



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo de Fin de Grado

Grado en Física

**Estudio de primeros principios de las propiedades
estructurales y electrónicas de agregados de cadmio**

Pablo Álvarez Zapatero

Tutor: Dr. Andrés Aguado Rodríguez

Valladolid - 6 de julio de 2016

Resumen

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado consiste en obtener las estructuras de mínima energía de agregados atómicos de cadmio, Cd_N^q , para tamaños comprendidos entre $N = 3 - 21$ átomos y cargas $q = +1, 0, -1$. Para ello, utilizamos un método de primeros principios basado en la Teoría del Funcional de la Densidad para resolver el problema electrónico, junto con técnicas de optimización globales y locales para rastrear la superficie de energía potencial y determinar el mínimo absoluto sobre dicha superficie. Nuestros resultados mejoran los resultados teóricos previos publicados hasta la fecha, ya que localizamos estructuras más estables para casi todos los tamaños. Por otro lado, a partir de las energías calculadas, conseguimos reproducir e interpretar las abundancias relativas de agregados de diferentes tamaños determinadas en experimentos de espectrometría de masas. Los potenciales de ionización teóricos están también en muy buen acuerdo con medidas experimentales. La reproducción de resultados experimentales proporciona la seguridad de que todas nuestras conclusiones tienen validez cuantitativa. Finalmente, ofrecemos un análisis detallado de diversas propiedades electrónicas y de cómo se establece el comportamiento metálico en agregados de cadmio conforme aumenta su tamaño.

Abstract

The aim of this essay is to compute the lowest-energy structures of Cd_N^q clusters, with $N = 3-21$ atoms and a total charge $q = +1, 0, -1$, as well as some interesting electronic and energetic properties. To this end, we employ a first-principles method based on Density Functional Theory to solve the electronic problem, coupled with global and local optimization techniques to sample the potential energy surface and determine its global minimum. We are able to locate lower energy structures than those reported in previous theoretical works. The calculated cluster stabilities reproduce the relative abundances of clusters of different sizes, as determined in mass spectroscopy experiments. Furthermore, the theoretical ionization potentials accord quite well with experimental values. The nice agreement between theory and experiment provides evidence for the quantitative accuracy of the conclusions extracted from the calculations. Finally, we offer a detailed analysis of several electronic properties, as well as the emergence of metallicity in cadmium clusters with increasing size.

Índice general

1. Introducción	1
2. Modelo teórico	3
2.1. Introducción	3
2.2. Hamiltoniano y el problema multielectrónico	4
2.3. Teoría del Funcional de la Densidad	5
2.4. El método de Kohn-Sham	6
2.5. El potencial efectivo	7
2.5.1. El funcional de intercambio y correlación	8
3. Método computacional empleado	11
3.1. Métodos de optimización global	12
3.2. Métodos de optimización local <i>ab initio</i>	14
3.2.1. El código SIESTA	15
3.3. El modelo Jellium	16
3.4. Detalles técnicos	18
4. Resultados y discusión	21
4.1. Descripción de las estructuras	22
4.1.1. Agregados neutros	22
4.1.2. Agregados con carga positiva	25
4.1.3. Agregados con carga negativa	30
4.1.4. Comparación con resultados teóricos previos	33
4.2. Reproducción e interpretación de espectros de masas	35
4.2.1. Motivación	35
4.2.2. Indicadores de estabilidad	36
4.2.3. Descripción breve de los experimentos	37
4.2.4. Comparación y análisis de espectros de masas para cationes	38
4.2.5. Análisis de estabildades para neutros y aniones	40
4.3. Estabilidad y propiedades electrónicas de los agregados	44
4.3.1. Indicadores de estabilidad electrónica	44
4.3.2. Análisis y discusión de los indicadores electrónicos	45
4.3.3. Comparación con medidas experimentales del potencial de ionización	50

4.3.4.	Conclusiones del análisis electrónico	51
4.4.	Análisis de la metalicidad	52
4.4.1.	Análisis de la densidad de estados electrónicos	52
4.4.2.	Visualización de orbitales y densidad de carga	56
4.4.2.1.	Motivación	56
4.4.2.2.	Análisis de resultados	57
5.	Conclusiones	65
	Lista de figuras	67

Capítulo 1

Introducción

En los tiempos actuales, no se entiende la investigación y el desarrollo de la ciencia sin mirar hacia lo invisible a nuestros ojos. La nanociencia copa el interés tecnológico por las posibilidades que ofrecen las propiedades que emanan del mundo cuántico. De entre muchos ejemplos posibles, quizá destaquen la computación cuántica, o la miniaturización de dispositivos electrónicos. Las limitaciones que un día dejaron estas posibilidades en el ámbito especulativo, hoy se retoman desde un punto de vista experimental, poniendo a prueba nuestros conocimientos sobre el campo. Además, comprender y desarrollar herramientas a este nivel es fundamental para avanzar hacia un futuro estadio de la tecnología, así como desprendernos de aquellas heredadas que lastran el avance científico o incluso llegan a perjudicar el medio ambiente.

Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, uno de los sistemas que ha suscitado mayor interés a escala nanométrica es el de las nanopartículas compuestas por elementos metálicos. Sin embargo, éstas no son nuevas. Ya en la Edad Media se empleaban pequeñas partículas metálicas para fabricar vitrales. Así, los primeros estudios de este tema podrían ser precisamente los de la dispersión de la luz por estas vidrieras gracias a dichas nanopartículas metálicas, de la mano de Rayleigh. Posteriormente, en la década de 1970 se comenzaron a desarrollar fuentes de pequeños agregados atómicos, que permitieron generar haces moleculares formados por agregados de tamaño controlado. Estos agregados son tan pequeños que casi la totalidad de sus átomos se encuentra en su superficie. Durante la siguiente década, mediante la experimentación, se logró comprobar que los agregados atómicos poseen propiedades que están a medio camino entre las de las moléculas más sencillas y las de los materiales extensos del mundo macroscópico. De la misma manera que el estado líquido constituye un nexo entre los estados sólido y gaseoso de la materia, podría decirse que los agregados atómicos constituyen un nuevo estado de la materia, que conecta los mundos micro- y macroscópico. Los agregados atómicos de tamaño nanométrico muestran con frecuencia propiedades muy diferentes a las expuestas por pedazos macroscópicos o por moléculas de ese mismo material, y además dichas propiedades suelen variar de un modo acusado y errático al añadir o quitar un único átomo. Eso hace que sus propiedades sean difíciles de predecir o racionalizar, pero al mismo tiempo ofrece un sinnúmero de oportunidades para sintetizar nuevos materiales con

propiedades deseadas “a la carta”. A raíz de todos estos avances, comenzaron a desarrollarse modelos teóricos para metales a esas escalas nanométricas con el fin de explicar fenómenos diversos, como por ejemplo la mayor abundancia de agregados de ciertos tamaños frente a otros.

Desde entonces, hemos experimentado un gran auge en el número de estudios sobre agregados de diferentes metales y tamaños. Sin embargo, las investigaciones teóricas centradas en agregados de átomos del grupo IIb de la tabla periódica han sido escasas. Además, los primeros estudios teóricos sufrían de fuertes limitaciones por la dificultad de los cálculos, hasta tiempos muy recientes en los que la disponibilidad de estaciones de computación más eficientes ha permitido reconsiderar el problema con mayor precisión. De entre todos los elementos del grupo IIb, en este trabajo nos centraremos en un estudio de las propiedades de pequeños agregados de cadmio, tanto neutros como ionizados, que contienen entre 3 y 21 átomos. La motivación para nuestro trabajo es doble: por un lado, existen muchos resultados experimentales sobre agregados de cadmio, la mayoría de ellos generados al principio de la década de los 80, pero por algún motivo la mayor parte de esas medidas experimentales no ha sido aun reproducida ni interpretada físicamente por medio de cálculos teóricos; por otro lado, los agregados de cadmio proporcionan un excelente campo de pruebas para mejorar nuestro conocimiento actual sobre el estado metálico de la materia.

En efecto, el cadmio es un elemento metálico a nivel macroscópico pero es un átomo con configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, esto es, con capas electrónicas completas. Por lo tanto, el átomo es poco reactivo y de hecho la molécula Cd_2 tiene una energía de enlace muy baja y es estable en gran medida debido a interacciones de Van der Waals. Conforme aumenta el número de átomos N en un agregado Cd_N , debe producirse una transición desde un comportamiento aislante hacia un comportamiento metálico. Si esta transición es gradual u ocurre para un tamaño crítico bien definido, o la propia naturaleza física de la transición aislante-metal, son temas que actualmente se siguen debatiendo con intensidad. Nuestro trabajo pretende proporcionar una interpretación de las medidas experimentales realizadas sobre agregados de cadmio, y contribuir a un mejor entendimiento de la transición aislante-metal.

A lo largo de este texto comprenderemos cómo a partir de las interacciones fundamentales entre núcleos y electrones, podemos discutir desde la resolución de un problema típico de muchos cuerpos como es el átomo multielectrónico, hasta elevarnos al comportamiento colectivo y la complejidad estadística del conjunto de átomos que forma un agregado. En el capítulo 2 describimos brevemente la teoría del funcional de la densidad, que es el método teórico de primeros principios que hemos utilizado en nuestros cálculos. El capítulo 3 contiene una descripción de las técnicas computacionales utilizadas para localizar las estructuras más estables de agregados de cadmio. El capítulo 4 contiene la exposición y discusión de nuestros resultados y se ha estructurado en varias secciones: en la primera se describen las estructuras de los agregados; en la segunda se discuten las estabilidades relativas de agregados de diferente tamaño y se hace una comparación detallada con las abundancias relativas observadas en espectros de masas experimentales; en la tercera intentamos interpretar físicamente esas abundancias en términos de propiedades estructurales y electrónicas; en la cuarta proporcionamos un análisis detallado de la evolución de la metalicidad como función del tamaño del agregado. Por último, el capítulo 5 recoge las principales conclusiones de nuestro estudio.

Capítulo 2

Modelo teórico

2.1. Introducción

Para describir los sistemas físicos materiales a nivel atómico, debemos tener en cuenta los fenómenos cuánticos que gobiernan las leyes físicas a escala nanométrica. Para lograr tal objetivo, los físicos podemos optar por métodos puramente empíricos, que utilizan funciones sencillas (dependientes de un número pequeño de parámetros ajustables) para describir las interacciones atómicas. Dichos métodos no incorporan efectos cuánticos explícitamente, pero sí implícitamente al ajustar los parámetros para reproducir propiedades experimentales.

Existen también métodos semiempíricos -ampliamente usados en la Física del Estado Sólido-, donde el objetivo es resolver el Hamiltoniano cuántico del sistema, introduciendo parámetros ajustados a medidas experimentales para evitar el cálculo de todos los elementos de matriz del mismo. Con estos últimos modelos pueden obtenerse buenos resultados cualitativos, como la estructura de bandas en un sólido en un modelo de ligaduras fuertes parametrizado, por ejemplo.

Finalmente, se tiene el nivel de teoría que emplearemos en nuestro estudio, denominado de primeros principios o *ab initio*. Bajo este marco resolvemos el Hamiltoniano cuántico del sistema sin introducir ningún parámetro ajustable. Estos métodos son los más precisos, llegando a alcanzar un acuerdo cuantitativo con el experimento en muchas ocasiones, pero al mismo tiempo son los más costosos desde un punto de vista computacional.

2.2. Hamiltoniano y el problema multielectrónico

La información de interés acerca de las propiedades de un sistema de muchas partículas (N_e electrones y N núcleos) en un estado cuántico puro¹ reside en su función de onda, dependiente de $3(N_e + N)$ coordenadas. Tal función de onda, para un sistema conservativo, se puede obtener a partir de los estados estacionarios del sistema, soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. El Hamiltoniano del sistema es, en unidades atómicas (esto es, $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$):

$$H = - \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.1)$$

donde utilizamos letras mayúsculas (minúsculas) para describir variables nucleares (electrónicas).

Dado que resolver esta ecuación es un problema extremadamente complejo incluso a nivel numérico, se consideran diversas aproximaciones. La primera de ellas es la de Born-Oppenheimer, donde se considera a los núcleos atómicos como esencialmente inmóviles frente a la elevada velocidad de los electrones, que a su vez responden de forma casi instantánea a cualquier variación (adiabática) de las coordenadas nucleares. Así, podemos factorizar la función de onda del sistema en dos partes: una correspondiente al problema nuclear y otra al electrónico. En nuestro estudio únicamente resolveremos a nivel cuántico la parte electrónica del problema para cada configuración nuclear dada, y consideraremos los núcleos como partículas puntuales clásicas. Aunque los núcleos pueden experimentar también fluctuaciones cuánticas en torno a sus posiciones de equilibrio, dichos efectos son muy pequeños para los sistemas que consideraremos en este trabajo.

Consideremos pues, el Hamiltoniano electrónico:

$$H = T + V + U \quad (2.2)$$

y la correspondiente ecuación de Schrödinger electrónica:

$$H\psi(\{\vec{r}\}) = (T + U + V)\psi(\{\vec{r}\}) = E\psi(\{\vec{r}\}) \quad (2.3)$$

donde

$$T = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2}, \quad U = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad V = v_{ext}(\vec{r})$$

T es la energía cinética de los electrones, U el potencial de interacción multielectrónico y $v_{ext}(\vec{r})$ la energía de interacción de los electrones con un potencial externo (en nuestro caso el debido a los núcleos²). Los dos primeros operadores son universales, esto es, se definen igual para todo

¹Si el sistema es una mezcla estadística, toda la información interesante puede extraerse del correspondiente operador densidad.

²La energía asociada con la interacción Coulombiana entre núcleos es una constante, ya que las posiciones nucleares son fijas y puede añadirse al final del cálculo para obtener la energía total del sistema; es decir, esta parte no afecta directamente al cálculo de la energía electrónica.

sistema multielectrónico. Sin embargo, quien marca la diferencia entre sistemas será V , ya que depende de las posiciones nucleares y de cualquier otra fuerza externa. Así pues, será V el que defina el sistema de estudio.

2.3. Teoría del Funcional de la Densidad

Aún para este Hamiltoniano electrónico recién obtenido, la resolución de su ecuación de autovalores resulta difícil. A continuación, procedemos a describir una de las metodologías empleadas para resolver tales problemas de un modo eficiente. El resumen de la teoría que mostramos a continuación se ha confeccionado después de consultar varias fuentes en la bibliografía[1, 2, 3].

La teoría del funcional de la densidad (DFT a partir de ahora, por *Density Functional Theory*) renuncia a la obtención de la función de onda y en su lugar emplea la densidad electrónica $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = N_e \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e} \quad (2.4)$$

como variable básica. En esta expresión, N_e es el número de electrones del sistema.

A diferencia del método Hartree–Fock, según la DFT la estructura electrónica y todas las propiedades del sistema en su estado fundamental (estado de mínima energía), pueden ser determinadas completamente por tal densidad. Esta teoría reduce significativamente la complejidad del problema, pues pasamos de tener que determinar una función de $3N_e$ variables a centrarnos en una función de sólo 3 variables espaciales. Si se desea describir los grados de libertad de espín trabajaremos con dos densidades, una por cada componente de espín.

Estas últimas líneas se resumen en los Teoremas de Hohenberg-Kohn[4]:

Teorema 2.3.1 *Existe una correspondencia biunívoca exacta entre la densidad electrónica y el potencial V de un sistema físico; la densidad del estado fundamental determina de forma única el potencial V salvo por una constante. En consecuencia, tanto el potencial externo V como la energía total E son funcionales de la densidad electrónica.*

Teorema 2.3.2 *La densidad que minimiza la energía del sistema es la densidad exacta del estado fundamental. De esta manera, conocer el funcional $E[n]$ es suficiente para poder determinar variacionalmente la densidad del estado fundamental del sistema.*

Así, obtenemos la siguiente relación para la energía:

$$E = \min_n \langle \psi | H | \psi \rangle = \min_n \langle \psi | T + U + V | \psi \rangle = \min_n \{F[n] + V[n]\} \quad (2.5)$$

donde:

$$V[n] = \int n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.6)$$

$$F[n] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (2.7)$$

La forma del funcional $V[n]$ es conocida a partir del potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Si bien no conocemos $F[n] = T[n] + U[n]$, sí sabemos que es independiente del sistema de estudio. Veamos pues, cómo podemos dar forma explícita a este funcional universal.

2.4. El método de Kohn-Sham

El gran problema de la DFT como método práctico es el encontrar aproximaciones explícitas y precisas para los funcionales $T[n]$ y $U[n]$. Del funcional $U[n]$ se conoce de manera exacta su componente más importante: el funcional de Hartree. La diferencia entre $U[n]$ y su aproximación de Hartree se incluye en la definición de la denominada energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$. Ésta no se conoce exactamente pero su magnitud es típicamente del 1% de la energía total. Sin embargo, $T[n]$ es del mismo orden de magnitud que la energía total. Por lo tanto, funcionales aproximados con un error relativo del 1% pueden ser aceptables para E_{xc} pero producen errores absolutos inaceptables en $T[n]$. El problema más urgente a resolver es hallar una expresión más precisa para la energía cinética electrónica.

Kohn y Sham propusieron una idea[5] para conseguir calcular de manera exacta la contribución más importante a la energía cinética $T[n]$ del sistema de electrones interactuantes. La idea consiste en calcular $T_s[n]$, la energía cinética de un sistema ficticio de electrones independientes de idéntica densidad a la del sistema real. Introdujeron un conjunto auxiliar de orbitales mono-electrónicos ortonormales ϕ_i para definir tal sistema ficticio. Dichos orbitales verifican las ecuaciones de Kohn y Sham (KS):

$$H_{ind}\phi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.8)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.9)$$

donde el potencial efectivo incorpora todos los efectos de intercambio y correlación, además del potencial externo. Ahora, el problema matemático se reduce a uno de partículas independientes bajo el efecto del potencial efectivo $v_{eff}(\vec{r})$, el cual tiene en cuenta la interacción multielectrónica. En términos de estos orbitales auxiliares, la energía cinética $T_s[n]$ es casi exacta. De hecho, la única diferencia entre $T[n]$ y $T_s[n]$ se debe a las correlaciones electrónicas y por lo tanto se incluye en la definición de energía de correlación, una energía muy pequeña en términos absolutos. El precio a pagar es la re-introducción de orbitales, lo que hace que las ecuaciones de Kohn-Sham sean formalmente similares a las de Hartree-Fock. Sin embargo, las de Kohn-Sham incorporan también los efectos de correlación, que por definición no están descritos en la aproximación de Hartree-Fock.

Para obtener la densidad electrónica en el estado fundamental, se resuelven autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham. De una densidad inicial se obtiene el Hamiltoniano, de

éste los autovalores y las funciones de onda de los orbitales y de estas últimas, una aproximación mejorada para la densidad electrónica. El ciclo se itera hasta cumplir alguna condición de convergencia entre la densidad entrante y saliente.

2.5. El potencial efectivo

Consideremos de nuevo el sistema real de electrones interactuantes. Como se mencionó más arriba, su energía cinética se puede expresar como

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n], \quad (2.10)$$

donde el término $T_s[n]$ es la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes como el comentado anteriormente y $T_c[n]$ es la diferencia entre la energía cinética real y $T_s[n]$, consecuencia de las correlaciones entre los electrones. De igual manera, el funcional de energía potencial de interacción multielectrónico $U[n]$ se puede descomponer en:

$$U[n] = U_H[n] + U_{xc}[n] \quad (2.11)$$

donde:

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.12)$$

es la energía de repulsión Coulombiana asociada con una distribución continua de carga de densidad $n(\vec{r})$ –se trata de la energía potencial de Hartree. Por otro lado, $U_{xc}[n]$ es la diferencia entre la energía de interacción electrónica real y la que nos proporciona este término de Hartree, debida a los fenómenos de intercambio (principio de exclusión de Pauli) y correlación que $U_H[n]$ no tiene en cuenta para los electrones. En efecto, este último considera una nube de densidad electrónica que promedia el efecto Coulombiano despreciando el hecho de que los electrones son partículas puntuales. De esta manera, reunimos en un solo término la energía de intercambio y correlación:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + U[n] - U_H[n] = T_c[n] + U_{xc}[n]. \quad (2.13)$$

Finalmente, nuestro funcional de energía total queda:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (2.14)$$

Suponiendo que conocemos el funcional $E_{xc}[n]$, podemos hallar la densidad del estado fundamental del sistema recordando que será aquella que minimice la energía total, sujeto a la restricción de un número de electrones constante:

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado con la ligadura $N_e = cte$, físicamente el potencial químico del sistema, y:

$$\frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})} = v_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$$

$v_H(\vec{r})$ es el potencial de Hartree y $v_{xc}(\vec{r})$ es el denominado potencial de intercambio y correlación. De esta manera, obtenemos la siguiente expresión para el potencial $v_{eff}(\vec{r})$ de la ecuación 2.8:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Nótese que hasta este punto no se ha realizado ninguna aproximación al Hamiltoniano electrónico; si conociéramos la expresión de $v_{xc}(\vec{r})$, obtendríamos la energía exacta del sistema y la densidad exacta en el estado fundamental. Sin embargo, es un término que generalmente no es conocido y por ello es necesario realizar algún tipo de aproximación para obtener su expresión.

2.5.1. El funcional de intercambio y correlación

Las interacciones de intercambio y correlación tienden a alejar los electrones entre sí, y por tanto estabilizan al sistema haciendo que la repulsión Coulombiana sea menor que la predicha por el término de Hartree. La componente de intercambio describe la disminución de la energía repulsiva debido a la antisimetrización de la función de onda (por el principio de exclusión de Pauli), esto es, la tendencia de los electrones con espín paralelo a alejarse debido a su función de onda espacial antisimétrica. Por otro lado, la componente de correlación da cuenta del descenso en energía que se tiene en un sistema electrónico real debido a la interacción de Coulomb entre partículas puntuales, y por ello actúa también entre electrones con distinto espín. Ambos efectos producen el denominado hueco de intercambio-correlación, una región del espacio alrededor de la posición ocupada por cada electrón, donde es muy poco probable encontrar a otros electrones.

La teoría de Hartree-Fock proporciona por definición la solución variacionalmente óptima dentro de la aproximación de electrones independientes, donde la función de onda del sistema es un único determinante de Slater de orbitales mono-electrónicos. Por ello, incorpora por construcción la energía de intercambio exacta, pero desprecia por completo la componente de energía de correlación³. Por otro lado, la DFT considera (si bien de modo aproximado) ambas aportaciones, una de las ventajas de emplear este método frente al primero. Otra ventaja es que el potencial de intercambio aproximado que se usa en la mayoría de implementaciones de la DFT es mucho menos costoso de evaluar que el potencial de intercambio exacto.

