales nobles, como son el *Cu*, *Ag* y *Au*. Esto se explica si, teniendo en cuenta que la configuración de estos átomos es  $nd^{10}(n+1)s^1$ , consideramos el electrón de la capa  $(n+1)s$  como el electrón de valencia que está sometido al potencial efectivo total 3.5.

En cuanto a los valores de  $IP$ , el modelo Jellium esférico dentro de la DFT-LDA consigue predecir cualitativamente los resultados experimentales, aunque su magnitud es demasiado grande en comparación con los experimentos. Esta discrepancia se debe a la simetría esférica considerada en el modelo Jellium y al haber considerado el sistema de spin compensado.

Con el fin de resolver la primera fuente de error, se puede hacer una analogía con la Física Nuclear y plantear la densidad de carga positiva de los cores como dependiente de un parámetro de deformación. Llegaríamos a tener en los clústeres formas prolata, oblate y esféricas, así como todos los posibles casos intermedios. Esto es lo que se conoce como modelo Jellium deformado (similar al modelo de Nilsson de la Física Nuclear) y que sería el paso siguiente para continuar nuestro trabajo en el estudio de la estructura de capas.

A su vez, como ya hemos comentado, el error debido al no tomar explícitamente el spin se puede remediar considerando la aproximación de la densidad local con spin (LSDA). En esta aproximación habría que considerar las dos posibles orientaciones de spin que tiene la densidad y plantear el espacio total de estados como el producto tensorial del espacio de posición (el considerado en LDA) por el espacio de spin (de dimensión dos, que identificamos con spin up y spin down).

Así pues, podemos ver que despreciar por completo la estructura de los cores no nos proporciona valores cercanos a los medidos experimentalmente de los potenciales de ionización. Sin embargo, de forma cualitativa, el modelo Jellium nos permite hacernos una idea de la estructura de capas que observaron *Knight et al.*

---

<sup>22</sup> Ver referencia bibliográfica [7].

La pregunta principal que este trabajo debería dejar abierta es la siguiente: ¿hasta qué punto podemos considerar un sistema de átomos (en nuestro caso, alcalinos) como un sistema discreto, es decir, una nanopartícula?; ¿y en qué casos podemos considerarlo un sistema continuo, es decir, un sólido macroscópico? O en otras palabras, y atendiendo al título del trabajo, ¿cuándo la estructura de capas electrónicas pasa a convertirse en la estructura de bandas típica de sólidos?

Esta pregunta nos lleva a lo que se conoce como “supercapas” electrónicas en clústeres alcalinos. El desarrollo de estas supercapas podría ser motivo de un posible trabajo en consonancia con éste TFG.



## **APÉNDICE A: TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN**

Vamos a pasar ahora a probar los dos teoremas de Hohenberg y Kohn.

- *Teorema a) → la energía del estado fundamental de un sistema de  $N$  partículas interaccionantes es un funcional único de la densidad  $\rho(\vec{r})$ .*

### **Demostración**

Vamos a probar este primer teorema mediante reducción al absurdo. Sabemos que:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (\text{A. 1})$$

Donde  $V_{ee}$  es el potencial de interacción entre los electrones.

Como el sistema está definido por  $V_{ext}$ , el teorema se reduce a tener una relación unívoca entre  $V_{ext}$  y  $\rho_0 = |\psi_0|^2$ . Para probar el teorema por reducción al absurdo, supondremos que:

$$\exists V'_{ext} \neq V_{ext} \text{ con } \psi'_0 \neq \psi_0 / \rho'_0 = \rho_0 \quad (\text{A. 2})$$

Es decir, dos sistemas diferentes dan la misma densidad  $\rho_0$ . Aquí hemos definido  $\psi_0$  como el estado fundamental no degenerado de  $H$  y  $\psi'_0$  como el estado fundamental de  $H'$ .