El menor coste computacional de la DFT se debe principalmente a que los efectos de intercambio y correlación se pueden aproximar muy bien con funcionales locales, a diferencia de lo que ocurre con el término de energía cinética. Es decir, la contribución de un punto del espacio \vec{r} a la energía de intercambio y correlación depende en buena aproximación sólo de la densidad en un entorno local de dicho punto.

Si se define el hueco de intercambio y correlación $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ como la reducción en la probabilidad de presencia de un electrón en \vec{r}' por la existencia de otro en \vec{r} , la energía de intercambio

³De hecho, la energía de correlación precisamente se define como la diferencia entre la energía exacta y la energía Hartree-Fock.

y correlación puede entenderse como la interacción Coulombiana entre la densidad $n(r)$ y la densidad del hueco $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.17)$$

Este hueco $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ verifica la regla de suma:

$$\int n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = -1 \quad (2.18)$$

que indica que el efecto de intercambio-correlación produce un hueco con exactamente un electrón menos comparado con la densidad media de todos los electrones.

La aproximación más sencilla para este funcional consiste en considerar que depende solamente de la densidad $n(\vec{r})$ en cada punto, independientemente del valor de la densidad en otros puntos. Ésta es la base de la Aproximación de Densidad Local (*Local Density Approximation* -LDA). De este modo:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.19)$$

donde ε_{xc} es la energía de intercambio-correlación por electrón. Esta aproximación es por construcción exacta para un sistema homogéneo (de densidad uniforme $n(\vec{r}) = n$). En sistemas inhomogéneos como los aquí tratados, la aproximación LDA consiste en suponer que la contribución a $E_{xc}[n]$ de cada punto \vec{r} del sistema donde la densidad vale $n(\vec{r})$, es la misma que la calculada para un gas homogéneo de esa densidad. Esta descripción ha demostrado ser muy útil en muchos sistemas, incluso en aquellos cuya distribución electrónica difiere mucho de un gas homogéneo debido en parte a una cancelación sistemática de errores, pues la LDA sobreestima el efecto del intercambio y subestima el de correlación. Esta cancelación de errores se explica porque la aproximación LDA satisface la regla de suma exacta 2.18, lo que sólo es posible si los errores en el hueco $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ debido al intercambio y los debidos a la correlación se compensan una vez integrados. El éxito de la LDA se debe entonces a que la energía $E_{xc}[n]$ no es muy sensible a la forma detallada de la función $n_{xc}(\vec{r})$, y viene determinada en primera aproximación sólo por el promedio esférico de ese hueco.

Sin embargo, para sistemas donde la densidad varíe de forma abrupta esta aproximación no alcanza la precisión deseable. La Aproximación de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* -GGA) consiste en añadir en el potencial $v_{xc}(\vec{r})$ una dependencia con el gradiente de la densidad en cada punto, con lo que el funcional ya no es completamente local (este tipo de funcionales se denominan semilocales). La expresión para el funcional de intercambio y correlación queda:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r})v_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.20)$$

La aproximación GGA consigue una descripción más precisa de densidades inhomogéneas como las que se encuentran en moléculas o en superficies. Comparado con un cálculo LDA, la

GGA tiende a predecir distancias de enlace más largas, y frecuencias vibracionales y energías cohesivas más bajas. Típicamente los valores experimentales correctos se encuentran entre las predicciones LDA y GGA, siendo más cercanos a la última. A diferencia de la LDA, donde ε_{xc} (y $v_{xc}(\vec{r})$) son universales (al estar basados en un gas de electrones homogéneo), existen muchas parametrizaciones para la GGA. En cualquier caso, la tendencia general de la LDA a sobreestimar el efecto del intercambio y disminuir la magnitud del efecto de correlación sigue manteniéndose en la aproximación GGA.

Los funcionales semilocales no son capaces de capturar interacciones físicas que sean genuinamente no locales. El ejemplo más importante de este tipo de interacciones es el proporcionado por las fuerzas de dispersión o de Van der Waals, producidas por las correlaciones instantáneas⁴ existentes entre las fluctuaciones de los dipolos eléctricos de cada átomo del sistema. Muy recientemente, se han desarrollado una familia de funcionales de correlación no locales que son capaces de capturar este efecto[6], pero la no localidad hace que sean mucho más costosos desde un punto de vista computacional.

⁴Dichas correlaciones serían retardadas en un cálculo relativista más preciso.

Capítulo 3

Método computacional empleado

El objetivo último de este estudio consiste en obtener las estructuras de mínima energía de agregados de cadmio con entre 3 y 21 átomos, y con cargas netas +1, 0 y -1. Dichas estructuras serán las de equilibrio estable en el límite de bajas temperaturas. Como a temperatura finita puede ocurrir que algún isómero estructural distinto del de mínima energía adquiera una población relevante en un haz molecular, también consideraremos las excitaciones estructurales (isómeros) de energía más baja. El estudio de los agregados cargados (tanto catiónicos como aniónicos) se justifica por nuestro deseo de comparar los resultados teóricos con espectros de masas experimentales, donde necesariamente se utilizan agregados cargados para poder seleccionar los agregados conforme a su masa.

El método empleado se entiende más fácilmente una vez tenemos claro cuál es nuestro objetivo. Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, los núcleos se mueven sobre la superficie de energía potencial que resulta de resolver el problema electrónico, y que de hecho describe el efecto promedio de la nube de carga electrónica sobre los núcleos. Dicha superficie tiene $(3N - 6)$ dimensiones, una por cada grado de libertad vibracional del agregado¹. Así, podemos imaginar esa superficie como el “paisaje de energía” que “ve” un agregado, y el objetivo es encontrar el mínimo absoluto (o global) sobre dicha superficie. Ese mínimo se corresponde con la estructura de mínima energía, mientras que otros mínimos locales describen excitaciones estructurales -isómeros. Así, trataremos de localizar los diversos mínimos de energía (y su magnitud) en la superficie de energía potencial para cada agregado.

Dada la enorme complejidad del problema de rastrear la superficie de energía potencial², es demasiado costoso efectuar el rastreo directamente a nivel *ab initio*. Por ello, la búsqueda de puntos estables la hemos dividido en dos etapas bien diferenciadas, donde el éxito de la primera será fundamental para el de la segunda.

¹Las traslaciones y rotaciones globales no afectan a esta energía potencial.

²Se sabe, por ejemplo, que el número de mínimos que contiene aumenta de forma aproximadamente exponencial con el número de átomos N .

3.1. Métodos de optimización global

Los denominados métodos de optimización global son algoritmos capaces en principio de realizar un muestreo exhaustivo de la superficie y localizar el mínimo global. No es difícil de imaginar que tales métodos requieren un número muy elevado de cálculos de la función objetivo (en nuestro caso, de la energía del agregado). Como el cálculo *ab initio* de la energía es muy costoso, nuestra primera tarea consiste precisamente en obtener una superficie de energía potencial aproximada que pueda ser rastreada a un coste menor. En nuestro caso, optamos por el potencial semiempírico propuesto por Gupta[7], que contiene varios parámetros ajustables. Así, la contribución a la energía potencial total del átomo i -ésimo se compone de un término ligante con interacciones a muchos cuerpos:

$$V^m(i) = \zeta \sqrt{\sum_{j \neq i}^N \exp\left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)} \quad (3.1)$$

y un término repulsivo entre pares de átomos:

$$V^r(i) = A \sum_{j \neq i}^N \exp\left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right), \quad (3.2)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . r_0 es la distancia más corta entre primeros vecinos en el sólido extenso. Los parámetros A , ζ , p , q junto con r_0 se ajustan para reproducir medidas experimentales. Sin embargo, se ha podido demostrar que uno de ellos es redundante[8], es decir, sólo existen 4 parámetros independientes. De entre estos últimos, 2 parámetros sólo sirven para fijar las unidades de distancia y energía de cada material. Por lo tanto, el potencial contiene sólo dos parámetros independientes cuando se expresa en unidades reducidas.

En un trabajo previo sobre agregados de zinc[9], se realizó un muestreo global de la superficie de energía potencial Gupta, en unidades reducidas y en el rango de tamaños $N = 9 - 74$. El método de optimización global utilizado se denomina *Basin Hopping* (BH)[10], y lo describimos brevemente a continuación.

Cada mínimo local en la superficie de energía potencial define una cuenca de atracción: el conjunto de todos los puntos de la superficie conectados con ese mínimo por un camino descendente. Esencialmente, el método BH consiste en transformar la superficie de energía potencial original en otra superficie escalonada que refleje únicamente los mínimos locales de energía. Los puntos de la nueva superficie se obtienen a partir de los de la superficie original efectuando una optimización local descendente, de modo que a todos los puntos de la misma cuenca se les asigna la misma energía (la del mínimo local) en la superficie transformada (figura 3.1). La nueva superficie contiene los mismos mínimos que la original, pero las barreras de potencial entre mínimos adyacentes son mucho menores, por lo que un rastreo Monte Carlo de esa nueva superficie es mucho más rápido y eficiente.

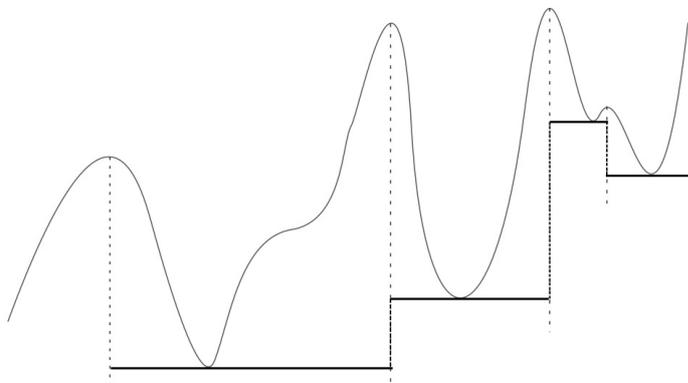


Figura 3.1: El Método Basin Hopping.

En una optimización BH, se explora la superficie simplificada mediante un método de Monte-Carlo; el código realiza modificaciones aleatorias a la estructura del agregado para proponer movimientos de un punto a otro sobre la superficie escalonada. El movimiento se acepta o se rechaza de acuerdo con un criterio de Metrópolis, comparando la energía de la nueva configuración iónica con $k_B T$, donde T es una temperatura fijada por el usuario. La energía térmica que se suele emplear es aquella cuya temperatura se acerca a la de fusión por debajo de la misma, ya que es la que maximiza la eficiencia del código a la hora de localizar el mínimo absoluto en el menor tiempo posible. La salida del programa es una lista de todos los mínimos locales visitados, ordenados de mayor a menor estabilidad. El éxito de este esquema depende fundamentalmente de lo muy eficiente que es el cálculo de la energía con el potencial analítico de Gupta, lo que posibilita efectuar en un tiempo razonable hasta cientos de millones de pasos BH.

De esta manera se obtiene una serie de estructuras (diversos isómeros) aproximadas para cada agregado. La obtención del máximo número posible de éstas es crítico para disponer de una gran diversidad estructural. Las estructuras aproximadas proporcionadas por el cálculo BH-Gupta se utilizan entonces como estructuras de entrada para las optimizaciones *ab initio*, que son ya puramente locales. La re-optimización a nivel *ab initio* representa la segunda etapa del cálculo, y realmente es la única que hemos realizado (para agregados de cadmio) en este TFG.

En el trabajo previo sobre agregados de zinc, ya se identificó el conjunto de parámetros Gupta que describen de manera óptima las interacciones entre átomos de zinc. Ahora bien, en unidades reducidas esperamos que los potenciales de Zn y Cd sean muy similares. En efecto, ya que ambos elementos pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica y por lo tanto son isovalentes, comparten un patrón de enlace similar. La principal diferencia entre ambos se debe a diferentes escalas de longitud y energía, a las que no es sensible el cálculo en unidades reducidas. Por lo tanto, las estructuras aproximadas generadas con ese cálculo BH-Gupta previo serán ya estructuras de partida razonables también para agregados de cadmio, con lo cual nos ahorramos la primera parte del cálculo. En cualquier caso, la re-optimización local *ab initio* se encargará de describir cualquier pequeña diferencia estructural y/o distinto ordenamiento

energético de esos isómeros. Es conveniente en este sentido enfatizar que la primera fase del proceso sólo pretende generar un conjunto suficientemente diverso de estructuras de partida razonables, y no pretende ningún tipo de precisión cuantitativa.

Por otro lado, en el rango de tamaños de 3 a 9 átomos para el cual no tenemos resultados BH-Gupta previos, hemos partido directamente de las estructuras proporcionadas en un estudio previo sobre agregados de cadmio de esos tamaños[11]. Como los autores muestran sólo una pequeña selección de estructuras, para aumentar la diversidad de formas prueba iniciales hemos generado manualmente estructuras adicionales añadiendo (o quitando) un átomo a dichas estructuras. Este proceso se realiza teniendo en cuenta la simetría de las estructuras, a fin de evitar duplicar las ya existentes. Siempre hay posibilidad de perder alguna estructura de entre todas las posibles, pero la probabilidad de tal suceso es pequeña debido a que la superficie de energía potencial es aún bastante sencilla y no contiene muchos mínimos diferentes para esos agregados tan pequeños.

3.2. Métodos de optimización local *ab initio*

En esta segunda etapa trataremos de determinar el mínimo global sobre la superficie de energía *ab initio*. Para ello, utilizaremos el código SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)[12], que resuelve las ecuaciones KS-DFT que mostramos en la sección de teoría. En este tipo de métodos, cada cálculo de la energía después de modificar las posiciones iónicas supone una nueva resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica, algo obviamente mucho más costoso que el cálculo de la energía Gupta (en efecto, la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham requiere de un ciclo autoconsistente).

Nuestros cálculos consideran explícitamente la polarización de espín para poder describir los agregados cargados que tienen un número impar de electrones. Como funcional de intercambio-correlación, utilizamos una aproximación tipo GGA propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof[13], conocida como funcional PBE. Un funcional semilocal como éste no es capaz de describir efectos de correlación genuinamente no locales como por ejemplo las interacciones de dispersión o Van der Waals, que se sabe son relevantes en agregados de cadmio pequeños. Dado que es muy costoso emplear funcionales no locales, hemos decidido incluir los efectos de dispersión de forma empírica sumando a la energía obtenida con el funcional PBE un término atractivo del tipo $E_{VDW} = -\sum_{i<j} CR_{ij}^{-6}$. La constante C se ha tomado de un trabajo previo[14] donde se ha calculado su valor con métodos de primeros principios. Hemos comprobado, en cálculos test realizados sobre el dímero y la fase cristalina, que nuestro método PBE más interacciones de Van der Waals parametrizadas reproduce los observables experimentales³ con la misma precisión que un cálculo explícito utilizando un funcional no local, lo que justifica la utilización del método menos costoso.

³Como distancia de equilibrio, energía de enlace y frecuencia vibracional del dímero Cd₂, o las constantes de red, módulo de compresibilidad y energía cohesiva del cristal Cd en su estructura hexagonal compacta.

Una simplificación adicional consiste en tratar de modo explícito sólo los electrones de valencia, dado que son éstos los que contribuirán principalmente a formar enlaces y a definir las propiedades del agregado, mientras que el resto (electrones internos o de *core*) no participarán activamente en los enlaces y junto con el núcleo al que están ligados formarán un ion electrónicamente inerte. Así, en nuestro problema consideraremos que el potencial exterior sobre los electrones de valencia es el producido por los iones, entendiendo por ion el sistema formado por un núcleo más los electrones *core* anclados a dicho núcleo. Trabajaremos pues con un pseudopotencial que describirá el efecto de esos iones sobre los electrones de valencia. En nuestros cálculos, cada átomo de Cd contribuye con 12 electrones a la densidad electrónica de valencia: los 10 del orbital $4d$ más otros 2 del orbital $5s$. Aunque los electrones $4d$ son en realidad mucho más internos que los $5s$, su relajación en un entorno molecular no es del todo despreciable y por lo tanto, conviene describirlos explícitamente como parte de la densidad de valencia para obtener resultados de mayor precisión. Al disminuir a 12 el número de electrones a considerar por cada átomo de cadmio, reducimos la dificultad y carga computacional del problema sin apenas empeorar la calidad de los resultados. Esta simplificación se refleja en la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham, dado que se reduce el número de orbitales moleculares ocupados.

3.2.1. El código SIESTA

El código SIESTA resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham expandiendo los orbitales moleculares auxiliares sobre un conjunto de funciones base localizadas alrededor de cada ion. Las funciones base están prefijadas, por lo que los únicos parámetros a optimizar variacionalmente serán los coeficientes de expansión de cada orbital Kohn-Sham en dicha base⁴. Las funciones base son producto de una parte angular por otra radial. La angular viene dada por los armónicos esféricos, mientras que para la radial se utilizan funciones de soporte finito, que son estrictamente nulas más allá de un cierto radio de corte. Obviamente, el radio de corte no debe ser tan pequeño como para impedir el solapamiento de las funciones base centradas en distintos átomos.

El conjunto base que hemos elegido contiene 7 funciones por átomo: 2 con forma de orbitales s , 2 tipo d y 3 tipo p . Idealmente, el número de funciones base debe ser tal que la introducción de una a mayores no influya significativamente en el valor de la energía resultante; en ese caso decimos que el conjunto base es cuasi-completo. Generalmente se emplean en estas bases las llamadas funciones de polarización, que aumentan la flexibilidad variacional de las mismas. Éstas son funciones de momento angular superior al último de los electrones en el átomo libre (en nuestro caso las 3 funciones con simetría p). Estas funciones garantizan la descripción correcta de la hibridación $s-p$ que ocurre en este tipo de metales.

Considerando el método SIESTA, hemos realizado optimizaciones puramente locales, que son aquéllas que convergen desde una estructura inicial proporcionada por el usuario hacia el mínimo local más cercano, siguiendo una trayectoria descendente sobre la superficie de energía potencial. Para ello, el programa calcula las fuerzas cuánticas sobre los iones y las utiliza para moverlos en la dirección en la cual la energía del agregado decrece, usando un algoritmo

⁴Éste es el fundamento del método LCAO -combinación lineal de orbitales atómicos.

denominado “de gradientes conjugados”. Obviamente, si queremos localizar el mínimo absoluto con esta técnica local, el éxito de nuestra empresa dependerá crucialmente de que el usuario sea capaz de proporcionar un número alto y diverso de estructuras de partida al código SIESTA. Esta diversidad es precisamente la que conseguimos en la primera etapa explicada previamente, para agregados de cadmio con más de 9 átomos.

Una vez realizado el cálculo, tendremos a nuestra disposición las estructuras y energías de los agregados más estables para cada valor del número de átomos y de la carga neta. Nuestra tarea consistirá en analizar y comprender las estructuras y propiedades electrónicas obtenidas para los agregados, así como interpretar la relación entre dichas propiedades y la estabilidad de los agregados. Para ayudar en las tareas de interpretación, será interesante recurrir a modelos aproximados que con una descripción matemática más sencilla sean capaces de capturar las características físicas esenciales de un agregado metálico. Uno de esos modelos es precisamente el objeto de la siguiente sección.

3.3. El modelo Jellium

El modelo Jellium[15, 16, 17] es una una aproximación de campo medio muy útil en el estudio de agregados metálicos. En este modelo, se sustituye el potencial externo real producido por los iones sobre los electrones de valencia por un potencial aproximado suave que confina a los electrones en un volumen finito. En efecto, se desprecia la naturaleza puntual de los iones y se sustituye la densidad iónica real por un fondo cuasi-uniforme de carga positiva en un volumen determinado. De la ecuación 2.14 tenemos:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V_J[n] \quad (3.3)$$

con:

$$V_J[n] = \int V_J(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$$

$$V_J(\vec{r}) = \int \frac{\rho_J(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

siendo $V_J(\vec{r})$ el potencial asociado a la densidad de carga Jellium $\rho_J(\vec{r})$. La forma del volumen de confinamiento define la forma del agregado y los electrones de valencia se hayan deslocalizados por todo ese volumen.

El modelo Jellium proporcionará una descripción razonable de la estructura electrónica de un metal cuando se cumplan dos condiciones: (1) los pseudopotenciales deben ser funciones tales que la suma de todos ellos promedie a una función suave; y (2), los electrones de valencia deben verdaderamente ser de una naturaleza itinerante y deslocalizada. El paradigma de este modelo son los metales alcalinos como el sodio[19] y en general los metales con bandas de valencia s - p , que en Física del Estado Sólido quedan razonablemente bien descritos por el sencillo modelo de electrones independientes en una caja (modelo de Sommerfeld).

La resolución del problema multielectrónico autoconsistente para un potencial Jellium particular normalmente se efectúa en el contexto de una teoría de campo medio, como por ejemplo

el de las ecuaciones Kohn-Sham, y proporciona tanto el potencial efectivo que actúa sobre los electrones como el espectro de autovalores electrónicos.

En el denominado modelo Jellium esférico se emplea un potencial externo con simetría esférica. Las reglas de cuantización del momento angular imponen degeneraciones muy altas en la densidad de estados electrónicos y la consiguiente estructuración del espectro en capas electrónicas. El modelo predice grandes saltos (*gaps*) de energía entre algunas de esas capas electrónicas, por lo que aquellos agregados que tengan el número justo de electrones de valencia para completar una capa electrónica son especialmente estables, por el mismo motivo por el cual los átomos de gases inertes (los gases nobles) son especialmente estables en la tabla periódica. Los agregados más estables ocurren entonces para $N_e = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 70, 92 \dots$, que reciben el nombre de números mágicos. La notación estándar para designar a los orbitales moleculares del modelo Jellium esférico es muy similar a la utilizada en átomos, dado que el momento angular es una constante del movimiento en ambos casos, salvo que se utilizan letras mayúsculas en vez de minúsculas. Otra diferencia es que no hay restricciones al número cuántico principal, ya que el potencial no es Coulombiano. Un esquema de llenado típico sería: $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} 2D^{10} 3S^2 1H^{22} \dots$, donde pueden apreciarse directamente los cierres de capas mencionados anteriormente. Es importante señalar que, al igual que en átomos, el orden preciso en el que se llenan esos orbitales depende de la forma del potencial radial efectivo, pero en la mayoría de agregados metálicos de interés ese es el orden concreto que se observa.