Ahora bien, sabemos que:

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | T + V_{ee} | \psi_0 \rangle + \int \rho_0 V_{ext} dv \quad (\text{A. 3})$$

$$E'_0 = \langle \psi'_0 | H' | \psi'_0 \rangle = \langle \psi'_0 | T + V_{ee} | \psi'_0 \rangle + \int \rho_0 V'_{ext} dv \quad (\text{A. 4})$$

Aplicando el teorema de Ritz:

$$E_0 < \langle \psi'_0 | H | \psi'_0 \rangle = \langle \psi'_0 | H + V_{ext} - V'_{ext} | \psi'_0 \rangle = E'_0 + \int \rho_0 (V_{ext} - V'_{ext}) dv \quad (\text{A. 5})$$

$$E'_0 \leq \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | H' + V'_{ext} - V_{ext} | \psi_0 \rangle = E_0 + \int \rho_0 (V_{ext} - V'_{ext}) dv \quad (\text{A. 6})$$

Sumando A.5 y A.6, se llega a un absurdo:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (\text{A. 6})$$

Entonces,  $V'_{ext} = V_{ext}$  y el teorema a) queda demostrado.

- *Teorema b) → el funcional de la energía total es mínimo para el estado fundamental si, y solo si, la densidad  $\rho_0(\vec{r})$  que lo minimiza es la verdadera densidad del sistema, por lo que es solución de la ecuación de Schrödinger. Por tanto:*

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] = \min\{E[\rho(\vec{r})]\} \rightarrow \left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.10)$$

### **Demostración**

Por la ecuación 2.11, podemos escribir el funcional:

$$I[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \rightarrow E_0[\rho(\vec{r})] = I[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (A.7)$$

Por el teorema de Ritz:

$$E_0 = E[\rho_0] = I[\rho_0] + \int V_{ext}\rho_0 dv < E[\rho] \quad (A.8)$$

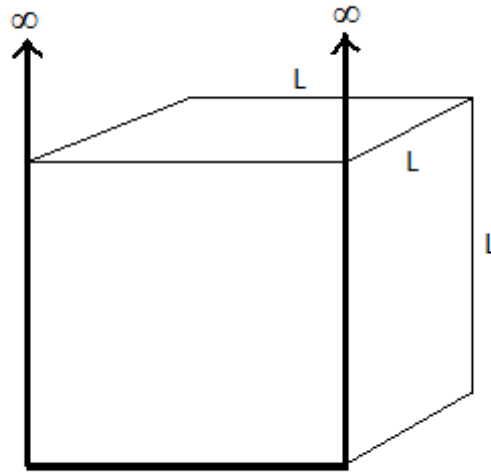
Y queda demostrado el teorema b):

$$E_0 = E[\rho_0] = \min\{E[\rho]\} \text{ para variaciones de } \rho \quad (A.9)$$

## APÉNDICE B: MODELO DE THOMAS-FERMI

El modelo de Thomas-Fermi para el gas de electrones homogéneo fue desarrollado en 1927, mucho antes del desarrollo formal de la DFT-. Esto se debe a que posteriormente se entendió este modelo como una parte de la DFT a la que se llamó aproximación de la densidad local ó LDA.

En principio, vamos a suponer un sistema de  $N$  electrones libres (no interaccionan entre sí) confinados en una región del espacio, que tomaremos de volumen  $v = L^3$ , y sometidos a un potencial constante (que tomaremos como origen de potenciales):



**FIGURA A.1.** *Forma del potencial constante al que está sometido el gas de electrones de Fermi.*

La ecuación de Schrödinger será, teniendo en cuenta que solo tienen energía cinética:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_i(x, y, z) = E_i u_i(x, y, z) \quad (\text{B. 1})$$

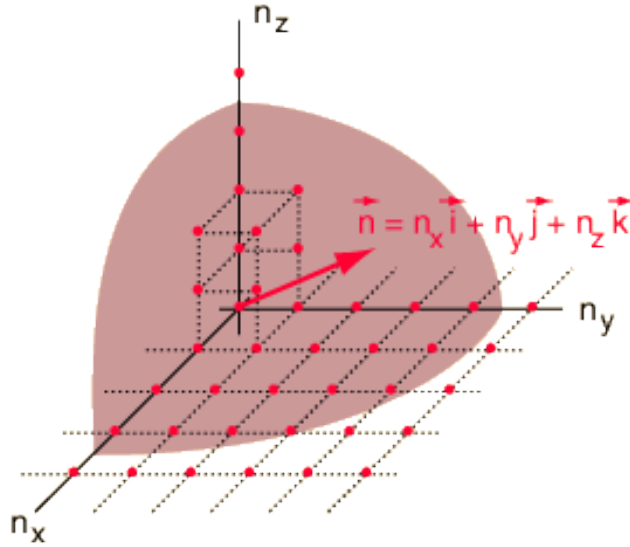
Con la condición de contorno, debida a la simetría de confinamiento:

$$u_i(\vec{r} = \vec{0}) = u_i(L, y, z) = u_i(x, L, z) = u_i(x, y, L) = 0 \quad (\text{B. 2})$$

Por tanto, las soluciones serán ondas planas, donde:

$$\left\{ \begin{array}{l} u_i(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad \text{con } n_k = 1, 2, \dots \\ E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad \text{con } \vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \end{array} \right. \quad (\text{B. 3})$$

Para obtener ahora la densidad de estados  $D(E)$ , trabajaremos en el espacio de estados, donde suponemos una esfera de radio  $n$ :



**FIGURA A.2.** *Estados accesibles en una esfera de radio  $n$ .*

Así, el número de estados accesibles  $N_s$  es:

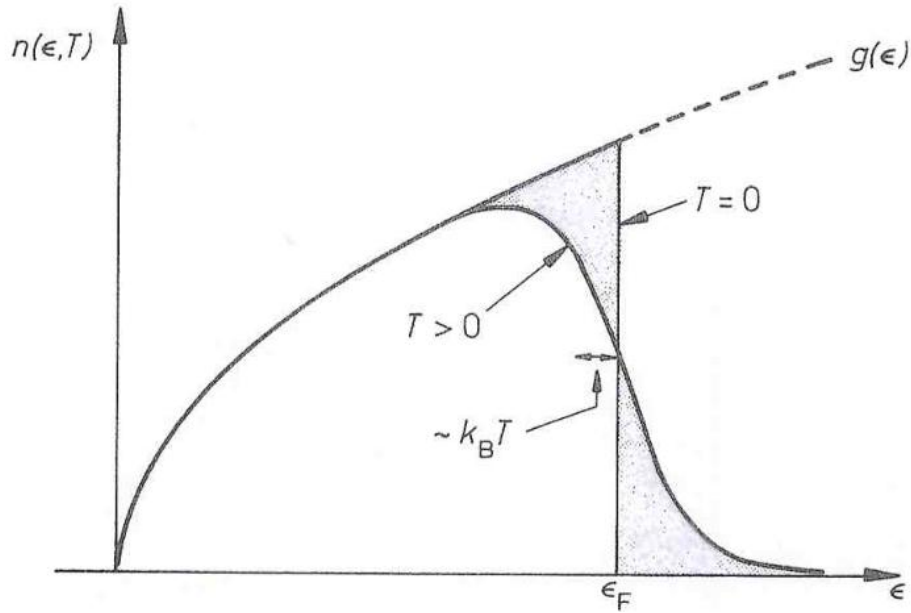
$$N_s = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} v E^{3/2} \quad (\text{B.4})$$

Donde el factor 2 aparece debido al spin, el factor  $\frac{1}{8}$  ya que tomamos  $n_k > 0$  con  $k = x, y, z$ , y  $\frac{4}{3} \pi n^3$  es el volumen de la esfera del espacio de estados.