Existen extensiones del modelo Jellium esférico donde se admiten otras formas del potencial confinante. La más sencilla de todas considera distorsiones cuadrupolares en la forma del agregado: el fondo de carga positiva es un elipsoide de revolución, ya sea de tipo prolata (forma alargada) u oblate (forma achatada). En su versión más avanzada (el denominado modelo Jellium definitivo[18]), se permite que la forma del potencial confinante se optimice sin restricciones en el cálculo, pudiendo entonces adoptar cualquier forma. Cuando el número de electrones en un agregado no coincide con uno de los cierres de capas esféricas, estos modelos Jellium más generales predicen invariablemente una forma no esférica como la opción energéticamente más estable para el agregado. El efecto es fácil de entender cualitativamente: cuando una de las capas Jellium está sólo parcialmente ocupada por electrones, la densidad electrónica no será esférica y el fondo de carga positiva adoptará la forma que maximice el solapamiento espacial entre las densidades de carga electrónica e iónica. Por ejemplo, para un agregado con 4 electrones y configuración electrónica Jellium $1S^2 1P^2$, la forma será alargada para estabilizar el orbital doblemente ocupado $1P_z$. Los orbitales con número cuántico $M = \pm 1$ se verán desestabilizados pero al estar desocupados, no afecta a la energía total del sistema. Del mismo modo, cuando $N_e = 6$, la configuración $1S^2 1P^4$ inducirá una distorsión de tipo oblate con los orbitales $1P_x$ y $1P_y$ ocupados y el $1P_z$ desocupado. Cuando el desdoblamiento energético dentro de una capa sea lo suficientemente grande, se pueden generar nuevos *gaps* y por lo tanto números mágicos secundarios adicionales.

Si nuestro sistema físico queda razonablemente bien descrito por el modelo Jellium, los agregados con un número mágico de electrones serán especialmente estables. Además, debemos esperar que en un agregado con un número mágico de electrones, los iones adopten unas

posiciones tales que hagan la forma global del agregado lo más esférica posible. Esta imagen implica que el efecto de cierre de capa electrónica es el que domina la energía del sistema y que los efectos geométricos tienen sólo una importancia secundaria: los iones adoptan las posiciones que los electrones consideran pertinentes para estabilizar el sistema, incluso si eso resulta en longitudes de enlace no óptimas y la consiguiente acumulación de tensión elástica en el sistema. Asimismo, esperamos que los iones adopten las posiciones que los electrones prefieran también en el caso de un número de electrones no mágico, de modo que la distorsión en la forma del potencial confinante genere un *gap* lo más grande posible entre el último orbital ocupado y el primero desocupado.

Por supuesto, un agregado metálico real no seguirá con total fidelidad las predicciones del modelo Jellium. El problema real es mucho más complicado y hay efectos puramente estructurales, como la compacidad del agregado, que compiten con los efectos electrónicos. Pero cuando los efectos electrónicos dominan la energía del sistema, sus propiedades se aproximarán más a las predicciones de dicho modelo.

3.4. Detalles técnicos

Como hemos mencionado, el estudio gira en torno a la utilización del código SIESTA. Para introducir la información relativa a nuestros agregados de cadmio, empleamos una serie de 3 ficheros donde el programa leerá los datos necesarios.

En el archivo de entrada principal (*.fdf*), proporcionamos los datos relativos a los agregados que estamos estudiando (en este caso, Cd), así como el funcional de intercambio-correlación empleado, si se desea o no incluir polarización de espín y otros detalles del cálculo. Información como el número de funciones base, sus radios de corte o la modificación en el potencial (por efectos de Van der Waals) se hallan en este fichero. También se añaden otros conceptos numéricos a tener en cuenta en el cálculo. Entre otros, uno de los más relevantes es la definición de una malla discreta de puntos en el espacio recíproco donde a través de la FFT (*Fast Fourier Transform*), evaluaremos algunos términos del Hamiltoniano. De este modo, en este archivo se proporcionará el tamaño de dicha rejilla cuya magnitud influirá en la calidad de los resultados.

En un fichero *.psf*, se introduce el pseudopotencial en un formato que el código SIESTA entiende. Así, en este fichero describiremos el efecto de apantallamiento de los electrones del *core* sobre el potencial nuclear original.

En un fichero *fort.15* se introduce la estructura del isómero de partida cuya estructura deseamos optimizar. El programa tratará de modificar dicha forma mediante pasos discretos, hacia una final donde la estructura se halle en equilibrio -un mínimo energético.

Los ficheros de salida relevantes contienen la estructura final de equilibrio, diversas propiedades como la energía del agregado, su momento dipolar eléctrico o espectro de autovalores electrónico y por último la matriz densidad del agregado, de donde puede extraerse posterior-

mente cualquier propiedad electrónica.

Finalmente, el uso de programas en lenguaje *C* y en *Bash* fueron también requeridos para optimizar el tiempo empleado en la obtención de resultados.

Capítulo 4

Resultados y discusión

La estructura es la propiedad más básica de un agregado. La posición detallada de los átomos determina el potencial generado sobre los electrones. Por lo tanto, cualquier propiedad interesante de un agregado como por ejemplo, sus propiedades electrónicas, magnéticas, su respuesta a campos de radiación o su energía de ligadura, depende de manera fundamental de la estructura atómica. No es de extrañar entonces el esfuerzo de la comunidad científica por predecir y comprender las estructuras de diferentes agregados atómicos, utilizando tanto métodos teóricos como experimentales. Sin embargo, y como mencionamos en la introducción, los estudios teóricos sobre agregados de cadmio son comparativamente muy escasos, algo sorprendente teniendo en cuenta que hay varios estudios experimentales publicados, cuyos resultados aún no han sido interpretados convenientemente. La principal motivación en los estudios experimentales de agregados de cadmio, es que éstos son capaces de avanzar desde un estado de débil enlace Van der Waals hacia la metalicidad a través de la hibridación $s-p$, según aumentan de tamaño¹. Con esta motivación, es fundamental determinar las estructuras de estos agregados para así poder estudiar sus propiedades electrónicas, la evolución de la metalicidad y la relación entre todas esas propiedades y la estabilidad del agregado.

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos aplicando el método descrito en los capítulos anteriores. Mostramos en primer lugar las estructuras obtenidas junto con una descripción de sus características más relevantes; posteriormente, realizaremos una comparación detallada entre las estabilidades teóricas de los agregados y las abundancias experimentales determinadas con técnicas de espectrometría de masas. Finalmente, describimos las propiedades electrónicas y las utilizamos para interpretar la estabilidad de los agregados y discutir su metalicidad a la luz de las predicciones del modelo Jellium.

¹Este comportamiento es el esperable en los metales divalentes del grupo IIb como el cadmio.

4.1. Descripción de las estructuras

4.1.1. Agregados neutros

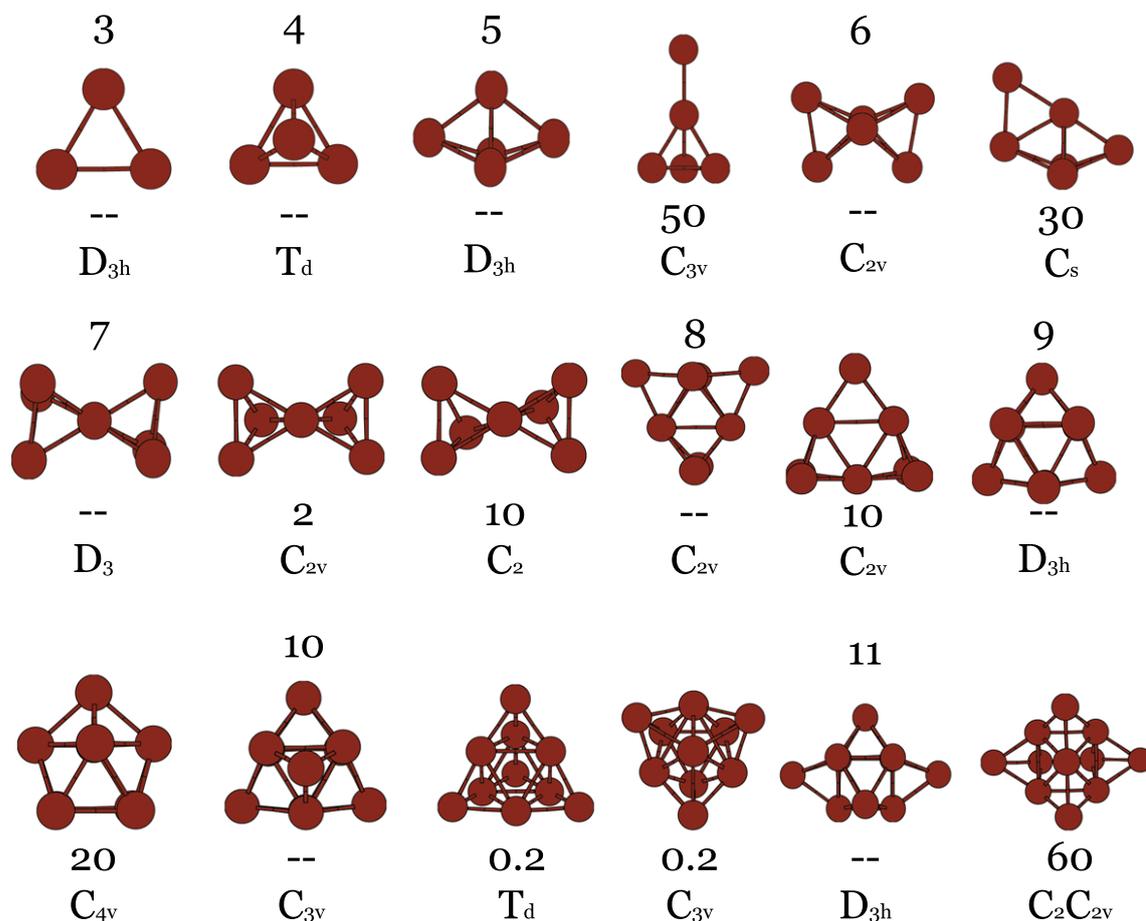


Figura 4.1: Estructura de mínimo global (MG) e isómeros cuasi-degenerados para agregados neutros Cd_N , con $N = 3 - 11$. Además de la diferencia de energía (en meV) entre cada isómero y su MG, se muestra el grupo puntual de simetría de las diferentes estructuras.

La figura 4.1 muestra las estructuras de mínima energía de agregados de cadmio neutros, así como aquellos isómeros con energía muy cercana a la del mínimo global (MG).

La estructura de mínima energía de Cd_3 es plana y con forma de triángulo equilátero. Cd_4 es el primer agregado en adoptar una estructura tri-dimensional, en este caso un tetraedro regular. El tetraedro es el motivo estructural dominante en los agregados de cadmio más pequeños: como veremos a continuación, la mayor parte de sus estructuras pueden obtenerse combinando unidades tetraédricas y/o añadiendo átomos poco coordinados sobre una unidad tetraédrica.

Así, por ejemplo, la estructura de mínima energía de Cd_5 es una bipirámide trigonal que también puede verse como dos tetraedros fusionados por una de sus caras triangulares. Para este tamaño existe un isómero competitivo que es sólo 50 meV menos estable, y se obtiene añadiendo un átomo a uno de los vértices de Cd_4 . La estructura de mínima energía de Cd_6 se obtiene uniendo dos unidades tetraédricas por una arista, lo que resulta en simetría C_{2v} . El nexo o puente entre las dos unidades tetraédricas es más débil, y por lo tanto más flexible que en el caso de Cd_5 . Un isómero excitado de Cd_6 (30 meV menos estable que el mínimo global) se obtiene añadiendo un átomo a una de las aristas de la estructura de mínima energía de Cd_5 . Para Cd_7 hay varias estructuras casi degeneradas, pero todas ellas se obtienen uniendo dos unidades tetraédricas por un vértice y sólo se diferencian en la orientación relativa de esas dos unidades. A bajas temperaturas, podemos imaginar al agregado formado por dos unidades Cd_4 cuasirígidas unidas entre sí por un puente extremadamente flexible, lo cual aporta un carácter fluxional a la estructura de Cd_7 . Por último, Cd_8 muestra también dos estructuras competitivas basadas en el empaquetamiento de dos unidades tetraédricas: en el mínimo global dichas unidades comparten una arista como en Cd_6 , mientras que en el primer isómero excitado comparten un vértice como en Cd_7 .

La estructura de mínima energía de Cd_9 marca un cambio en el patrón de crecimiento, y define un nuevo motivo estructural que será recurrente en muchas de las estructuras entre 10 y 16 átomos. La estructura es un prisma trigonal con sus tres caras rectangulares cubiertas por átomos de Cd, lo que produce una alta simetría (D_{3h}). A partir de ahora nos referiremos a este motivo estructural por el acrónimo TTP (*tri-capped trigonal prism*). Existe otra estructura competitiva a 20 meV de diferencia: un antiprisma de base cuadrada con una de sus bases cubierta por un átomo adicional.

Las estructuras de mínima energía de Cd_{10} y Cd_{11} se obtienen cubriendo las caras triangulares de la unidad TTP. Para Cd_{10} obtenemos otras estructuras muy estables, como por ejemplo un tetraedro perfecto de 10 átomos. Las estructuras más estables de Cd_{12} , Cd_{13} y Cd_{14} tienen por lo general poca simetría, pero en todas ellas puede distinguirse claramente una unidad TTP sobre la que se “pegan” átomos adicionales de Cd. Finalmente, las estructuras de Cd_{15} y Cd_{16} contienen dos unidades TTP de 9 átomos fusionadas (por ejemplo, en Cd_{15} las dos unidades TTP comparten 3 átomos). El dominio de estructuras basadas en una unidad TTP finaliza precisamente en Cd_{16} . Una característica general hasta este tamaño es que todos los átomos del agregado se encuentran en su superficie.

La estructura de 17 átomos puede considerarse como frontera entre los agregados que no tienen un átomo interno o *core* (para menos de 17 átomos) y aquellos que poseen un claro átomo interno, completamente rodeado por una capa de átomos superficial (tamaños superiores a 17 átomos). En su estructura de mínima energía con simetría D_3 , el agregado Cd_{17} muestra un átomo pseudo-interno con una alta coordinación pero aún no rodeado completamente por átomos de superficie. Los agregados más estables con 18 y 19 átomos siguen un patrón de crecimiento decaédrico, aunque con importantes distorsiones. Por ejemplo, el mínimo global de Cd_{18} es un decaedro de 13 átomos con sus 5 caras cuadradas laterales cubiertas cada una

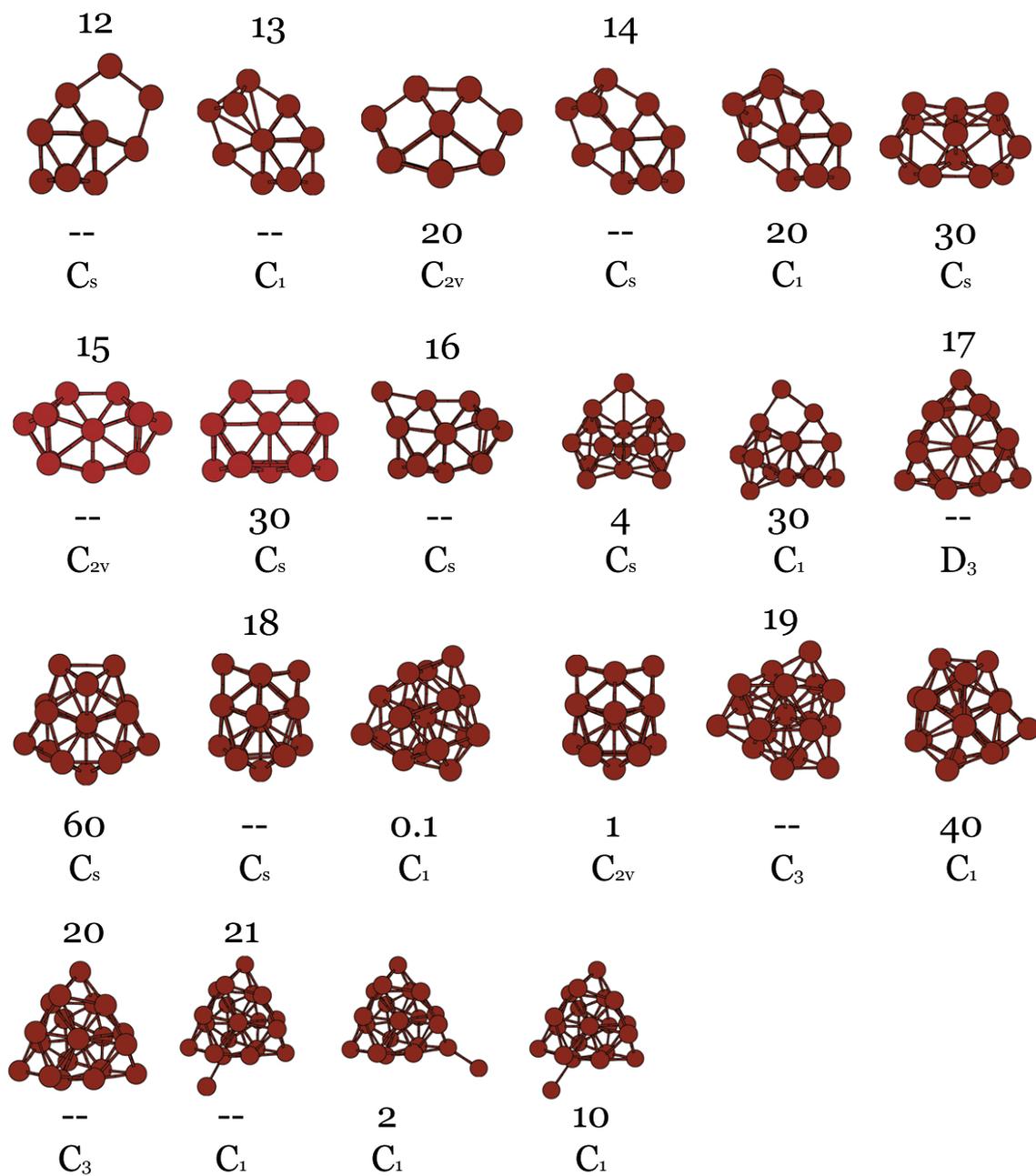


Figura 4.1: Continuación de la imagen anterior; isómeros neutros Cd_N , con $N = 12 - 21$.

por un átomo. Ese agregado tendría en principio simetría D_{5h} , pero la simetría final es mucho más baja (C_s) debido a fuertes distorsiones que tratan de acercar algunos de los 5 átomos más externos al átomo central.

La estructura de mínima energía de Cd_{20} contiene un único átomo interno, cubierto por una capa superficial quirral, con grupo de simetría C_3 . Este agregado fue identificado también como el mínimo más estable de Zn_{20} en un estudio previo[9], donde se comprobó además que dicha estructura es una referencia para interpretar todos los agregados de Zn con entre 21 y 24 átomos. En este trabajo nosotros sólo hemos realizado cálculos hasta $N = 21$, y de hecho confirmamos que las estructuras más estables de Cd_{21} se obtienen añadiendo un átomo poco coordinado a la estructura de Cd_{20} , lo que hace suponer que Cd_{20} es un agregado especialmente estable. Uno de los isómeros competitivos de Cd_{19} (de simetría C_3) se obtiene de hecho eliminando un átomo del mínimo global de Cd_{20} .

La presencia de átomos tan poco coordinados en un agregado de 21 átomos de un elemento metálico es un hecho completamente inesperado, y que sólo se ha observado previamente en agregados de Zinc[9]. Normalmente, en un agregado metálico uno esperaría una tendencia a maximizar la coordinación, es decir, que el átomo añadido a Cd_{20} al menos formase tres enlaces adicionales al asentarse sobre una de las caras triangulares de la superficie de Cd_{20} . En lugar de ello, prefiere pegarse a uno de los vértices de Cd_{20} formando un único enlace. En el trabajo previo sobre agregados de zinc, se ha demostrado que el motivo de tan extraño comportamiento es la aparición de propiedades aislantes en el agregado. La tendencia hacia una metalicidad completa conforme crece el tamaño del agregado es muy lenta, y no se establece por completo hasta tamaños mucho mayores. Posteriormente en este TFG, también realizaremos un análisis similar de la competición entre patrones de enlace aislante y metálico.

4.1.2. Agregados con carga positiva

A continuación, analizaremos las estructuras obtenidas para los agregados Cd_N^+ (figura 4.2), enfatizando las diferencias estructurales entre agregados neutros y catiónicos.

Ya en los dos agregados más pequeños (Cd_3^+ y Cd_4^+) podemos observar diferencias sustanciales entre las estructuras de mínima energía de los cationes y sus homólogos neutros. En concreto, las estructuras más estables de los agregados catiónicos tienden a ser menos compactas, esto es, el número de coordinación promedio (o el número total de enlaces) es menor en los cationes que en los agregados neutros. Por ejemplo, Cd_3^+ es una molécula lineal y por tanto unidimensional, mientras que Cd_3 es bidimensional. De modo análogo, Cd_4^+ adopta una estructura plana (esencialmente un triángulo con un átomo en su centro), mientras que su homólogo neutro es ya tridimensional.

La tendencia de los agregados catiónicos a adoptar estructuras menos compactas se mantiene en general en todos los agregados con menos de 20 átomos, y aparentemente tiende a desaparecer en los agregados de 20 y 21 átomos. Es en principio razonable que al quitar un electrón de un agregado neutro, se provoque un cambio estructural tanto más importante cuanto menor sea

su tamaño, ya que el efecto es mayor en proporción al número total de electrones de valencia del agregado. De todos modos, en el caso de agregados del grupo XII como Zn y Cd, el efecto es más acusado que en agregados de otros metales como sodio y aluminio, y esto también lo podemos razonar al menos de manera cualitativa, haciendo un breve paréntesis en nuestra exposición:

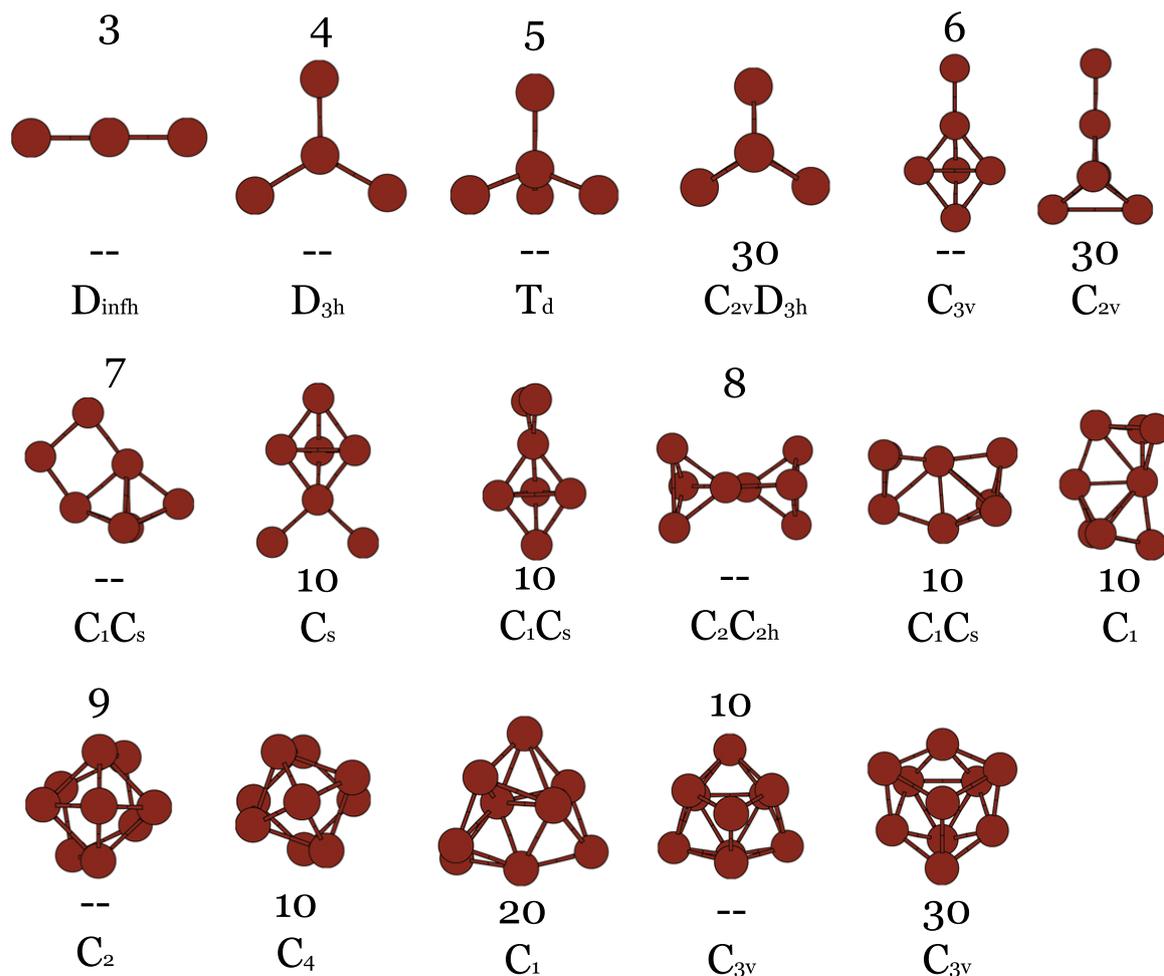


Figura 4.2: Estructuras de mínima energía e isómeros cuasi-degenerados de agregados Cd_N^+ , con $N = 3 - 10$. Además de la diferencia de energía (en meV) entre cada isómero y su MG, se muestra el grupo puntual de simetría de las diferentes estructuras. Cuando se muestran dos grupos de simetría, como por ejemplo $C_{2v} D_{3h}$, significa que la estructura posee casi la simetría D_{3h} , pero experimenta una ligera distorsión C_{2v} , inapreciable a simple vista.

Todos los agregados metálicos comparten una propiedad que en química se denomina *deficiencia electrónica*. En general, se dice que un material presenta un déficit de electrones cuando hay menos electrones de valencia de los que se necesitarían para llenar todos los

orbitales enlazantes de la molécula. Esta propiedad está claramente ligada a la conductividad eléctrica de los metales extensos, que es consecuencia de que su banda de valencia no está completamente ocupada por electrones. En metales típicos con electrones deslocalizados (como los alcalinos), el déficit electrónico conduce a la creación de enlaces multi-céntricos. Por ejemplo, una acumulación de carga electrónica en el centro de un intersticio tetraédrico se asociaría con un enlace a 4 centros. Este es el modo en el que la densidad electrónica deslocalizada típica de los metales proporciona el “pegamento” que es capaz de apantallar la repulsión internuclear de un modo global y así estabilizar al agregado, sin necesidad de que los electrones se localicen entre cada par de átomos como ocurre en los típicos enlaces covalentes.

En nuestro caso, el átomo de Cd pertenece al grupo XII y tiene configuración de capa cerrada $4d^{10}5s^2$, por lo que en principio sería inerte (y de hecho, el enlace en el dímero tiene una contribución importante de efectos de Van der Waals). El material extenso se hace metálico gracias a la hibridación $s-p$, con lo que Cd se comporta como un elemento de valencia 2 en ese límite. La hibridación $s-p$ se estudió en un trabajo previo sobre agregados de Zn_N [9], donde se demostró que evoluciona de manera gradual con el tamaño N . En los agregados muy pequeños la hibridación $s-p$ es aún incompleta; la capa $4s$ es muy estable y por lo tanto la valencia efectiva de cada átomo de Cd es muy pequeña. En otras palabras, el déficit electrónico es más severo en pequeños agregados de Cd que en la mayoría de otros metales. Por lo tanto, cuando quitamos un electrón de la ya muy deficitaria densidad electrónica de valencia, el “pegamento” no es ya lo suficientemente intenso como para estabilizar a una estructura compacta, y se produce una relajación estructural muy acusada.

Para Cd_5^+ obtenemos otra estructura muy poco compacta, un tetraedro con un átomo en su centro. El átomo central provoca una expansión muy grande del tetraedro, por lo que sólo hay 4 enlaces “cortos” entre el átomo central y cada uno de los vértices. Compite con esta última una estructura similar a la de Cd_4^+ , donde el átomo central de Cd_4^+ es ahora un dímero. En realidad, este isómero D_{3h} es el que se obtiene al relajar la bipirámide trigonal que es el mínimo global de Cd_5 , y podemos ver que la distorsión en el catión es enorme: durante la optimización, la base triangular se abre mucho y al mismo tiempo los dos átomos en los vértices se acercan hasta formar un enlace.

Para Cd_6^+ obtenemos dos estructuras diferentes. La más estable se obtiene añadiendo un átomo a una bipirámide trigonal; el segundo isómero se obtiene añadiendo un dímero a una de las aristas de un tetraedro. En cualquier caso, ambas figuras son menos compactas que las obtenidas para el correspondiente agregado neutro ya que contienen un átomo con la menor coordinación posible, algo que como comentamos es muy extraño en agregados metálicos y sucede en los agregados de cadmio catiónicos con más frecuencia que en los neutros o aniónicos. Los agregados Cd_7^+ y Cd_8^+ se caracterizan por poseer baja simetría. Todos los isómeros de Cd_7^+ se obtienen añadiendo un dímero a una bipirámide trigonal. Los isómeros cuasi-degenerados de Cd_8^+ aún contienen una bipirámide trigonal, pero el mínimo global de simetría C_{2h} se forma enlazando dos unidades tetraédricas.

Los siguientes agregados se caracterizan por una forma tridimensional más marcada. Para

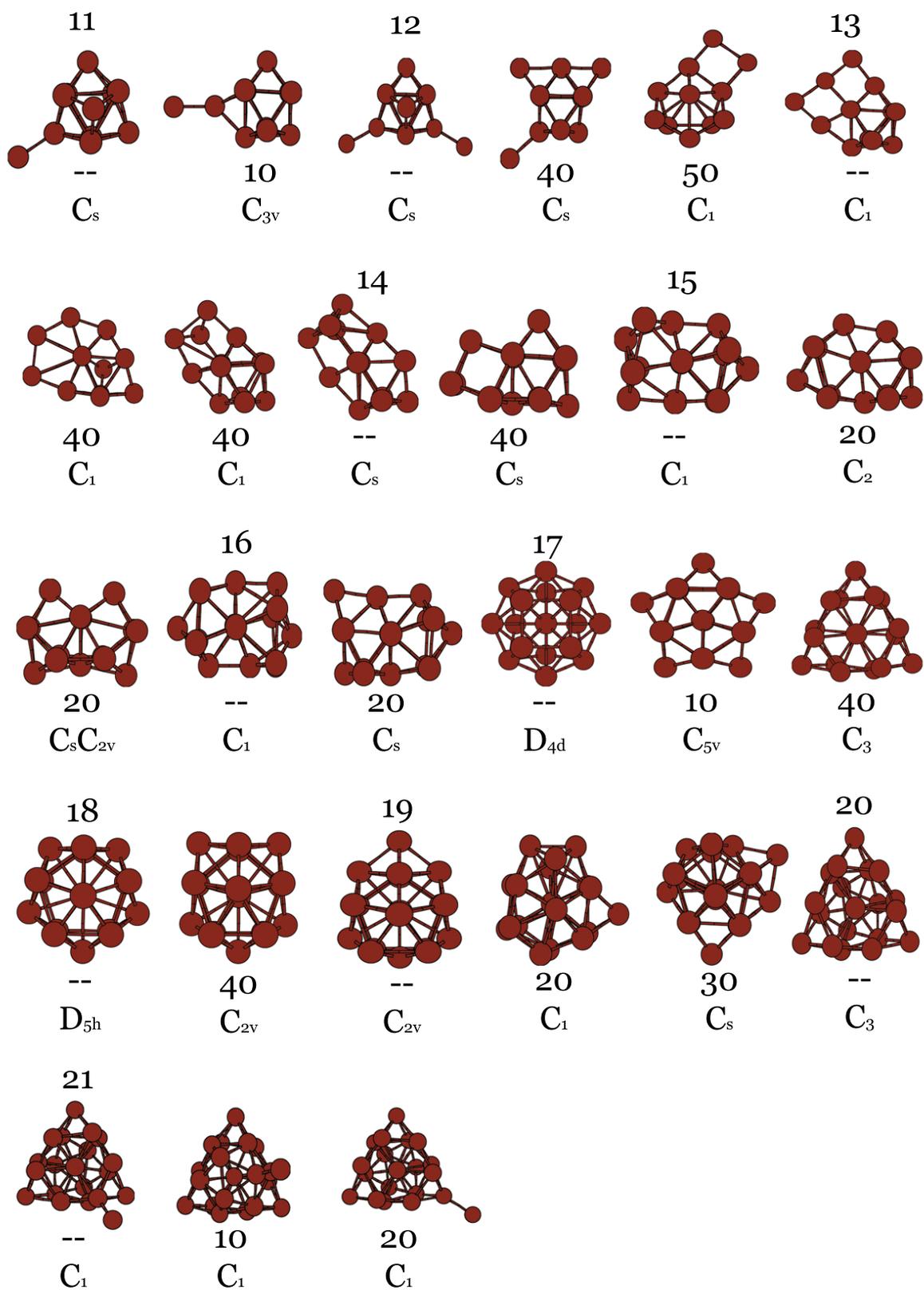


Figura 4.2: Continuación de la imagen anterior; isómeros Cd_N^+ , con $N = 11 - 21$.

Cd_9^+ , los dos isómeros más estables están basados en un metaprisma² de base cuadrada, con una de sus bases cubierta con un átomo adicional. Cualquier otro ángulo entre los dos cuadrados que no sea de 45° elimina todos los planos de reflexión y produce un metaprisma de 8 vértices con simetría quiral D_4 , que se ve reducida a C_4 por el átomo adicional. En la estructura de mínima energía, una de las caras cuadradas pasa a ser un rombo, lo que reduce la simetría a C_2 aunque la distorsión es pequeña. Estas estructuras son muy diferentes a la unidad TTP adoptada por el correspondiente agregado neutro.

Para Cd_{10}^+ , las dos estructuras más estables son iguales a sus correspondientes neutras, salvo por pequeñas distorsiones (aunque no obtenemos ya el isómero tetraédrico perfecto, que es muy estable sólo para agregados neutros). Al igual que en el caso neutro, la mayor parte de estructuras catiónicas con entre 10 y 16 átomos comparten una misma estructura recurrente: la estructura TTP. Sobre esta unidad se añaden los átomos sobrantes en agregados con entre 10 y 14 átomos. Cd_{15}^+ y Cd_{16}^+ comparten una baja simetría con los neutros y también se forman a partir de la fusión de dos estructuras TTP. Por lo tanto, la gran estabilidad de la unidad TTP se observa también en la serie catiónica, aunque sólo a partir de 10 átomos. Pero a pesar de la similitud entre cationes y neutros en este rango de tamaños, también observamos diferencias destacadas. La más importante es la mayor preponderancia en los cationes a formar estructuras menos compactas, con átomos de Cd muy poco coordinados: por ejemplo, Cd_{12}^+ es la única estructura que contiene dos átomos de Cd con coordinación 1; también Cd_{11}^+ contiene uno, al contrario que su homólogo neutro.

De igual manera que para los neutros, Cd_{17}^+ marca la diferencia con los anteriores tamaños debido a la presencia de un átomo interno o de *core*. La estructura más estable posee una corteza muy esférica y redondeada con simetría D_{4d} , mientras que el primer isómero competitivo a 0,01 eV adopta la estructura de un decaedro. Éste último tiene una vacante en uno de sus vértices, de ahí que su simetría sea C_{5v} . Cd_{18}^+ es ya un decaedro completo con simetría D_{5h} ; Cd_{19}^+ mantiene el patrón de empaquetamiento decaédrico y se obtiene añadiendo un átomo a la estructura de Cd_{18}^+ . En este rango de tamaños las estructuras de los cationes son de mayor simetría que las neutras, distinguiéndose fácilmente el átomo central rodeado por una corteza muy simétrica.

La estructura de Cd_{20}^+ es la misma que la del correspondiente agregado neutro; no es entonces difícil pensar que efectivamente, se trata de un agregado con una geometría especialmente estable. Finalmente, los diferentes isómeros de Cd_{21}^+ se obtienen añadiendo un átomo a la estructura de Cd_{20}^+ , de igual manera que en los neutros. Aunque las estructuras sean tan similares para estos dos tamaños, no puede concluirse que dicho resultado sea generalizable a todos los tamaños con $N > 21$. En el caso relacionado de agregados de Zn[9], se encontraron diferencias sustanciales en las estructuras neutras y catiónicas incluso para agregados mucho mayores.

²Un metaprisma se define como una estructura intermedia entre el prisma de base cuadrada (donde los dos cuadrados tienen exactamente la misma orientación) con simetría D_{4h} , y el correspondiente antiprisma con simetría D_{4d} (en el que uno de los cuadrados de la base está rotado con respecto del otro por 45° exactamente).

4.1.3. Agregados con carga negativa

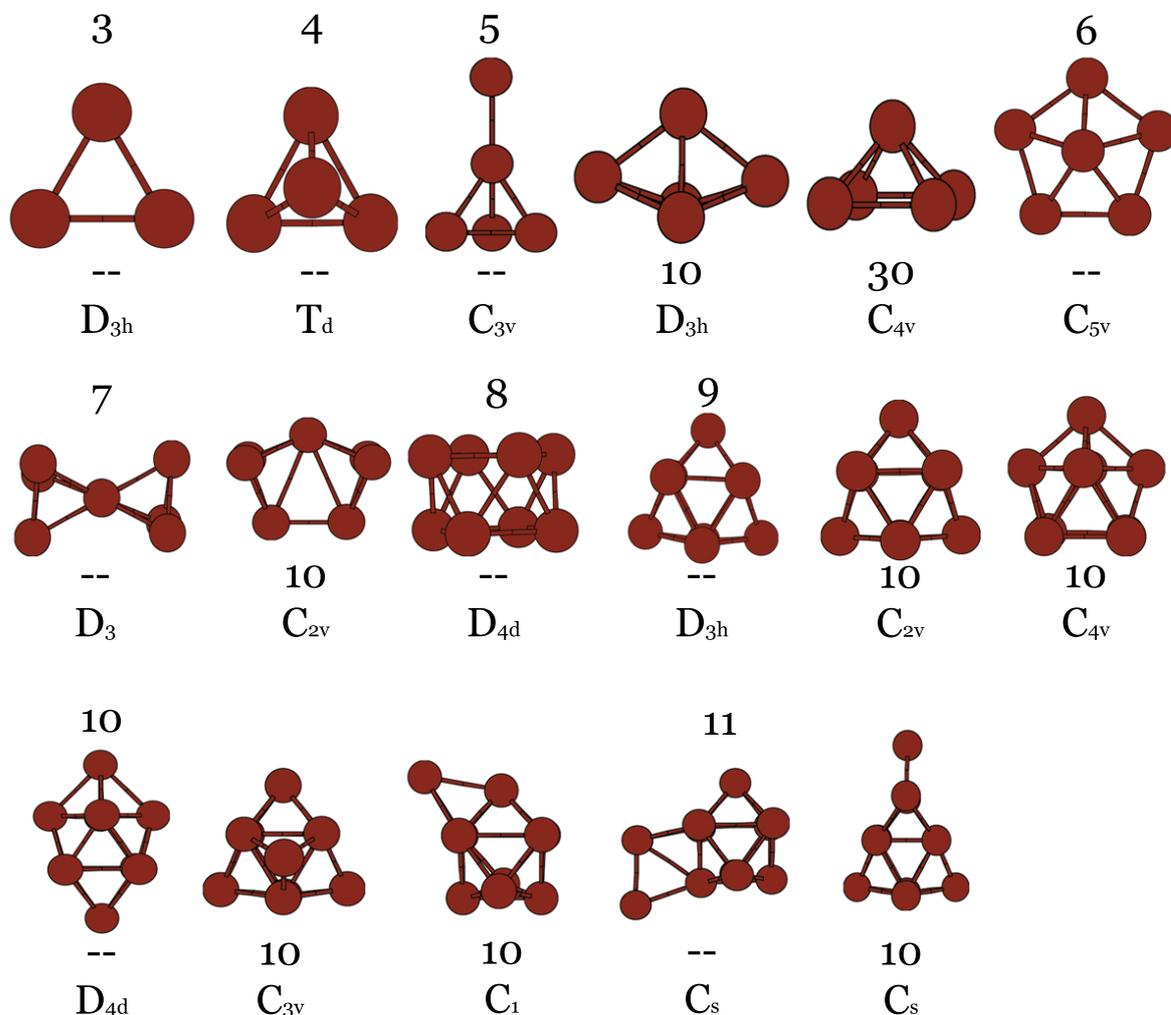


Figura 4.3: Estructuras de mínima energía e isómeros cuasi-degenerados de agregados Cd_N^- , con $N = 3 - 11$. El resto de la leyenda es igual al de la figura 4.2.

Finalizamos la descripción estructural con el análisis de los agregados de carga negativa, los cuales se muestran en la figura 4.3. Una vez visto que los agregados catiónicos en general siguen un patrón diferente a los neutros -provocado fundamentalmente por la carencia de electrones-, será interesante estudiar estas estructuras aniónicas por la presencia de un electrón más, y deducir hasta qué punto influye la densidad electrónica en las estructuras.

Para los agregados más pequeños, encontramos que las estructuras son muy diferentes a las halladas para los cationes, y mucho más cercanas a las neutras. Así, para 3 y 4 átomos

encontramos que las estructuras son exactamente las mismas que en el caso de carga nula. Para Cd_5^- la estructura tetraédrica es más estable que la bipirámide trigonal, es decir, el ordenamiento energético se invierte comparado con el caso neutro. Otra novedad en este tamaño es la presencia de un isómero adicional competitivo, a saber, una pirámide de base cuadrada (C_{4v}). Para Cd_6^- encontramos una estructura interesante como es una pirámide de base pentagonal (C_{5v}), con un mayor número de enlaces que en su homólogo neutro. Con un átomo más, la estructura más estable es la misma que la obtenida en el caso neutro. La estructura de Cd_8^- es un antiprisma de base cuadrada, esto es, 2 cuadrados apilados con uno de ellos rotado 45 grados respecto del otro. Esta estructura también posee un enlace más que el agregado neutro Cd_8 . Visualmente, la estructura se asemeja a un tambor.

El mínimo global de Cd_9^- es precisamente la unidad TTP, la misma que en agregados neutros. El primer isómero es una pequeña distorsión C_{2v} de esa misma estructura TTP (la distorsión es tan pequeña que apenas se aprecia visualmente en la figura). El siguiente isómero se obtiene añadiendo un átomo a la estructura de mínima energía de Cd_8^- . Para Cd_{10}^- la estructura más estable se obtiene añadiendo dos átomos a la estructura de Cd_8^- , uno sobre cada cara cuadrada, con lo que se recupera la simetría D_{4d} . Pero la estructura que se obtiene añadiendo un átomo a la unidad TTP tiene una energía sólo 1 *meV* mayor; de esta forma las dos estructuras están esencialmente degeneradas en nuestros cálculos. La gran mayoría de isómeros entre 11 y 14 átomos se obtienen a partir de la forma TTP sobre la que se añaden los demás átomos. La ausencia de grupos puntuales con simetría superior a C_2 se debe precisamente al hecho de añadir átomos poco coordinados sobre la mencionada estructura. Podemos pues concluir que existen similitudes estructurales en este rango de tamaños entre los agregados de diferente carga. De todos modos, también se aprecian diferencias: los agregados aniónicos son en promedio más compactos, ya que en ninguna de las estructuras de mínima energía apreciamos átomos con coordinación 1 (Cd_5^- es la única excepción). Además, la estructura más estable de Cd_{12}^- y uno de los isómeros excitados de Cd_{14}^- no están basados en la estructura TTP sino en el antiprisma de base cuadrada (Cd_8^-), una estructura más compacta y que es menos competitiva en neutros y cationes. Las estructuras de Cd_{15}^- y Cd_{16}^- se obtienen a partir de la fusión de dos estructuras TTP, como sucedía en los casos catión y neutro.