Ahora bien, ya que la diferencia entre niveles es pequeña en comparación con las dimensiones de  $v$ , podemos suponer la  $E$  “cuasi-continua” y definir así una densidad de estados:

$$D(E) = \frac{dN_s}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} v E^{1/2} \quad (\text{B.5})$$

De acuerdo con el principio de Pauli, a  $T = 0\text{ K}$ , los  $N$  electrones van ocupando los estados hasta el último nivel, llamado nivel de Fermi  $E_F$ :



**FIGURA A.3.** *Densidad de estados (línea discontinua) y número de electrones por unidad de energía para  $T = 0\text{ K}$  y para  $T > 0\text{ K}$*

Y que se define como:

$$N = \int_0^{E_F} D(E) dE \rightarrow E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \quad \text{con } \rho = \frac{N}{v} = \text{cte} \quad (\text{B. 6})$$

Como tendremos solo energía cinética:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \rightarrow k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{B. 7})$$

Ahora bien, en el caso de átomos multielectrónicos o en nanopartículas metálicas, los  $N$  electrones se suponen sometidos a un potencial efectivo total y central  $V(r)$ , lentamente variable con  $r$  y que cumple con  $V(r \rightarrow \infty) = 0$ , por lo que localmente:

$$V(r) \approx \text{cte en cada punto } r \quad (\text{B. 8})$$

Podemos escribir, para  $T = 0\text{ K}$ :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) \leq 0 \rightarrow E_{MAX} = E_F + V(r) \approx \text{cte} \leq 0 \quad (\text{B. 9})$$

Y, por tanto, podremos escribir de manera aproximada la relación local:

$$k_F(r) = (3\pi^2 \rho(r))^{1/3} \quad (\text{B. 10})$$

Que es la ecuación 2.23 que pretendíamos demostrar.

Ahora bien, en el espacio fásico, la densidad de energía cinética se puede escribir como:

$$t_s = \int_0^{p_F(r)} \rho(r) \frac{p^2}{2m} \cdot \frac{3p^2}{p_F^3(r)} dp \quad (\text{B. 11})$$

Donde hemos introducido el paso de la integral en el espacio de coordenadas al espacio fásico. Tendremos:

$$t_s = c_k [\rho(r)]^{5/3} \text{ con } c_k = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \equiv \frac{3}{10} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \text{ [a. u.]} \quad (\text{B. 12})$$

Y queda demostrada la relación 2.24.

## APÉNDICE C: CÁLCULO DEL TÉRMINO DE INTERCAMBIO DE LA LDA

Por último, nos queda demostrar la relación 2.25 para el término de intercambio de la aproximación de la densidad local.

Este cálculo fue desarrollado en 1930 por Dirac, en torno a los años de desarrollo del modelo de Thomas-Fermi.

Para el siguiente desarrollo, supondremos un sistema compensado en spin ( $\rho$  spin  $\uparrow \equiv \rho$  spin  $\downarrow$ )<sup>23</sup>, por lo que tendremos para la matriz densidad:

$$\Gamma^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2 \sum_{i=1}^N u_i^*(\vec{r}_2) u_i(\vec{r}_1) \quad (\text{C.1})$$

Y por Hartree-Fock sabemos que la expresión del intercambio es:

$$E_x[\Gamma^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] = -\frac{1}{4} \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \frac{|\Gamma^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}{r_{12}} \quad (\text{C.2})$$

Donde tomaremos:

$$\begin{cases} \vec{r} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \\ \vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Como estamos en la LDA, tendremos las soluciones que son ondas planas dadas por B.3:

$$u_k(\vec{r}) = \frac{1}{v^{1/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \text{ con } k_j = \frac{2\pi}{L} n_j \quad (j = x, y, z) \quad (\text{C.4})$$

Como con la densidad de estados, pasamos al espacio fásico, y de acuerdo con la relación:

$$\int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{12}} d^3 \vec{k} = \int e^{ikr_{12} \cos \theta} \sin \theta k^2 dk d\theta d\varphi = 4\pi \int_0^{k_F} k^2 j_0(kr_{12}) dk \quad (\text{C.5})$$

Donde  $\theta$  y  $\varphi$  son los ángulos colatitud y azimut que forman los vectores de posición relativa  $\vec{r}_{12}$  y el momento de los electrones  $\vec{k}$ , así como  $j_0(x)$  es la función de Bessel de primera especie y orden 0.

---

<sup>23</sup> Necesario para poder calcular el coeficiente  $c_x$  exacto. Como ya he indicado en la nota 5, solo introduce un factor 2.