Para Cd_{17}^- y tamaños sucesivos, encontramos de nuevo estructuras con un átomo central rodeado por una capa superficial formada por los demás átomos. A pesar de la similitud, el mínimo global para 17 átomos es una estructura diferente para cada uno de los tres estados de carga. Cd_{18}^- adopta una estructura compacta de baja simetría. En general, los aniones no presentan un empaquetamiento decaédrico claro, como ocurría con cationes y neutros. Cd_{19}^- adopta la misma estructura C_3 hallada para el agregado neutro. La estructura obtenida para Cd_{20}^- , aunque tiene la misma simetría y apariencia visual, no es exactamente igual a la estructura hallada para catión y neutro. Para estos últimos, el átomo añadido al agregado con 19 átomos se incorpora dentro de una única corteza junto con los demás átomos de superficie (en otras palabras, todos los átomos de superficie están aproximadamente a la misma distancia del átomo de *core*). Por contra, en el caso aniónico el átomo añadido comienza a ocupar una capa geométrica más externa y su distancia al átomo central es mucho mayor. Esta diferencia no se aprecia visualmente en las figuras ya que se ha escogido el eje de simetría C_3 como

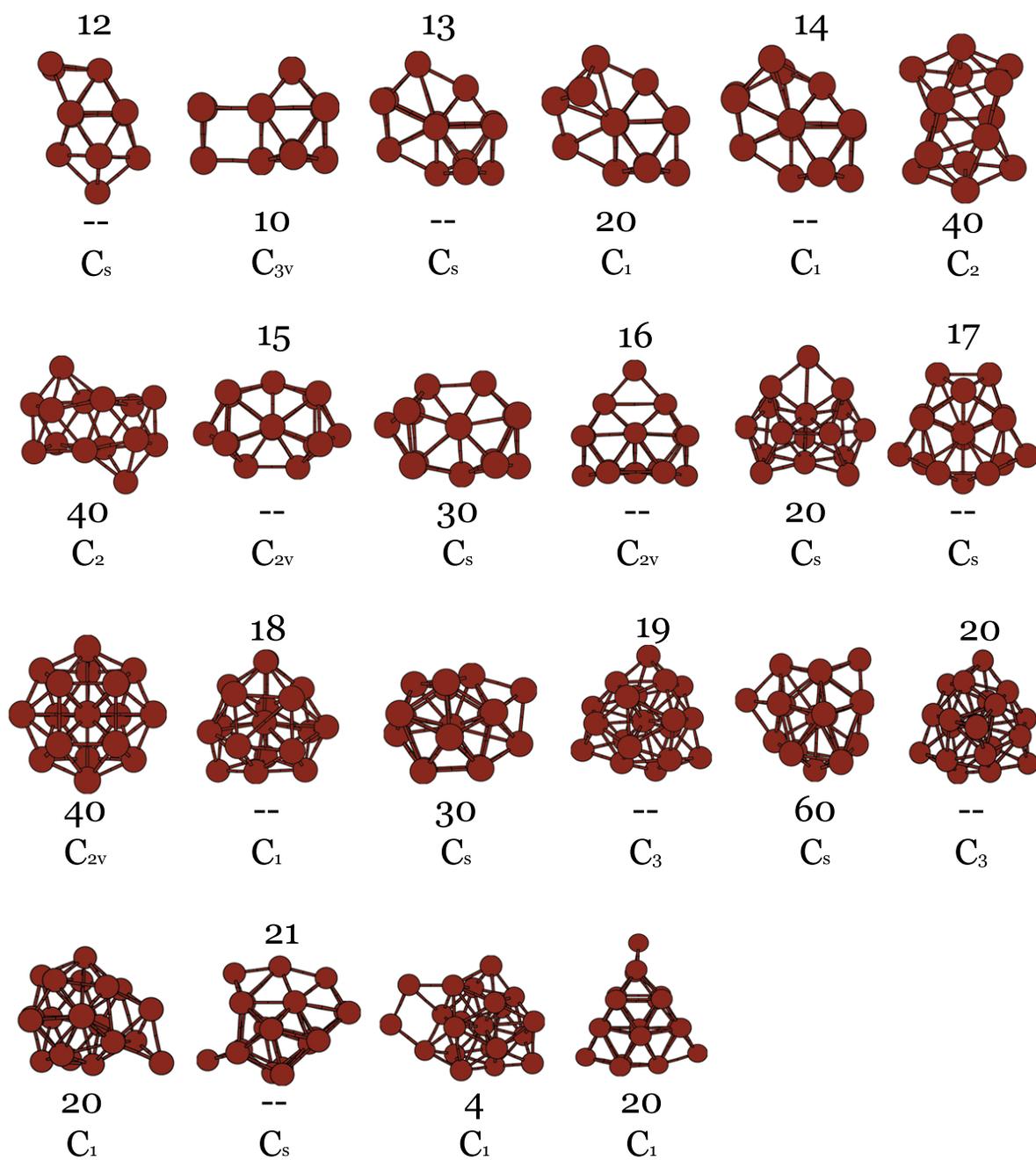


Figura 4.3: Continuación de la imagen anterior; isómeros $Cd_{\bar{N}}$, con $N = 12 - 21$.

perpendicular al plano de la figura. En cualquier caso, este resultado indica que la estructura de 20 átomos que era tan estable en los agregados neutros y cationes, deja de serlo para los aniones. De esta manera, no es de extrañar que las estructuras halladas para Cd_{21}^- sean diferentes a las halladas para neutros y cationes, porque ya no están basadas en una única estructura privilegiada sobre la que se añaden átomos. En lugar de ello, observamos una competición fuerte entre motivos estructurales muy diversos. Y aunque se sigue observando la presencia de un átomo con coordinación baja, dicho átomo tiene siempre al menos coordinación 2, mayor que en neutros y cationes.

Como comentario final de toda esta descripción, hemos demostrado que las estructuras de pequeños agregados de cadmio dependen muy sensiblemente del número exacto de electrones. En concreto, no hemos encontrado ni un único tamaño para el cual las estructuras de mínima energía de catión, neutro y anión coincidan. Esta observación proporciona ya indicios de que la estabilidad de estos agregados está dominada más por efectos electrónicos que por efectos de empaquetamiento atómico. El análisis de estabildades es precisamente el objeto de la siguiente sección, donde analizaremos en mayor detalle los factores que dominan dicha estabilidad y contactaremos por fin con medidas experimentales como espectros de abundancia o de masas. Pero antes, debemos detenernos un momento para comparar nuestros resultados con los obtenidos en cálculos teóricos previos realizados por otros autores.

4.1.4. Comparación con resultados teóricos previos

Zhao *et al.*[22] calcularon el potencial de ionización de agregados de cadmio usando un sencillo método de ligaduras fuertes parametrizado, y además sin realizar una búsqueda de sus estructuras. Estos autores asumen que los agregados con $N \leq 13$ adoptan un patrón de empaquetamiento icosaédrico, y que los agregados de mayor tamaño son ya fragmentos de una red fcc. Sus estructuras desde luego no se corresponden con la realidad, pues hemos comprobado que los agregados adoptan formas muy diferentes y mucho menos compactas que las asumidas en ese texto. Así, todas sus conclusiones sobre el potencial de ionización carecen de fundamento científico sólido.

Yonezawa *et al.*[23] utilizaron un método DFT para calcular las estructuras de agregados de cadmio neutros con hasta 20 átomos, pero considerando sólo 2 electrones de valencia por átomo de Cd. Su método de optimización consiste en realizar una simulación de dinámica molecular, partiendo de una temperatura muy alta (3000-5000 K) y enfriando el agregado gradualmente hasta temperatura cero a lo largo de la dinámica. El éxito de este tipo de estrategias para hallar el mínimo global de energía depende crucialmente de lo lento que sea el ritmo de enfriamiento. Sin embargo, los autores enfriaron los agregados desde 5000 hasta 0 K en menos de 1 ps. No es de extrañar entonces que sus resultados no estén en buen acuerdo con los nuestros. Para muchos de los tamaños obtienen un crecimiento icosaédrico que poco tiene que ver con nuestros resultados. Eso se une a la falta de precisión en sus energías calculadas debido a la utilización de sólo 2 electrones de valencia por átomo.

Flad *et al.*[24] utilizaron también cálculos *ab initio* con el objetivo de analizar la contribución

relativa de efectos covalentes y de Van der Waals en agregados muy pequeños de Cd, con 6 átomos como máximo. Sin embargo, y al igual que en el trabajo de Zhao, suponen sin más que la estructura de Cd₆ es un octaedro en vez de realizar una búsqueda estructural detallada como la que ofrecemos en este TFG. Todas las conclusiones del trabajo son entonces dudosas en el mejor de los casos.

Zhao[25] estudió la estructura de agregados Cd_N con $N = 2 - 21$ utilizando la DFT con un funcional tipo GGA, es decir, con un nivel de teoría muy similar al nuestro. Además, también trató de obtener una gran diversidad de estructuras utilizando en un paso previo un algoritmo genético como técnica de optimización global para rastrear la superficie de energía potencial generada por un potencial Gupta, con lo que toda la estrategia de trabajo es muy parecida en los dos casos. Sin embargo, el acuerdo entre sus resultados y los nuestros es en general muy malo para casi todos los tamaños. Por ejemplo, este autor obtiene para Cd₁₃ una estructura icosaédrica compacta con un átomo *core*, mientras que nuestros cálculos demuestran claramente que las estructuras con un átomo interno no son estables hasta los 17 átomos. El motivo de la discrepancia es la utilización por parte de Zhao de un potencial Gupta que fue parametrizado para reproducir propiedades del sólido extenso, y el hecho de que esos parámetros no son transferibles al entorno local de los átomos en un pequeño agregado atómico. En el trabajo previo sobre agregados de Zn[9], de donde hemos tomado nosotros el banco de estructuras relevante, ya se demostró que el potencial Gupta óptimo para pequeños agregados de Zn es muy distinto al apropiado para el cristal macroscópico de Zn. En definitiva, Zhao ha invertido mucho esfuerzo en optimizar al nivel *ab initio* un conjunto de estructuras que simplemente no es relevante para agregados de Cd reales. Comprobamos aquí la importancia fundamental del paso preliminar en el que se genera un banco de estructuras prueba, y la enorme complejidad del problema de optimización global de la estructura de un agregado metálico.

Finalmente, Muñoz *et al.*[11] han calculado recientemente las estructuras de agregados neutros con hasta 10 átomos al nivel DFT, pero generaron el banco de estructuras prueba utilizando un sencillo potencial de pares (una modificación del potencial Lennard-Jones), que obviamente no es muy apropiado para representar las interacciones a muchos cuerpos típicas de los metales. Es de este trabajo precisamente del que partimos para generar estructuras prueba para los agregados más pequeños, aumentando la diversidad de la forma explicada en el capítulo anterior. Aunque el acuerdo es en general bueno, incluso para estos tamaños tan pequeños hemos sido capaces de mejorar varios de sus mínimos globales, por ejemplo para $N = 7, 8$ y 10.

4.2. Reproducción e interpretación de espectros de masas

4.2.1. Motivación

Una vez tenemos caracterizadas las estructuras, podríamos en principio proceder a analizar muchas propiedades interesantes como pueden ser las energéticas, electrónicas, ópticas o térmicas. Como los cálculos se han realizado con un método cuántico de primeros principios, es de esperar que tengan una precisión casi cuantitativa, y por lo tanto cierto poder predictivo. Sin embargo, para garantizar por completo la fiabilidad de los resultados obtenidos hasta el momento, es importante tomar contacto con medidas experimentales y demostrar que podemos reproducirlas e interpretarlas físicamente. En el caso de agregados de cadmio, hemos localizado en la literatura tres medidas independientes de espectros de masas para agregados catiónicos[26, 27, 28]. Como se explicará más adelante, las abundancias relativas medidas en dichos experimentos están directamente relacionadas con la estabilidad de los agregados las cuales podemos determinar a partir de nuestros cálculos. Conocer qué agregados son los más estables y qué relación guarda dicha estabilidad con sus propiedades electrónicas, nos permitirá además discutir la validez de modelos aproximados de estructura electrónica como el modelo Jellium. De momento, en esta sección nos centraremos en comparar las estabilidades teóricas con los espectros de masas obtenidos experimentalmente, y pospondremos la interpretación física hasta la siguiente sección.

Experimentalmente, los espectros de masa se obtienen a partir de una fuente de agregados y un analizador. Las fuentes pueden ser de muchos tipos[16]: por ejemplo, mediante vaporización de una superficie del material a estudiar puede formarse un gas del metal altamente saturado, donde los agregados se forman por agregación átomo a átomo. Normalmente la agregación se produce en una atmósfera de un gas inerte que ayuda a liberar parte del calor producido en cada evento de agregación, y por tanto ayuda a que se formen agregados de mayor tamaño. En cualquier caso, en la celda de agregación se forman *clústers*³ con diferentes números de átomos, generalmente en un estado de gran energía interna, suficiente como para inducir eventos de disociación o evaporación (en agregados metálicos, el canal de disociación dominante suele resultar en la evaporación de un átomo neutro). Las abundancias relativas de los diferentes tamaños N en la muestra vienen de hecho determinadas por un balance entre los procesos de agregación y evaporación de un átomo. Un tamaño concreto N se poblará más que sus tamaños vecinos ($N + 1$ y $N - 1$) cuando la energía necesaria para disociar un átomo desde el agregado de tamaño N sea muy alta (lo que evitará la despoblación del tamaño N en favor del $N - 1$) y/o cuando el agregado de tamaño $N + 1$ evapore muy fácilmente (lo que favorece que el tamaño N se alimente del $N + 1$). Queda entonces claro que los tamaños más abundantes se corresponderán con agregados que sean especialmente estables; a esos tamaños se les suele llamar números mágicos.

Una vez establecidas las poblaciones, los agregados se extraen de la celda a través de un orificio formando un haz molecular. Para poder seleccionar agregados de diferente tamaño (de diferente masa) es necesario ionizarlos, generalmente por un proceso de foto-ionización con

³ *Clúster*, del inglés *cluster*, se emplea como sinónimo de agregado en este texto.

un láser que forma agregados catiónicos (para formar aniones, normalmente se somete a los *clústers* a un baño de electrones térmicos). Los analizadores de masa determinan entonces el tamaño del agregado. Por ejemplo, se puede determinar empleando campos eléctricos que aceleren los agregados y según el tiempo que tarden en recorrer cierta distancia, calcular la masa, pues la aceleración será función de ésta (espectrómetro de masas por tiempo de vuelo).

Aunque en el espectrómetro de masas se detectan especies cargadas, no queda siempre claro que las abundancias medidas sean representativas de las especies cargadas. Todo depende de los detalles de cada experimento y más en concreto de en qué momento y de qué forma se produce la ionización del agregado. Si la ionización se realiza en una etapa muy temprana, los eventos de agregación/evaporación que conducen a las poblaciones de equilibrio se producen ya directamente en agregados cargados (por ejemplo, pueden atraparse en una trampa de iones), y entonces está claro que se está determinando las abundancias de agregados cargados. Pero si en la celda de agregación se forman agregados neutros, se establecerán en un principio poblaciones representativas de las estabildades de *clústers* neutros. Si entonces se ionizan esos agregados, inmediatamente después tendremos un conjunto de cationes con la población típica de la muestra neutra. Si durante el tiempo de vuelo hacia el detector el catión no evapora más átomos, las abundancias seguirán correspondiendo a agregados neutros. De hecho, este es el método escogido en muchos experimentos que tratan de determinar las abundancias de agregados neutros. Pero en general, el proceso de fotoionización se realiza con fotones de energía bastante superior a la umbral (para que la detección sea más eficiente), por lo que el agregado catiónico queda con una cierta cantidad de energía interna que si se distribuye lo suficientemente rápido entre los modos de libertad vibracionales del agregado, puede producir más evaporaciones durante el tiempo de vuelo. No queda entonces del todo claro si se está midiendo las abundancias de los neutros o de los cationes, o un cierto promedio de ambas. En estos casos, los cálculos teóricos pueden ser de mucha ayuda a la hora de interpretar correctamente las medidas experimentales.

4.2.2. Indicadores de estabilidad

Los parámetros que calcularemos en el análisis de estabildades son los siguientes:

Energía cohesiva o energía de enlace por átomo: Mide la estabilidad del agregado frente a su disociación total en átomos de cadmio. Nos proporciona una medida global de la estabilidad del agregado. Cuanta más alta sea esta energía, más estable es el *clúster* pues más energía se requiere para disociar totalmente la estructura. Su definición para agregados neutros es:

$$E_{coh}(N) = \frac{NE_1 - E_N}{N} = E_1 - \frac{E_N}{N} \quad (4.1)$$

donde E_1 es la energía de un átomo de cadmio y E_N la energía total de un agregado de N átomos. La definición es similar para agregados cargados, salvo que éstos se disocian en $N - 1$ átomos neutros más uno cargado, para conservar la cantidad de carga durante el proceso.

Energía de evaporación (o de disociación): Es la energía necesaria para arrancar un átomo

del agregado. Su definición, para un agregado de tamaño N , es:

$$E_{evap}(N) = [E_1 + E_{N-1}] - E_N \quad (4.2)$$

donde E_N y E_{N-1} se refieren ambas a configuraciones atómicas de energía mínima, es decir, la definición incorpora la relajación estructural del agregado con $N - 1$ átomos hasta su isómero de mínima energía, y en ese sentido es una cantidad adiabática. Se trata de una diferencia primera en energías y por ello nos proporciona una medida más local de la estabilidad. Por local entendemos que compara la estabilidad de agregados de tamaños consecutivos.

Diferencia segunda en energías (Δ_2): Esta cantidad proporciona una medida de la estabilidad local de un agregado frente a sus dos tamaños vecinos. Su definición es:

$$\Delta_2(N) = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N = E_{evap}(N) - E_{evap}(N + 1) \quad (4.3)$$

donde de nuevo todas las energías se refieren a estructuras de mínima energía. Un valor positivo de $\Delta_2(N)$ indica que el agregado de tamaño N es más estable que el promedio de los agregados con $N + 1$ y $N - 1$ átomos. Por lo tanto, los valores positivos y sobre todo, los máximos de esta función deberán coincidir con los tamaños más abundantes hallados en el experimento. De esta manera, $\Delta_2(N)$ será grande cuanto más cueste arrancar un átomo del agregado, evitando la disminución de población de los agregados de tamaño N en favor de los de $N - 1$. Por otro lado, si los agregados de tamaño $N + 1$ tienen baja energía de evaporación, contribuirán a aumentar la población de los agregados de tamaño N elevando así el valor de su delta. Será sobre todo este parámetro el que emplearemos para comparar con las abundancias obtenidas experimentalmente.

4.2.3. Descripción breve de los experimentos

Los primeros experimentos sobre agregados de Cd_N^+ se realizaron en 1986 por un grupo experimental japonés[26]. Los autores utilizaron una técnica denominada SIMS - *Secondary Ion Mass Spectroscopy*. Dicha técnica consiste en hacer colisionar un haz de iones pesados Xe^+ , con gran energía cinética sobre una superficie del metal cadmio bajo condiciones de alto vacío. Las colisiones muy energéticas arrancan fragmentos moleculares cargados, que posteriormente se aceleran para determinar sus masas en un espectrómetro de tiempo de vuelo. Como en todo momento se trabaja con cationes, no queda duda de que las abundancias reflejan la estabilidad de los cationes. En este trabajo se publican en concreto las abundancias de agregados con entre 6 y 75 átomos. En el rango de tamaños que a nosotros nos interesa, se observan cocientes de intensidad $\left(\frac{I_N}{I_{N+1}}\right)$ muy grandes para $N = 6, 10, 18, 20$. Esos son los números mágicos experimentales con los que tenemos que comparar las estabilidades teóricas de agregados catiónicos.

Posteriormente, dos grupos germanos intentaron determinar las estabilidades de agregados neutros[27, 28]. Discutiremos explícitamente sólo el experimento más reciente, ya que tiene una barra de error menor y los resultados de ambos experimentos son muy similares. En este

experimento, se utilizan gotas de helio ultrafrías para capturar, uno a uno, átomos de cadmio. Cada vez que se agrega un nuevo átomo, la gota actúa como un baño térmico que sirve para disipar la energía liberada en el proceso de formación de nuevos enlaces Cd-Cd, y un cierto número de átomos de helio evapora. Así se consigue que los agregados crezcan en fase sólida y eléctricamente neutros. A la salida de la celda, se utiliza un láser para fotoionizar el agregado y detectar el correspondiente catión, libre ya por completo del entorno de helio que se vaporiza por completo por el efecto del láser. Los autores reconocen en su artículo que no tienen manera de determinar el exceso de energía interna del fragmento catiónico después del proceso de ionización. Por lo tanto, no están del todo seguros de si las abundancias detectadas reflejan las poblaciones iniciales de los agregados neutros (en caso de que el catión no evapore más átomos en su camino al detector), o más bien las poblaciones de equilibrio de los cationes (en caso de que el catión sí evapore átomos en dicho trayecto). Con ciertas reservas, apuestan más por la primera opción y de hecho discuten sus resultados asumiendo que representan las estabildades de los agregados neutros. En el rango de tamaños que nos interesa, encuentran los siguientes tamaños mágicos: $N = 4, 6, 10, 15, 18, 20$. Nótese que el número mágico $N = 15$ no aparece en los experimentos previos del grupo japonés[26], un indicio de que quizá no se esté midiendo la estabilidad de los mismos agregados.

Nosotros intentaremos utilizar las estabildades teóricas para discutir este interesante problema. Analizaremos nuestros resultados obtenidos para los cationes comparando directamente con los resultados experimentales en [26]. Para los agregados neutros, utilizaremos los resultados de [28]. Además, prestaremos especial atención a aquellos agregados catiónicos que sean más inestables frente a procesos de evaporación, porque justamente esos agregados serán los que evaporarán átomos adicionales en su camino al detector con mayor probabilidad.

4.2.4. Comparación y análisis de espectros de masas para cationes

Analizaremos en primer lugar las estabildades obtenidas para los cationes, centrándonos principalmente en la Δ_2 a la hora de comparar con las abundancias experimentales obtenidas por el grupo japonés[26]. Los diferentes indicadores se muestran en la figura 4.4.

La energía cohesiva ilustra una mayor estabilidad global para los agregados más pequeños, destacándose un máximo para 3 átomos. La tendencia global es decreciente, pero lo realmente importante o significativo son los máximos locales que se aprecian por encima de ese comportamiento promedio. A mayores tamaños, los valores de N igual a 10 y 20 presentan una estabilidad superior como veremos también en los siguientes parámetros. En efecto, la energía de disociación muestra máximos para los mencionados valores. Además cabe destacar otro pico en 18 átomos. Sin embargo, el parámetro más relevante para comparar con los experimentos es Δ_2 , el cual detecta estabildades locales especialmente grandes para $N = 3, 6, 10, 18, 20$ átomos.