Usando la relación:

$$\int x^2 j_0(x) dx = j_1(x) x^2 \quad (\text{C. 6})$$

Obtenemos:

$$\Gamma^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}_{12}) = \frac{1}{\pi^2} \frac{j_1(k_F r_{12})}{r_{12}^3} (k_F r_{12})^2 \quad (\text{C. 7})$$

Usando B.10:

$$\Gamma^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}_{12}) = 3\rho(\vec{r}) \frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \quad (\text{C. 8})$$

Entonces, volviendo a la fórmula C.2, podemos escribir:

$$E_x[\rho] = -\frac{1}{4} \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}_{12} \frac{|\Gamma^{(1)}(\vec{r}, k_F \vec{r}_{12})|^2}{r_{12}} = -\frac{9\pi}{4} \int d^3 \vec{r} \frac{4\rho^2}{(3\pi^2\rho)^{2/3}} \int_0^\infty \frac{j_1^2(x)}{x} dx \quad (\text{C. 9})$$

Y como:

$$\int_0^\infty \frac{j_1^2(x)}{x} dx = \frac{1}{4} \quad (\text{C. 10})$$

Tenemos:

$$E_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d^3 \vec{r} \quad (\text{C. 11})$$

Y queda demostrada la fórmula 2.25.



## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría acabar este trabajo agradeciendo el apoyo y toda la ayuda recibida a Julio Alfonso Alonso Martín y a María José López Santodomingo, por las horas que han dedicado a ayudarme, así como por los conocimientos que me han transmitido a lo largo de este trabajo (y de los años de carrera). También, me gustaría agradecer a Ricardo Díez Muiño la ayuda a la hora de ofrecerme la base del código de la simulación que he utilizado en este trabajo, el cual, gracias a la inestimable ayuda y retoques de María José, me ha permitido exponer los resultados que se han trabajado en el texto anterior.

También, me gustaría hacer una especial mención a Luis Carlos Balbás Ruesga, el cual me proporcionó gran parte de los artículos utilizados, así como a Andrés Aguado Rodríguez, ambos por haberme enseñado casi todo lo que sé sobre Mecánica Cuántica y Física Atómica durante estos años.

Finalmente, me gustaría nombrar a mi novia, Laura, sin la cual esta carrera y, por tanto, este trabajo no habrían sido posibles.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.A. Alonso, *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*, Imperial College Press (2005).
- [2] W.D. Knight & K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders & M.Y. Chou, M.L. Cohen, *Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters*, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 2141 (1984).
- [3] M. Levy, *Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the  $v$ -representability problem*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76, 6062 (1979).
- [4] D.M. Ceperley & B.J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566 (1986).
- [5] J.P. Perdew & A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, *Phys. Rev. B*, 23, 5048 (1981).
- [6] M.L. Cohen & W. D. Knight, *The Physics of Metal Clusters*, *Physics today*, AIP (1990).
- [7] I. Katakuse, Y. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai & H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrometry*, 74, 33-41 (1986).
- [8] M. Brack, *The Physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches*, *Rev. Mod. Phys.*, 65, 677 (1993).
- [9] E. von Barth, *Basic Density-Functional Theory-an Overview*, *Physica Scripta* Vol. T109, 9-39, 2004 (Universidad de Valladolid).
- [10] P. Hohenberg & W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.*, 136, B864 (1964).
- [11] W. Kohn, *Nobel Lecture Electronic Structure of Matter-Wave Functions and Density Functionals*, Jan. 29, 1998.
- [12] Edited by S. Lundqvist & N. H. March, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Springer Science+Business Media, LLC (1983).
- [13] K. Burke, *Perspective on Density Functional Theory*, *J. Chem. Phys.*, 136, 150901 (2012).
- [14] D.S. Sholl & J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, Wiley, 2009.
- [15] E. Dahlke, *Exchange-Correlation Functionals*, VLab Tutorial, 2006 (University of Minnesota).
- [16] N. Argaman & G. Makov, *Density functional theory: An introduction*, *American Journal of Physics*, 68, 69 (2000).