Comparando esta gráfica con la obtenida experimentalmente, vemos que nuestros cálculos reproducen perfectamente los resultados experimentales. Logramos reproducir los máximos principales que obtiene la experiencia en $N = 6, 10, 18, 20$, y además predecimos otro máximo para $N = 3$, fuera del rango de tamaños medido experimentalmente. Luego podemos garantizar la

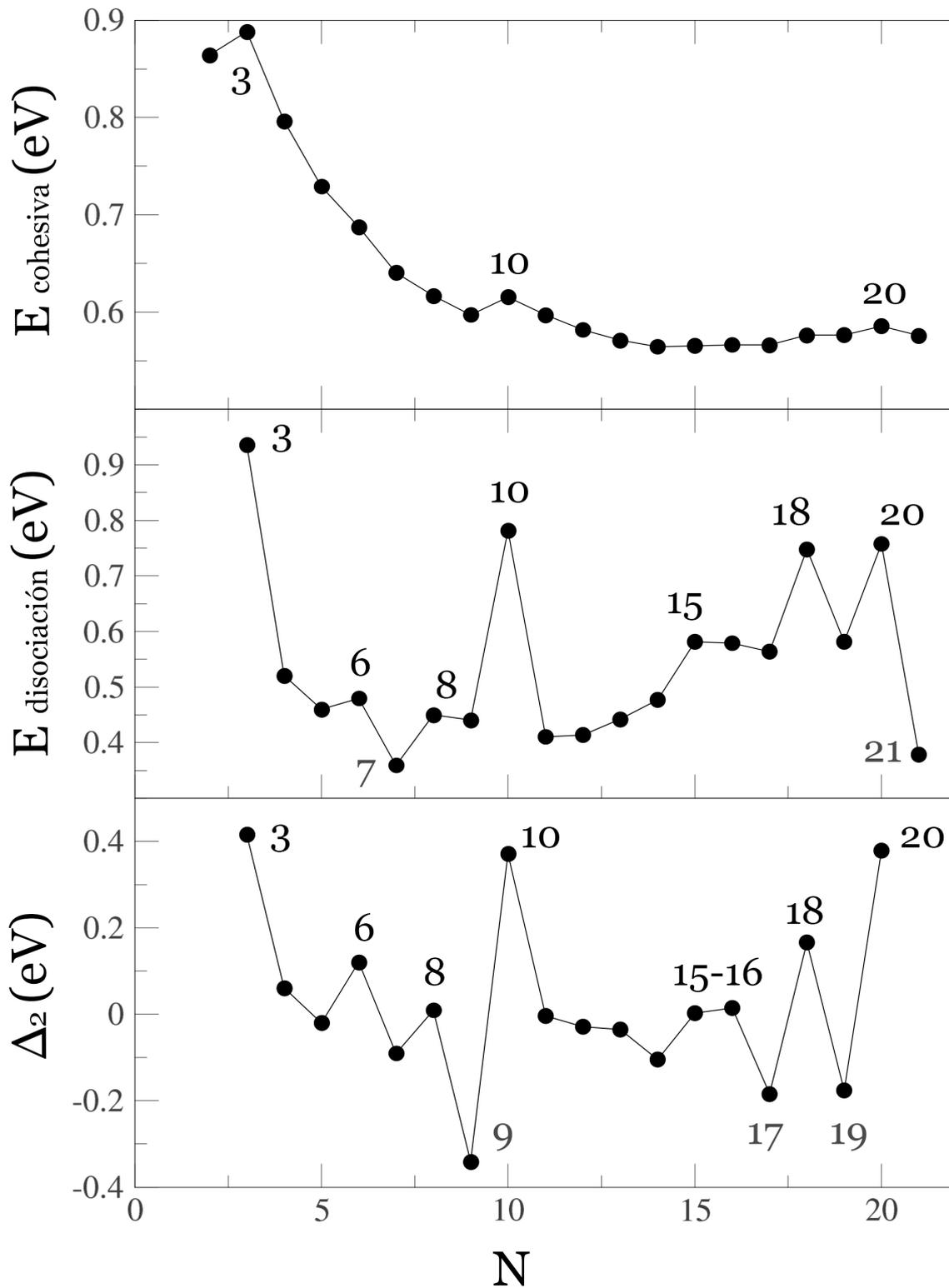


Figura 4.4: Indicadores de estabilidad para agregados Cd_N^+ .

validez de los resultados teóricos para cationes, y por extensión la validez de los correspondientes resultados para neutros y aniones (ya que el minucioso procedimiento que hemos seguido en los cálculos ha sido exactamente el mismo para cationes, neutros y aniones).

4.2.5. Análisis de estabilidades para neutros y aniones

Para los neutros, la tendencia general de la energía cohesiva (figura 4.5) es monótona creciente, lo cual meramente refleja la mayor energía cohesiva del sólido metálico en comparación con el dímero molecular. Pero sobreimpuesto a esa tendencia general, es posible apreciar claramente algunos tamaños donde la función tiene derivada segunda negativa. La energía de disociación ya ilustra mejor las estabilidades locales para ciertos números de átomos y finalmente, el indicador Δ_2 muestra valores grandes y positivos para los tamaños $N = 4, 9, 10, 15, 17, 20$, asociados con los agregados localmente más estables.

Recordemos que los máximos de abundancia hallados en el experimento realizado con agregados de cadmio neutros inmersos dentro de gotas de helio eran $N = 4, 6, 10, 15, 18, 20$. Estos números no coinciden del todo con las estabilidades teóricas halladas para agregados neutros, ni tampoco con las calculadas para agregados catiónicos. Apoyándonos en la buena reproducción de los números mágicos para cationes que nos da confianza en la precisión de los cálculos, sugeriremos a continuación una interpretación alternativa del experimento. Dicha interpretación se mostrará plausible y consistente con el experimento, pero dado que no disponemos de todos los datos necesarios para afirmar que es correcta, queda dentro del ámbito especulativo. Esperamos que pueda motivar a otros grupos experimentales a realizar medidas más precisas.

Si los agregados ionizados no evaporasen átomos de forma significativa en su camino hacia el detector, las abundancias experimentales deberían poder reproducirse exclusivamente con las estabilidades de agregados neutros. Como vemos que no es así, concluimos que al menos alguno de los agregados catiónicos sí tiene suficiente energía interna como para evaporar átomos fácilmente durante su tiempo de vuelo. Obviamente, esto ocurrirá con mayor probabilidad cuanto más inestable sea el catión frente a procesos de evaporación. Volviendo a nuestros resultados para cationes (ver figura 4.4), identificamos $N = 7$ (mínimo acusado en energía de disociación) y también $N = 9, 17, 19$ (mínimos acusados en Δ_2) como los agregados catiónicos más inestables.

Hagamos a continuación la hipótesis de trabajo de que sólo esos agregados evaporan, mientras que todos los demás tamaños no evolucionan apreciablemente durante su tiempo de vuelo. Esto permite identificar los máximos de abundancia $N = 4, 10, 15, 20$ de la figura 4.5 como realmente asociados con los agregados neutros. Nótese que $N = 15$ no aparecía como mágico ni en los experimentos ni en los cálculos sobre cationes; al mismo tiempo, para cationes el tamaño $N = 4$ no sería mágico, sino $N = 3$. Todo esto refuerza la afirmación de los experimentales de que esos máximos se corresponden efectivamente con agregados neutros y no con cationes.

Pero en nuestra interpretación, los tamaños $N = 7, 9, 17, 19$ sí evaporan sustancialmente. Eso explicaría que los tamaños $N = 9$ y $N = 17$ no aparezcan como especialmente abundantes en el experimento incluso si son bastante estables como agregados neutros (ver figura 4.5). Al mismo

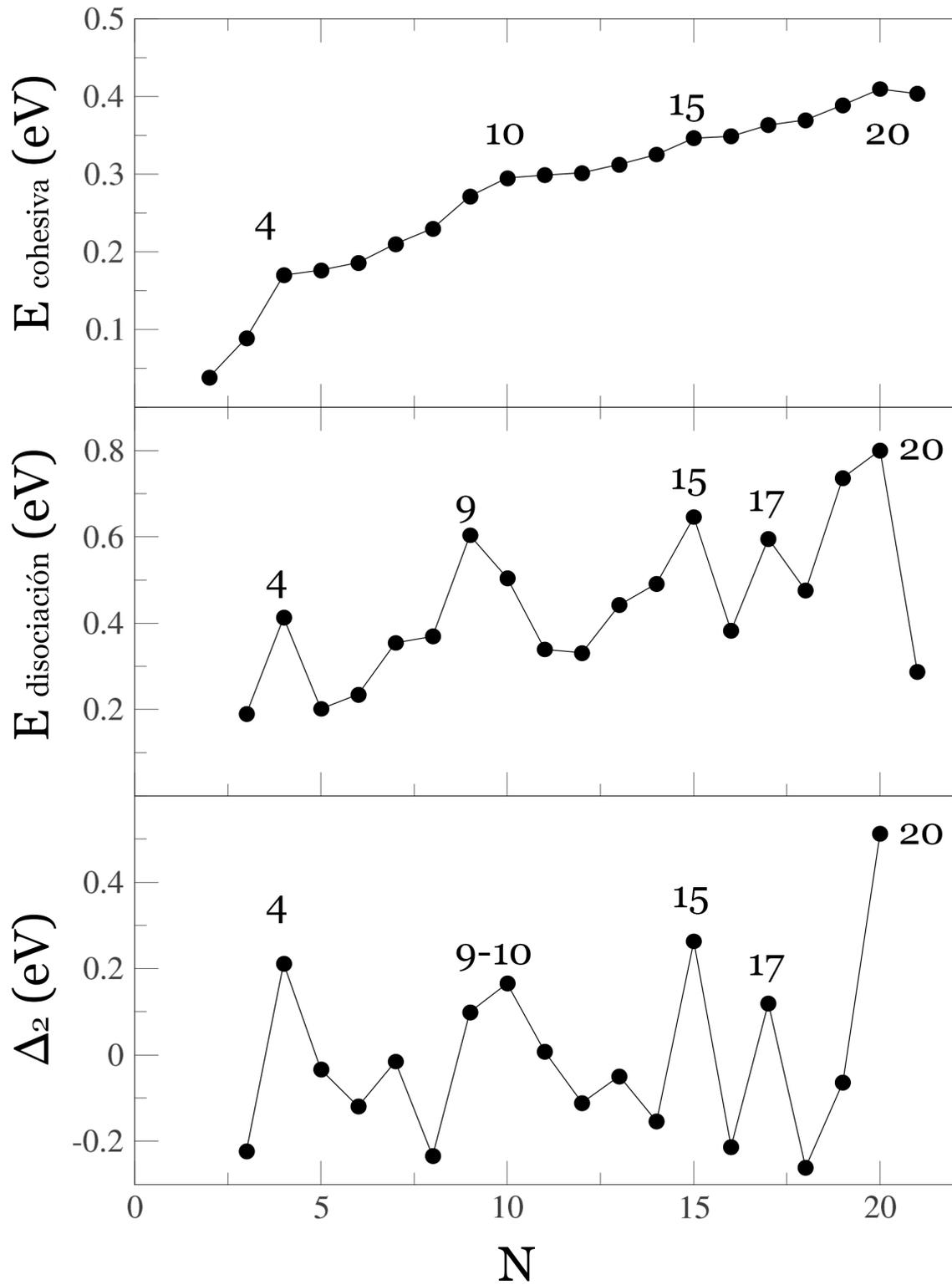


Figura 4.5: Indicadores de estabilidad para agregados Cd_N .

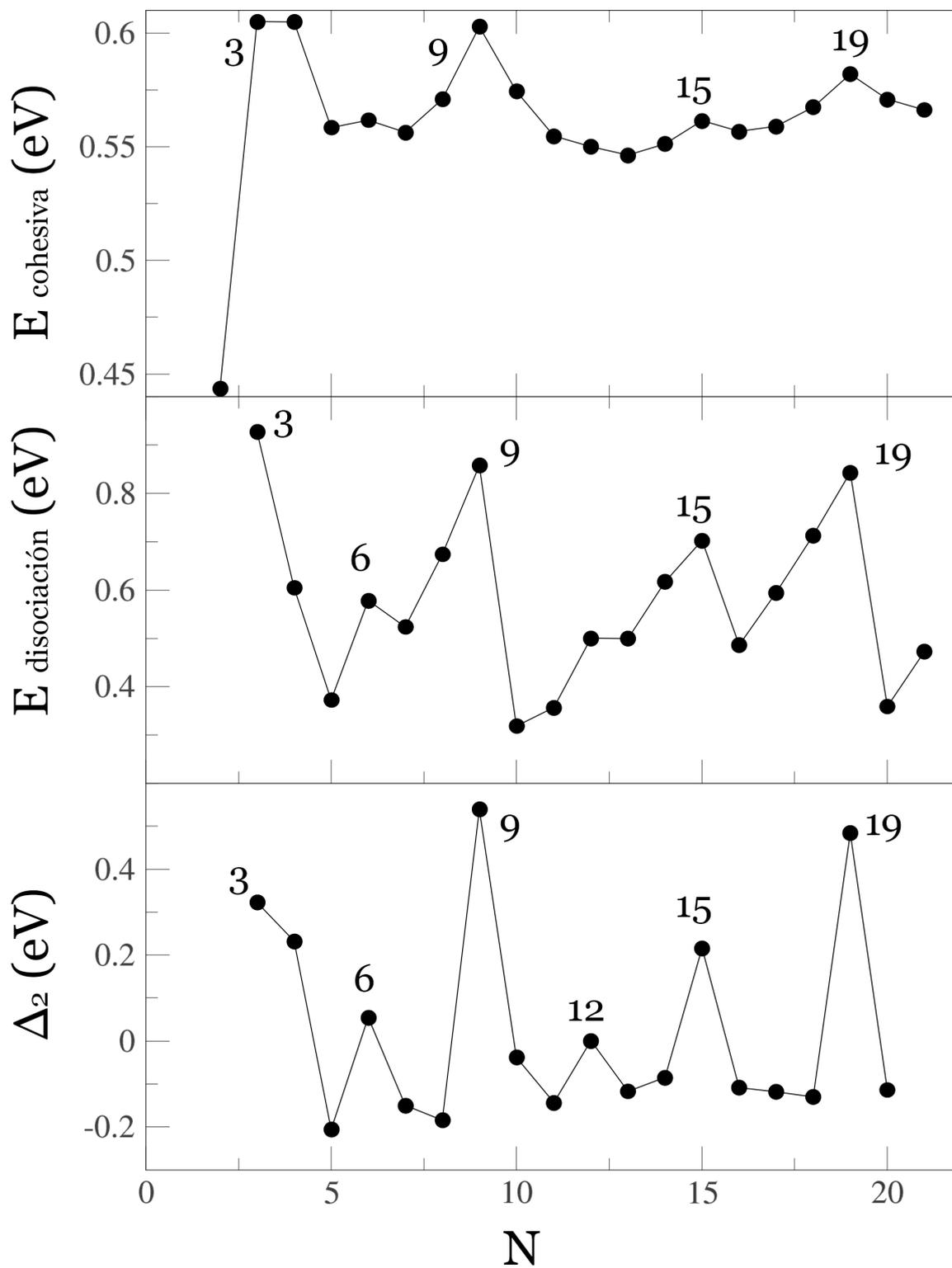


Figura 4.6: Indicadores de estabilidad para agregados Cd_N^- .

tiempo, las evaporaciones desde $N = 7, 19$ contribuirán mucho a la abundancia de los tamaños $N = 6, 18$, lo que explicaría los máximos de abundancia adicionales observados para $N = 6$ y $N = 18$ en el experimento. En resumen, nuestros cálculos sugieren que la interpretación del experimento realizado con gotas de helio es muy complicada: si bien para algunos tamaños las abundancias medidas parecen reflejar las estabilidades de agregados neutros, para otros las abundancias se ven contaminadas por evaporación adicional de átomos desde aquellos cationes con energía de disociación muy pequeña, durante su vuelo hacia el detector. Todo ello refleja la enorme dificultad de determinar con fiabilidad las abundancias de agregados neutros, debido a que sus masas no pueden discriminarse directamente en estado neutro.

Finalmente, la estabilidad de los aniones se muestra en la figura 4.6. Es especialmente alta para valores de $N = 3, 9, 15$ y 19 , además de mostrar picos más secundarios para $4, 6$ y 12 átomos. En el caso de los aniones no hemos encontrado resultados experimentales con los que comparar nuestros resultados.

4.3. Estabilidad y propiedades electrónicas de los agregados

Las abundancias relativas de agregados con diferentes tamaños se suelen explicar en términos de la competición entre dos factores. En algunos sistemas, las estabildades están dominadas por efectos de cierre de capas geométricas; las estructuras mágicas deben entonces su gran estabilidad a ciertas formas geométricas muy compactas y bien coordinadas, que son favorables para la energía. Un ejemplo serían los agregados de cloruro sódico $(\text{NaCl})_N$, los cuales tienden a formar fragmentos de una red fcc, siendo especialmente estables cuando el número de moléculas es el justo para completar un cubo perfecto. Bajo estas condiciones, añadir un átomo adicional implica un descenso acusado en la energía de disociación, pues no hay vacante para este átomo en una capa atómica ya completa. De esta forma, dicho átomo debe iniciar una nueva capa donde está muy poco coordinado y es fácil de disociar.

Por otro lado, las estabildades de agregados metálicos de tamaño pequeño y con electrones de valencia deslocalizados suelen estar dominadas por efectos de cierre de capas electrónicas, y pueden por lo tanto explicarse en primera aproximación recurriendo al modelo Jellium, ya introducido en el capítulo anterior. De esta forma, agregados con un determinado número de electrones de valencia tenderán a adoptar la forma óptima que predice el modelo Jellium. Considerando el modelo esférico, los agregados con $N_e = 2, 8, 18, 20, 34, 40, \dots$ electrones serán especialmente estables y poco reactivos. Los modelos Jellium deformables ayudan a interpretar los números mágicos secundarios que puedan aparecer en un espectro de masas.

En general, la estabilidad de un agregado resultará de un balance sutil entre las preferencias electrónicas y las geométricas, y sólo será fácil de interpretar cuando uno de esos dos efectos domine claramente sobre el otro. En el caso de agregados de cadmio los números mágicos coinciden bastante bien con las predicciones del modelo Jellium, y en las publicaciones experimentales eso se ha utilizado *de facto* para apoyar la idea de que se comportan como agregados metálicos simples, aunque todavía no existe un análisis teórico exhaustivo. El objetivo de esta sección es entonces analizar qué efecto domina la estabilidad de agregados de cadmio. Veremos que si bien es cierto que las estabildades están dominadas por efectos electrónicos, hay bastantes resultados que no encajan perfectamente en el contexto de un modelo Jellium, por lo que la situación es más complicada de lo que los experimentos sugieren.

4.3.1. Indicadores de estabilidad electrónica

Para estudiar correctamente la situación, utilizaremos varios indicadores electrónicos, a saber, el potencial de ionización, la afinidad electrónica y el GAP. Estos parámetros nos permitirán identificar aquellos agregados con especial estabilidad electrónica. Si éstos coinciden con los máximos observados en las abundancias, podremos sugerir que las estabildades están dominadas por el efecto electrónico.

Potencial de ionización (PI): se trata de la energía que cuesta arrancar un electrón de un agregado neutro.

$$PI(N) = E_N^+ - E_N \quad (4.4)$$

Afinidad electrónica (AE): es la energía que se obtiene al añadir un electrón al agregado en estado neutro. Nótese que la AE del agregado neutro es el PI del anión; de igual manera, el PI del neutro se identifica con la AE del catión.

$$EA(N) = E_N - E_N^- \quad (4.5)$$

GAP: es la energía de excitación más baja; cuanto más grande sea, menos reactivo será el agregado.

$$GAP(N) = PI(N) - EA(N) \quad (4.6)$$

Todos los indicadores se definen como cantidades adiabáticas. De esta manera, incluyen efectos de relajación iónica tras el proceso de añadir o quitar un electrón al agregado.

En el modelo Jellium, los agregados especialmente estables tienen un potencial de ionización elevado, pues contienen el número exacto de electrones que cierran capa y en consecuencia, es energéticamente costoso extraer un electrón. Por otro lado, en este modelo los agregados mágicos tienen normalmente un *gap* energético grande entre el último nivel ocupado (por sus siglas en inglés, HOMO), y el primero desocupado (LUMO); el denominado GAP HOMO-LUMO. Este hecho es consecuencia de que generalmente tienen una afinidad electrónica baja, pues se obtiene poca energía al añadir un electrón al agregado con la capa ya completa siendo entonces el LUMO poco estable. La inestabilidad del LUMO se refleja también en la curva de potencial de ionización, como una bajada muy acusada al pasar de un número mágico N al siguiente tamaño $N + 1$. Sin embargo hay que notar que la inestabilidad del LUMO no influye en la energía del agregado neutro, pues se trata de un orbital desocupado. En definitiva, nuestro criterio fundamental para decidir si la estabilidad electrónica de un agregado es especial será observar un PI elevado para ese tamaño.

Antes de comenzar el análisis, conviene resaltar que el cadmio es un metal divalente, es decir, cada átomo contribuye dos electrones de valencia deslocalizados. Por lo tanto, sólo los agregados neutros (con un número par de electrones) podrán mostrar un cierre de capas electrónico en sentido estricto. Por contra, tanto los cationes como los aniones tienen un número impar de electrones y a lo sumo les sobraré o les faltará un electrón para cerrar capa. Por ejemplo, Cd_{20}^+ y Cd_{19}^- tienen ambos 39 electrones, mientras que Cd_{21}^+ y Cd_{20}^- tienen 41 electrones. Comparado con el cierre de capas exacto para $N_e = 40$ electrones, estos agregados tienen un hueco o un electrón adicional respectivamente y una cuestión interesante a analizar es cuál de esas dos opciones es más estable. Los resultados experimentales sugieren que en general es más estable producir una vacante en una capa completa que añadir un electrón de más sobre dicha capa. De esta forma, los cierres Jellium en agregados cargados (sin serlo completamente) corresponderán en primera aproximación a los que tengan un electrón menos que el número mágico exacto.

4.3.2. Análisis y discusión de los indicadores electrónicos

A continuación, comprobaremos si las abundancias obtenidas se corresponden con la estabilidad electrónica, discutiendo también posibles efectos geométricos cuando sea necesario.

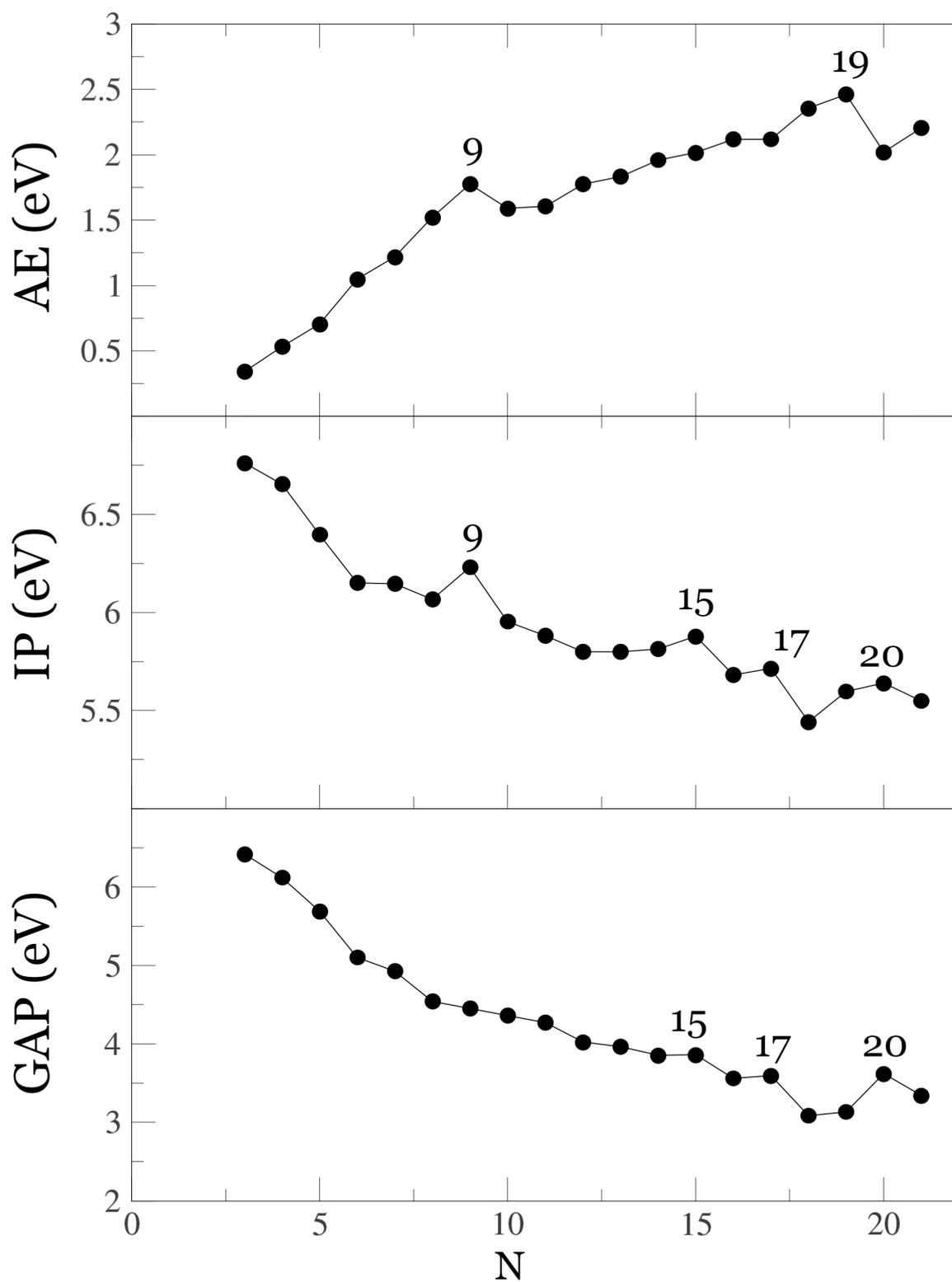


Figura 4.7: Indicadores electrónicos para agregados de cadmio neutros con entre 3 y 21 átomos.

Analicemos en primer lugar las abundancias obtenidas para los agregados **neutros** bajo el marco de sus propiedades electrónicas -ver 4.7. Fijándonos en la curva del potencial de ionización, se aprecian claramente máximos locales para los agregados de 9, 15, 17 y 20 átomos, que se corresponden con un número de electrones de valencia $N_e = 18, 30, 34, 40$. Tres de esos valores (18,34,40) coinciden de hecho con cierres de capas electrónicas esféricas en el modelo Jellium. Además, los cuatro máximos en el PI correlacionan con máximos locales en la energía de disociación (figura 4.5); de este modo, podemos atribuir las altas estabilidades de esos agregados a una estructura electrónica favorable. Aun así, conviene señalar que de esos 4 agregados, sólo los de 17 y 20 átomos muestran adicionalmente una baja afinidad electrónica y un elevado GAP. Es decir, sólo esos dos agregados concuerdan con todo lo esperado en una descripción Jellium. El agregado de 9 átomos posee una estructura TTP muy compacta y en consecuencia, su estabilidad energética puede tener además una contribución importante de origen puramente estructural. El agregado de 30 electrones -Cd₁₅- es mágico de acuerdo con un modelo Jellium deformable el cual predice además una forma prolata, precisamente la forma que obtenemos en los cálculos. Incluso presenta un pequeño máximo en el GAP, luego encaja razonablemente bien dentro de las expectativas Jellium. Por otro lado, su estructura se obtiene fusionando dos unidades TTP muy compactas; así, muy probablemente su alta estabilidad tiene también una fuerte componente geométrica al igual que Cd₉.

Sin embargo, la gráfica de las abundancias Δ_2 (figura 4.5) presenta otros dos máximos claros para $N = 4, 10$ ($N_e = 8, 20$). Lo extraño de esos tamaños es que, aun coincidiendo con cierres de capas electrónicas esféricas (de acuerdo con un modelo Jellium), su gran estabilidad no queda suficientemente bien explicada en términos de propiedades exclusivamente electrónicas ya que no se distingue nada extraordinario en sus potenciales de ionización (en contra de las expectativas basadas en el modelo Jellium). De este modo, es posible que los efectos geométricos no sean completamente despreciables para estos dos tamaños, que analizamos con más detalle a continuación.

Para el agregado de 4 átomos, si bien sí que observamos un descenso acusado del PI al pasar de $N = 4$ a $N = 5$, eso ocurre dentro de un rango de tamaños donde el PI está decreciendo con una pendiente casi constante (el descenso al pasar de $N = 5$ a $N = 6$ es aproximadamente igual de grande). La curvatura del PI es ligeramente positiva en $N = 4$, lo cual indica una mayor estabilidad electrónica local, pero el efecto no parece suficiente para explicar por sí solo la gran estabilidad del Cd₄. Si dirigimos nuestra atención a la estructura obtenida (figura 4.1), observaremos que se trata de un tetraedro perfecto muy compacto y esférico, lo que hace suponer que es mágico por ser al mismo tiempo cierre de capas geométrico y electrónico. Para demostrar que el Cd₄ es más compacto que sus vecinos, hemos analizado detenidamente las distancias de enlace. Como Cd₄ es un tetraedro regular, todas las distancias de enlace son iguales a $d = 3,21\text{\AA}$; en Cd₃, $d = 3,33\text{\AA}$ y además la coordinación atómica es menor, así que está claro que es menos compacto. Cd₅ es una bipirámide trigonal y puede visualizarse como la fusión de dos tetraedros, pero resulta que dichos tetraedros ya no son regulares. La distancia entre un átomo vértice y un átomo de la base es de $d = 3,42\text{\AA}$, mucho más larga que en Cd₄. Eso explica que sea mucho más fácil disociar un átomo de los vértices de Cd₅ al estar mucho más débilmente enlazados al resto. Podemos concluir que la su-

ma de los efectos electrónico y geométrico explica satisfactoriamente la gran estabilidad de Cd_4 .

Para el agregado con 10 átomos, el potencial de ionización no muestra nada especial. Al menos la afinidad electrónica sí muestra un mínimo, lo que indica una mayor estabilidad electrónica si lo comparamos con Cd_{11} , pero no es suficiente tampoco como para concluir que su estabilidad sea exclusivamente electrónica. Observando su estructura de mínima energía, vemos que se trata de la unidad TTP del Cd_9 más un átomo poco coordinado, luego no se trata tampoco de un cierre de capas geométrico.

Antes de continuar, hay que destacar que este agregado presenta dos estructuras estables degeneradas (ver 4.1); una de ellas es la ya presentada como TTP+1, y la segunda es la forma tetraédrica perfecta $-\text{T}_d$. Es precisamente ésta última la que estaría más de acuerdo con lo que predice el modelo Jellium, pues la estructura T_d es esférica como se espera para el número mágico de 20 electrones, mientras que la TTP+1 es más alargada. La mejor manera de convencerse de que la estabilidad de la estructura T_d tiene una fuerte componente electrónica, es darse cuenta de que dicha estructura es mucho menos estable en los agregados cargados (entre 0,3 y 0,4 eV menos estable que el mínimo global), así que su estabilidad depende críticamente de tener el número de electrones exacto para cerrar capa. En efecto, el isómero T_d es, como Cd_4 , un cierre de capas electrónico y a la vez geométrico. La única explicación de que el isómero tetraédrico no sea claramente el más estable es que para agregados de cadmio, la unidad TTP parece ser especialmente estable por motivos geométricos. De esta manera, la degeneración de las dos estructuras muestra la competición entre efectos más geométricos que favorecen a la unidad TTP (un análisis de distancias interatómicas similar al efectuado para Cd_4 demuestra que el isómero TTP es más compacto que el T_d), y efectos electrónicos que favorecen claramente al isómero T_d . De hecho, la estructura TTP ya se reveló como altamente estable en la sección donde se discutieron las estructuras: dicha unidad era el motivo principal para los agregados con entre 10 y 16 átomos.

Con todo ello en mente, sí se puede entender que la estabilidad de esos dos isómeros estructurales sea comparable pero sigue sin explicarse que el Cd_{10} presente incluso mayor abundancia que Cd_9 , pues el primero se obtiene del segundo añadiéndole un átomo poco coordinado, que en teoría debería ser más fácil de disociar. En efecto, un análisis más detallado muestra que el Cd_9 presenta mayor estabilidad tanto electrónica como geométrica, ya que posee una energía de disociación mayor que Cd_{10} . Sin embargo, Cd_{10} es el más abundante ya que el indicador Δ_2 es mayor para $N = 10$. Para resolver este problema entonces, debemos considerar el agregado Cd_{11} y su elevada inestabilidad frente a eventos de evaporación (ver 4.5). Así, la población del Cd_{10} aumenta a un ritmo mucho más alto de lo que la del Cd_9 lo hace debido a evaporaciones desde el Cd_{10} . La inestabilidad de Cd_{11} se explica a partir de dos contribuciones: la electrónica, pues la afinidad del Cd_{10} es muy baja; y la geométrica, caracterizada por mayores distancias interatómicas en Cd_{11} comparadas con las de Cd_{10} .

Para los agregados de tipo **anión**, obtuvimos unos claros máximos de estabilidad para $N = 3, 9, 15$ y 19 átomos, aunque Cd_4^- también continúa siendo bastante abundante de acuerdo con el indicador Δ_2 (figura 4.6). En particular, $N = 9$ y 19 aparecen como máximos en la

afinidad electrónica -ver 4.7 (PI de los aniones)-, lo que implica que su alta estabilidad es de origen principalmente electrónico. En efecto, los máximos de estabilidad que ocurrían para $N = 10, 20$ en agregados neutros desaparecen y se ven desplazados a $N = 9, 19$ al añadir un electrón, ya que los agregados Cd_9^- y Cd_{19}^- están a falta de un único electrón para completar capa. De esta forma, se demuestra muy claramente la fuerte contribución electrónica a la estabilidad: dichos máximos dependen de forma crítica del número de electrones y no tanto del número de átomos. En la misma línea, que los agregados con 4 y 15 átomos retengan una alta estabilidad como aniones demuestra que dicha estabilidad tiene una importante contribución geométrica –no depende tanto del número de electrones sino del número de átomos. Por último, la parte electrónica de la estabilidad del Cd_4 neutro (por ser cierre de capas Jellium) se refleja en la estabilidad del Cd_3^- .

Para los agregados tipo **cación**, los máximos de estabilidad más acusados recaen en 3, 10, 18 y 20 átomos (figura 4.4). A primera vista, llama la atención que $N = 9$ y 17 no aparezcan como mágicos, ya que esos eran tamaños mágicos para los agregados neutros y por lo tanto estarían a falta de un único electrón para llenar capa. Para los cationes tenemos más difícil además evaluar la contribución electrónica a la estabilidad ya que sólo disponemos de sus afinidades electrónicas (PI de los agregados neutros), pero no tenemos sus potenciales de ionización. Discutiremos cada uno de esos 4 tamaños por separado, explicando por qué el tamaño mágico N es más estable que los tamaños vecinos $N + 1$ y $N - 1$.

Cd_{10}^+ es más estable que Cd_9^+ principalmente por motivos electrónicos. En efecto, la afinidad electrónica de Cd_9^+ es un máximo local y además la afinidad electrónica de Cd_9 sigue siendo un máximo, ambos muy marcados. Concluimos que se gana mucha energía al añadir dos electrones al agregado de 17 electrones para formar otro de 19 electrones. Esto puede entenderse ya que sus 19 electrones de valencia caen justo entre medias de dos cierres de capa electrónicos. Si lo comparamos ahora con Cd_{11}^+ , la mayor estabilidad de Cd_{10}^+ se debe tanto a motivos electrónicos como geométricos: por un lado, Cd_{11}^+ tiene un átomo muy poco coordinado que es muy fácil de disociar; por otro lado, las afinidades electrónicas de Cd_{10}^+ y Cd_{10} son ambas muy bajas.

La gran estabilidad de Cd_{20}^+ se explica en términos muy similares. Es más estable que Cd_{19}^+ por motivos principalmente electrónicos: la AE de Cd_{19} es un máximo muy acusado, y la de Cd_{19}^+ no es tampoco pequeña (de hecho es muy similar a la de Cd_{20}^+). Por lo tanto, se gana mucha energía al añadir dos electrones de valencia a Cd_{19}^+ . La comparación con Cd_{21}^+ también es similar a la efectuada en el párrafo anterior: por un lado, Cd_{21}^+ tiene un átomo a mayores poco coordinado. Por otro lado, aunque la AE de Cd_{20}^+ es un ligero máximo local, la AE de Cd_{20} es un mínimo muy acusado por lo que Cd_{20}^+ no acepta de buen grado los dos electrones de valencia adicionales.

El agregado Cd_{18}^+ , con 35 electrones de valencia, tiene un electrón extra comparado con el cierre de capas de 34 electrones y por lo tanto representa una excepción a la regla, mencionada anteriormente, de que normalmente es más estable generar un hueco que añadir un electrón a una capa completa. Su gran estabilidad es de hecho también electrónica, ya que su afinidad electrónica es la más baja de todos los agregados, lo que explica que sea más estable que Cd_{19}^+ . La afinidad electrónica de Cd_{17}^+ es comparativamente mucho mayor y la AE de Cd_{17} no

muestra un mínimo lo suficientemente profundo, lo que explica que Cd_{18}^+ sea también algo más estable que Cd_{17}^+ .

Finalmente, la estabilidad del agregado catiónico de 3 átomos no puede razonarse fácilmente recurriendo a los argumentos geométricos y/o electrónicos esperados para un agregado metálico. En efecto, sus 5 electrones no se aproximan a un cierre Jellium esférico y su forma lineal poco compacta no sugiere una alta estabilidad geométrica. A lo sumo podríamos decir que con una forma tan alargada, el orbital doblemente ocupado $1P_z$ se estabiliza extraordinariamente en el contexto de un modelo Jellium deformable. Pero quizá una conclusión más razonable es que no debiéramos tratar de interpretar agregados tan pequeños en términos de expectativas metálicas.

4.3.3. Comparación con medidas experimentales del potencial de ionización

Podemos comparar el potencial de ionización obtenido teóricamente con medidas experimentales[27]. La motivación de estos experimentos es analizar la evolución de la metalicidad en los agregados de cadmio conforme se aumenta el número de átomos N . En concreto, sus autores comparan las energías de ionización medidas con las predicciones de un sencillo modelo en el que se aproxima al agregado por una esfera perfectamente conductora de radio finito R . El potencial de ionización de una esfera metálica crece al disminuir su tamaño, y lo hace de forma lineal si se representa como función de $1/R$, o de $1/N^{1/3}$ en términos del número de átomos. La expresión concreta para el cadmio es:

$$PI(N) = WF + \frac{Ce^2}{R_0 N^{1/3}} \quad (4.7)$$

donde WF es la función trabajo del sólido metálico, R_0 es el radio metálico en el sólido extenso y $C = 0,44$ una constante. Los resultados indican una rápida convergencia de los PI experimentales hacia valores metálicos, ya que la mayor parte de agregados con $N > 18 - 20$ se ajustan muy bien a esa fórmula. Los autores proponen por lo tanto $N = 20$ como el tamaño crítico aproximado donde se establece la metalicidad, mientras que para agregados con $N < 20$ los PI no se ajustan bien a esa fórmula y decrecen con N a un ritmo mucho más alto. De hecho se aprecian tres zonas distintas: entre $N = 1$ y $N = 10$ átomos, el PI decrece desde su valor atómico de 9 eV hasta $5,9 \text{ eV}$; entre $N = 10$ y $N = 20$ el PI decrece a un ritmo mucho más lento, desde $5,9 \text{ eV}$ hasta unos $5,5 \text{ eV}$. A partir de ahí se establece el comportamiento metálico hasta alcanzar el límite *bulk* (función trabajo) de $4,1 \text{ eV}$, con una pendiente aún menor.

En líneas generales, nuestros resultados teóricos concuerdan bastante bien con los experimentales; en especial reproducen bien la pendiente del potencial de ionización en los dos primeros tramos ($N = 1 - 10$ y $N = 10 - 20$). Además hay buen acuerdo cuantitativo, teniendo en cuenta la barra de error experimental estimada en $0,1 \text{ eV}$. Por ejemplo, los PI experimentales de $N = 9$ y $N = 10$ ($6,3$ y $5,9 \text{ eV}$) están en excelente acuerdo con los valores calculados. La buena comparación es otra confirmación de la validez y precisión de nuestros resultados.

4.3.4. Conclusiones del análisis electrónico

En definitiva, aunque el modelo Jellium explica bastante bien los números mágicos obtenidos en los espectros de masas, nuestro análisis teórico detallado demuestra que los agregados de cadmio no satisfacen todas las predicciones de dicho modelo. Además, las medidas del PI (bien reproducidas en nuestros cálculos) demuestran que hasta agregados de 20 átomos no obtenemos un comportamiento compatible con el esperado para un sistema completamente metálico con electrones deslocalizados. De este modo, la visión Jellium para agregados tan pequeños no debe tomarse como totalmente válida, si bien es cierto que gran parte de las estabilidades analizadas son de origen electrónico. En esta línea, sería interesante analizar en más detalle la evolución de la metalicidad así como la posible validez del modelo Jellium, discutiendo otros indicadores electrónicos. Una idea es analizar el espectro de autovalores electrónicos para comprobar si es compatible con la secuencia de llenado Jellium. Otra idea para analizar la metalicidad, sería visualizar espacialmente los orbitales moleculares y la densidad electrónica, estudiando su forma y su grado de deslocalización. Esto es lo que haremos en la sección siguiente.

4.4. Análisis de la metalicidad

En esta sección estudiaremos en más profundidad la naturaleza de la transición hacia la metalicidad en los agregados estudiados de cadmio. En primer lugar, analizaremos la densidad de estados electrónicos y la compararemos con las expectativas del modelo Jellium. Posteriormente, la visualización de las densidades de carga relacionadas con los mencionados orbitales nos permitirá analizar el tipo de enlace que realizan estos agregados. En su momento estudiaremos en mayor detalle ese problema.

4.4.1. Análisis de la densidad de estados electrónicos

En este apartado analizaremos el espectro de autovalores electrónicos (o densidad de estados electrónicos -DOS, por *Density Of States*). Nuestro objetivo es comparar con el patrón de llenado de orbitales que predice el modelo Jellium, así como analizar los *gaps* existentes entre capas.

En la figura 4.8 se muestra el espectro de autovalores, esto es, la densidad de estados electrónicos frente a la energía de cada autovalor. El origen de la escala de energías lo posicionamos en el HOMO y con el convenio de signos escogido, valores positivos corresponden a niveles ocupados y valores negativos a niveles desocupados. El primer pico con valor negativo es por lo tanto el LUMO. La diferencia de energías entre el origen (HOMO) y el primer orbital desocupado (LUMO) es el ya introducido GAP HOMO-LUMO. Con cada autovalor electrónico asociamos una gaussiana de anchura $0,03 \text{ eV}$, con el fin de simular el ensanchamiento de línea que se observa en espectros fotoelectrónicos. De esta forma si dos autovalores están cuasi-degenerados, contribuirán a un único pico de la DOS. Por último, la DOS está normalizada de modo que la integral de la curva sobre todos los niveles ocupados nos proporciona el número total de electrones del sistema. El código SIESTA proporciona un archivo (extensión *.EIG*) que contiene todos los autovalores en eV , lo que facilita la construcción de esta figura.

Analizando los agrupamientos de niveles en capas más o menos bien separadas unas de otras, es decir, las degeneraciones o cuasi-degeneraciones, podemos comprobar si se parecen o no a las predicciones del modelo Jellium y, en caso afirmativo, hacer un intento de asignación de etiquetas a los orbitales moleculares teniendo en cuenta que cada pico de la DOS está normalizado al número de electrones que contiene. Hay que resaltar que esta identificación (incluida en la figura) se hace de momento a nivel tentativo, y no se podrá confirmar por completo hasta que visualicemos la forma de esos orbitales en el espacio. De este modo, analizaremos algunos de los espectros de autovalores de los agregados, considerando sólo los más representativos.

El primer comentario general es que la gran mayoría de las densidades de estados parecen de hecho compatibles con las predicciones Jellium, aunque más adelante veremos que también hay ciertos atributos en estas DOS que no encajan del todo dentro del marco Jellium. Incluso Cd_4 , un agregado aún muy pequeño con sólo 8 electrones, tiene ya una DOS que se asemeja claramente a la configuración $1S^21P^6$ esperada en un modelo Jellium esférico.

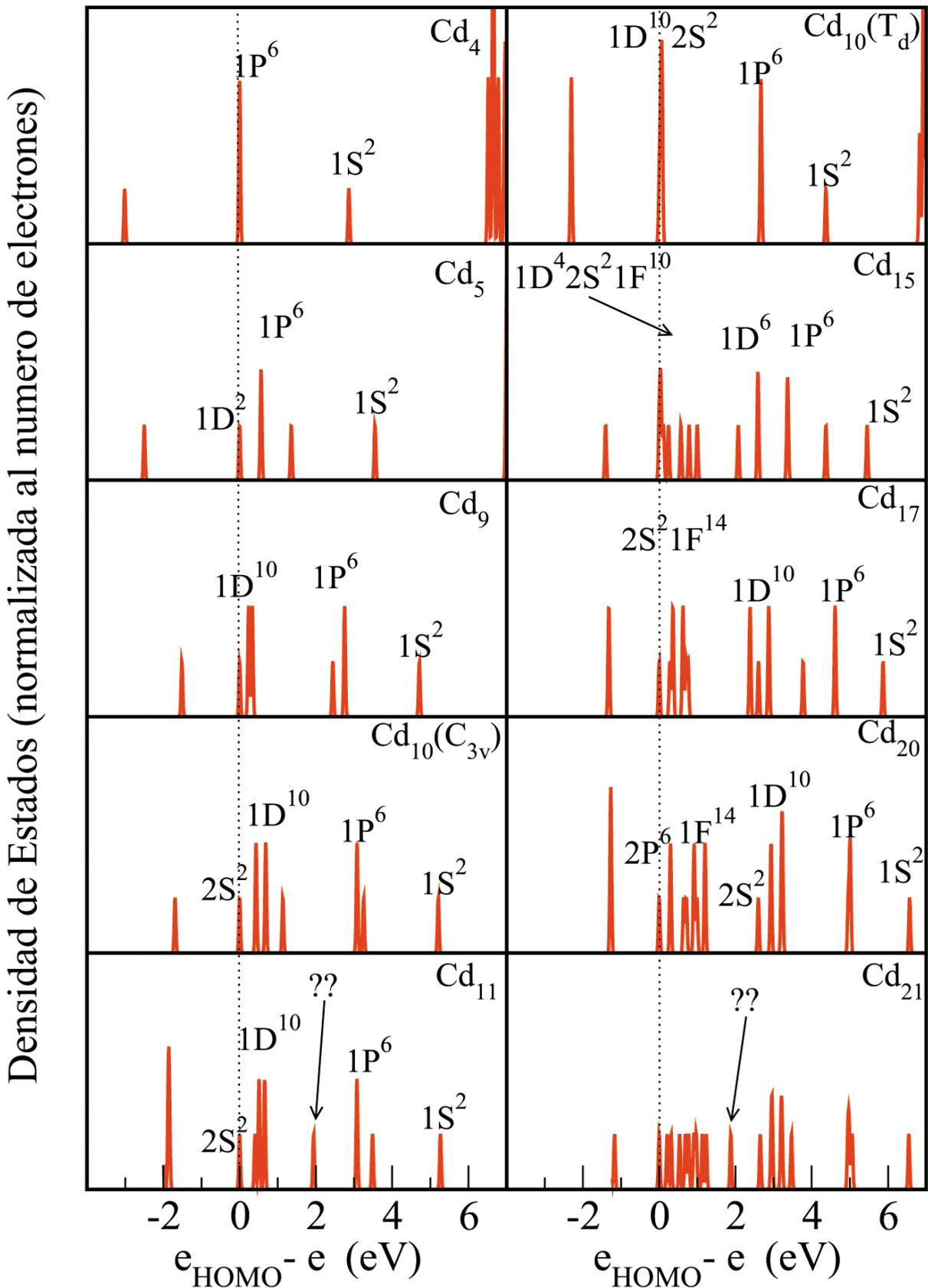


Figura 4.8: Densidad de estados electrónicos para algunos tamaños representativos de agregados de cadmio neutros. Incluimos también las etiquetas Jellium asociadas con cada pico o conjunto de picos de la DOS. El símbolo “??” se utiliza para aquellos niveles sin asignación clara de etiquetas Jellium.

Además, tenemos un GAP muy grande (más de 3 eV) entre HOMO y LUMO. Todo esto concuerda bien con el hecho de que $N_e = 8$ es uno de los números mágicos electrónicos de ese modelo. En efecto, la forma del agregado es bastante esférica (un tetraedro regular tiene sus tres momentos de inercia exactamente iguales), y su gran simetría T_d no destruye la degeneración de la capa $1P$. Como el LUMO tiene cabida para sólo 2 electrones, se sugiere que se trata del nivel Jellium $2S$ mientras que la capa $1D$ se encontraría a energías aún más altas.

El isómero T_d de Cd_{10} tiene la misma simetría y su DOS es compatible con la configuración de capa cerrada $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2$, como corresponde al número mágico de 20 electrones. De nuevo, el GAP HOMO-LUMO de este agregado es mayor que para agregados de tamaño similar, como esperamos de un cierre de capas esférico. Las representaciones irreducibles del grupo T_d son a lo sumo tridimensionales, así que la capa $1D$ debería en principio desdoblarse en dos subniveles; por lo tanto, la cuasi-degeneración de las capas $1D$ y $2S$ debe en este caso considerarse como accidental.

El resto de agregados es menos esférico que un tetraedro regular y es de esperar una mayor fragmentación de cada capa en varias subcapas. Para un agregado de 10 electrones (Cd_5), el modelo Jellium deformable predice una configuración electrónica $1S^2 1P^6 1D^2$ y una forma prolate para el esqueleto iónico. Así, dado que no es número mágico tenemos un llenado parcial de la capa $1D$, privilegiándose una dirección para el agregado y rompiéndose de esta forma la degeneración energética de los orbitales. De hecho, la estructura de mínima energía de Cd_5 (una bipirámide trigonal) es claramente prolate y su DOS compatible con la predicción Jellium. La forma prolate del agregado hace que $1P_z$ sea bastante más estable que los $1P_x$ y $1P_y$ (ver el desdoblamiento de los orbitales $1P$ en la figura 4.8), y por lo tanto esperamos que el orbital $1D$ ocupado sea el $1D_{3z^2-r^2}$. Los demás orbitales $1D$ se hallan a mayor energía, como consecuencia de la ruptura de la degeneración. El LUMO sigue siendo de tipo $2S$, y de hecho la separación energética entre $1P$ y $2S$ es aproximadamente la misma que en Cd_4 . Vemos entonces que la principal diferencia entre las DOS de Cd_4 y Cd_5 es la enorme estabilización del orbital $1D$ con $M = 0$ ocupado en Cd_5 que, insistimos, es consecuencia del alargamiento de la estructura. Es interesante proporcionar datos estructurales concretos. Los dos tetraedros que forman la bipirámide no son regulares: al relajar la estructura, la distancia Cd-Cd en la base de la bipirámide es bastante más corta que en Cd_4 , mientras que las distancias Cd-Cd entre vértice y base son bastante más largas. Esa relajación en las posiciones iónicas produce una deformación prolate mayor aún que la esperada al añadir simplemente un átomo a Cd_4 .

La estructura D_{3h} de Cd_9 (la unidad TTP) es bastante esférica, aunque presenta una ligera deformación oblate. Su DOS está de acuerdo con la expectativa Jellium: $1S^2 1P^6 1D^{10}$ correspondiente al número mágico de 18 electrones, siendo el LUMO el orbital $2S$. La deformación oblate se nota en que ahora los orbitales $1P_x$ y $1P_y$ son más estables que el $1P_z$ (también el $1D_{3z^2-r^2}$ es el menos estable de la capa $1D$, formando el HOMO del agregado). Es llamativo que el orbital $2S$ es el LUMO de todos los agregados con $N = 4 - 9$, esto es, los distintos orbitales $1D$ se van haciendo progresivamente más estables que el $2S$ conforme van siendo ocupados, y la forma global del agregado sigue las predicciones de un modelo Jellium deformable. Añadiendo un átomo más (Cd_{10}) se ocupa finalmente el orbital $2S$, produciendo

el cierre Jellium de 20 electrones. El caso del isómero T_d fue discutido con anterioridad junto con el Cd_4 , pero incluso el isómero C_{3v} (que es algo más prolata) queda razonablemente bien descrito por el modelo Jellium esférico, ya que las fragmentaciones de la capa $1D$ no son muy grandes. Cd_{17} y Cd_{20} son otros dos ejemplos de estructuras bastante esféricas (ligeramente oblate ambas, siendo la deformación algo mayor en Cd_{17} que en Cd_{20}), compatibles con la estructura de capas electrónicas Jellium en sistemas de 34 y 40 electrones, respectivamente.

Cd_{15} se muestra como ejemplo de agregado con una forma claramente alargada (la distorsión prolata es mucho más grande al unir lateralmente dos unidades TTP). En estos casos, los orbitales con valor máximo del número cuántico M son muy inestables (ya que esos orbitales se localizan en el plano perpendicular al eje principal, y solapan poco con la densidad de carga positiva). Si la distorsión es lo suficientemente grande, los modelos Jellium predicen nuevos *gaps* para valores de $N_e = 4, 14, 30, \dots$ etc. La DOS de Cd_{15} , con 30 electrones, se ajusta muy bien a estas expectativas ya que muestra *gaps* acusados precisamente para esos tres valores de N_e .

Hasta aquí la discusión demuestra que el modelo Jellium es realmente una herramienta útil para sistematizar las densidades de estados de la mayoría de agregados de cadmio.

En los agregados Cd_{11} y Cd_{21} observamos un fenómeno extraño y que no encaja nada bien en las predicciones del Jellium. Para estos tamaños, con 22 y 42 electrones de valencia, se supone que se comienza a ocupar una nueva capa electrónica; de esta manera el GAP debería disminuir. Sin embargo, el GAP no disminuye y de hecho el de Cd_{11} es ligeramente superior al de $Cd_{10}(C_{3v})$, como puede apreciarse en la figura. Además, la DOS de Cd_{11} es sorprendentemente similar a la de Cd_{10} (y la de Cd_{21} a la de Cd_{20}), si obviamos el efecto de un grupo de simetría puntual distinto. Eso nos motiva a asignar etiquetas iguales a los picos similares de, por ejemplo, Cd_{10} y Cd_{11} . De acuerdo con esta tentativa de asignación, el HOMO de Cd_{10} y Cd_{11} sería el mismo orbital $2S$. Los dos electrones de más en Cd_{11} parecen no abrir una nueva capa sino crear un nuevo nivel bastante por debajo del nivel de Fermi, algo similar a lo que ocurre cuando se introduce una impureza con niveles electrónicos localizados. En Cd_{21} pasa algo similar. Pero aquí no hay impurezas ya que todos los átomos son del mismo elemento. Además, un nivel localizado es incompatible con una visión metálica del enlace y por lo tanto con un marco conceptual tipo Jellium; de hecho sería más compatible con un comportamiento aislante.

En definitiva, el análisis de las densidades de estados nos permite concluir que, si bien las predicciones del modelo Jellium se cumplen bastante bien en términos generales, también hay características extrañas que aún no entendemos bien y que no son fácilmente reconciliables con una visión Jellium del enlace. Para profundizar más en este problema, es necesario visualizar explícitamente la forma espacial y el grado de localización de los diferentes orbitales moleculares, así como analizar la topología de la densidad electrónica. Eso es lo que haremos a continuación.

4.4.2. Visualización de orbitales y densidad de carga

4.4.2.1. Motivación

El análisis de las DOS ha permitido demostrar que el patrón de llenado de niveles (ordenamiento energético) así como sus degeneraciones, son en general compatibles con las predicciones de un modelo Jellium, por lo que parece claro que los electrones sí están organizados en capas (*electronic shells*), pero al mismo tiempo dicho análisis por sí solo no es del todo concluyente acerca de cuestiones como la metalicidad. Existen alteraciones en las DOS que no aparecen en un modelo Jellium de un buen metal; y más importante aun es la desviación del potencial de ionización del valor esperado para un sistema metálico[27]. De esta manera, necesitamos profundizar más en el tema de la metalicidad. Para ello vamos a utilizar dos nuevas herramientas: la visualización espacial de los orbitales moleculares y el análisis de la topología de la densidad de carga.

En primer lugar, hay que preguntarse qué características esperamos ver con estas herramientas las cuales nos induzcan a concluir que el comportamiento es metálico. Por ejemplo, si consideramos la alta conductividad eléctrica como condición necesaria e inherente a la metalicidad, nos limitaríamos únicamente a sistemas macroscópicos. Los sistemas metálicos de alta conductividad se caracterizan precisamente por la ausencia de un *gap* energético entre la banda ocupada y la desocupada por los electrones. En nuestro caso, ya hemos estudiado la existencia del GAP HOMO-LUMO en sistemas finitos; de acuerdo con esta definición entonces, estos agregados serían sin duda aislantes. Habría que aumentar su tamaño al menos hasta los 2 o 3 nanómetros para obtener un GAP comparable con la energía térmica y poder empezar a considerar la conductividad.

Pero quizás sea más interesante preguntarse por aquellas características del enlace metálico que sobreviven en la nanoescala. Recordemos que el modelo Jellium es un modelo bastante razonable en la descripción del estado metálico en materiales con electrones *sp* deslocalizados (los denominados metales simples, como sodio o aluminio). Cuando a ese modelo de electrones deslocalizados se le aplican condiciones de contorno finitas en una caja esférica (en vez de condiciones de contorno cíclicas⁴), las propias reglas de cuantización del momento angular producen una densidad de estados muy discretizada, con grandes *gaps* entre las diferentes capas electrónicas, consecuencia de la degeneración esencial de los estados $|L, M\rangle$. En otras palabras, la presencia de grandes *gaps* puede verse en realidad como una de las manifestaciones del enlace metálico en la nanoescala, más que como un argumento para clasificar al agregado como no metálico. Obviamente, las nuevas condiciones de contorno no permiten la posibilidad de conducción en la dirección radial (a lo largo de esa dimensión el sistema es finito), pero los estados propios del momento angular permiten la posibilidad de corrientes electrónicas tangenciales (confinadas), por lo que la conductividad típica de los metales puede preservarse al menos en 2 dimensiones (en un espacio 2D con curvatura donde recuperamos condiciones de

⁴En la descripción de los metales en la Física del Estado Sólido desde el punto de vista electrónico, se emplea el modelo de electrones en un potencial periódico con condiciones de contorno cíclicas para obtener la densidad de estados electrónicos.

contorno periódicas).

De este modo, el modelo Jellium realmente funciona cuando se satisfacen las condiciones de enlace metálico simple en las direcciones cuyas corrientes eléctricas son permitidas. Dichas condiciones incluyen que la densidad de carga esté deslocalizada⁵ sobre el agregado, y que el potencial iónico sea suave, evitando la aparición de barreras de energía que se opongan al flujo de electrones de un átomo a otro. Estos son los 2 criterios básicos que adoptaremos para decidir si nuestros agregados de cadmio poseen o no enlace metálico.

Sin embargo, los metales formados por elementos cuya configuración de valencia es ns^2 , como el cadmio, tienen una peculiaridad adicional. En un cálculo de ligaduras fuertes que incluyese sólo a los orbitales atómicos s con dos electrones de valencia por átomo, la banda s quedaría completa. Los niveles del tope superior de la banda serían orbitales moleculares de carácter antienlazante entre cada par de átomos, lo cual es bastante incompatible con nuestra definición de enlace metálico⁶. Además, al tener todos sus niveles antienlazantes ocupados, dicho material sólo estaría ligado por interacciones más débiles como las de Van der Waals y sería claramente aislante. Por lo tanto, la hibridación de los orbitales s y p es crucial para que este tipo de materiales pueda ser metálico, como ocurre en el límite de sistemas extensos. En consecuencia, el grado de hibridación s - p será otro de los parámetros a los que prestaremos atención.

4.4.2.2. Análisis de resultados

En las figuras siguientes mostramos, para un conjunto representativo de agregados de cadmio, los diferentes orbitales moleculares del agregado y la cantidad $\Delta\rho = \rho - \rho_0$. Se trata de la diferencia entre la densidad electrónica autoconsistente calculada con SIESTA (ρ), y la densidad que se obtiene al centrar alrededor de cada posición nuclear la densidad esférica de un átomo de Cd aislado y luego superponer todas esas densidades atómicas (ρ_0 , conocida como densidad pro-molecular). Ambas densidades se calculan para la misma configuración nuclear, en este caso la de equilibrio. La promolécula simplemente proporciona un sistema de referencia apropiado con el que comparar la densidad electrónica real.

$\Delta\rho$ nos muestra el flujo de densidad electrónica durante el proceso autoconsistente que transforma la promolécula en la molécula real, identificando las regiones en las que se ha acumulado carga -o aquellas que se han vaciado de carga electrónica. Las figuras que se muestran son de dos tipos: el primero permite la visualización tridimensional de una isosuperficie, definida como la superficie donde el campo escalar correspondiente (sea $\Delta\rho$, o la densidad de carga asociada con cada orbital molecular o grupo de orbitales) es constante. Este tipo de figuras son muy útiles para visualizar la forma de los orbitales así como su grado de localización.

El otro tipo de figuras muestran de forma bidimensional el valor de la función en un plano

⁵Entenderemos deslocalización como preferencia de la densidad de carga a evitar las zonas con presencia de átomos.

⁶Los orbitales antielazantes se caracterizan por otorgar a los electrones una densidad de probabilidad de presencia nula en el punto medio entre cada par de átomos. Así, estos nodos tienden a producir localización de carga alrededor de cada átomo, en lugar de deslocalización en la zona intersticial.

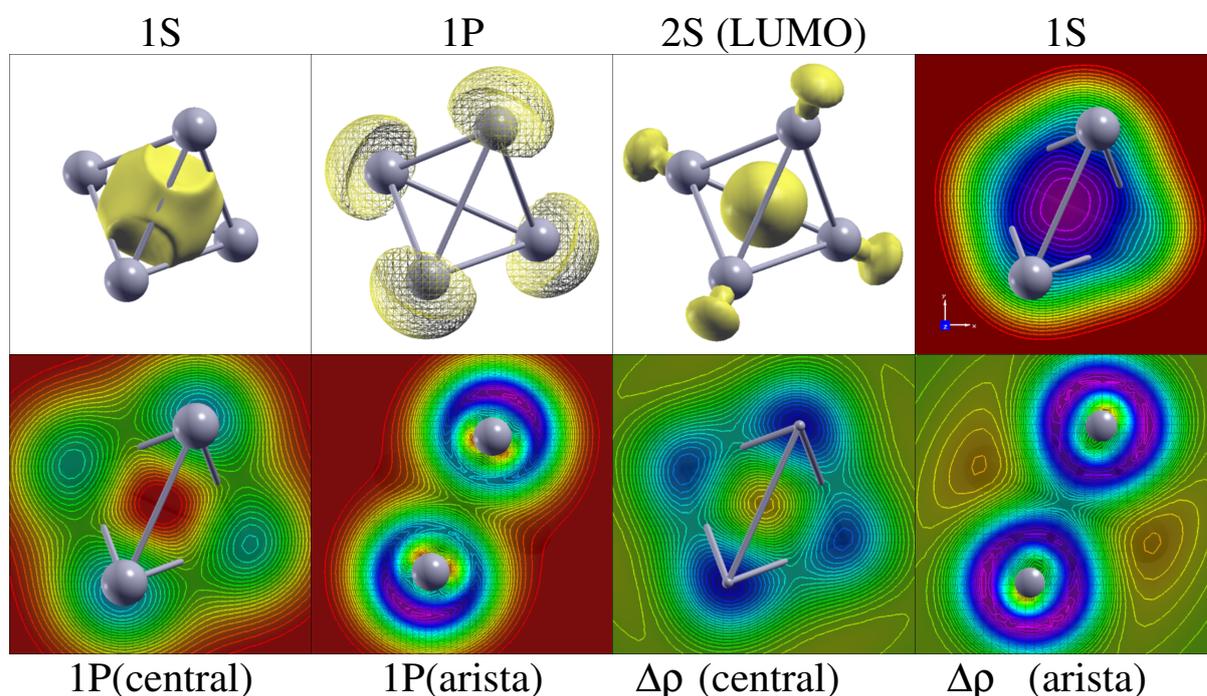


Figura 4.9: Densidades de orbitales moleculares en 3D y en proyección bidimensional para el agregado Cd_4 . Además se muestra la magnitud $\Delta\rho$.

de interés. En estas proyecciones, aunque se pierde la perspectiva 3D, podemos visualizar todos los valores de la función en ese plano. Los mapas de contorno de las visualizaciones 2D utilizan una escala de colores basada en el arcoiris, donde el color más cálido (el rojo) indica el valor mínimo de la función y el más frío (violeta) el valor máximo de la función. Hay que notar que con nuestro convenio de signos la densidad de carga electrónica es positiva, así que los valores más altos de $\Delta\rho$ señalan las zonas de acumulación de electrones, mientras que los valores más bajos indican regiones con un déficit de electrones (comparado con la promolécula). Como $\Delta\rho$ puede ser positiva o negativa, en la zona asintótica el color de fondo suele ser verdoso, lo que corresponde a $\Delta\rho = 0$. Por contra, en los dibujos de los orbitales moleculares se muestra la densidad ρ que es siempre positiva y el color de fondo es siempre rojo.

Estudiemos en primer lugar el agregado Cd_4 (figura 4.9). El orbital $1S$ es claramente un orbital Jellium centrado en el centro de masas del agregado (el centro del “superatomo”), con una forma casi esférica (sólo ligeramente deformada por la simetría tetraédrica) y sin nodos. Es un orbital enlazante y deslocalizado en el volumen que ocupa el agregado. En concreto, este orbital de 2 electrones está apantallando la repulsión Coulombiana existente entre los *cores* iónicos de los 4 átomos de cadmio.

En la correspondiente figura de contorno escogemos un plano que pasa por el CM del agregado. Este plano no pasa por ningún átomo, pero sí por el punto medio de 4 aristas. El dibujo muestra que el valor de la densidad electrónica en ese punto medio entre dos átomos es también

muy alto (color azul oscuro), lo que demuestra que el orbital es enlazante entre cada par de átomos. En definitiva, es claramente compatible con una visión metálica del enlace.

Dirijamos ahora la atención a la densidad de carga de la capa completa $1P^6$, en lugar de mostrar cada uno de los 3 orbitales P por separado. Nótese que la suma de las densidades de los 3 orbitales P recupera la simetría global de la molécula (en este caso tetraédrica), al igual que en un átomo se recupera la simetría global del átomo (en ese caso esférica).

Este orbital está mucho más fragmentado y localizado en torno de las posiciones de los núcleos, y no encaja bien dentro de un contexto metálico. La isosuperficie escogida se corresponde con una densidad igual al 70% de su valor máximo, y muestra cuencas de localización electrónica alrededor de cada átomo, muy mal conectadas entre sí. Además, esas zonas de máxima densidad son externas a la superficie del agregado y por su localización concreta muestran un alto carácter antienlazante.

El primer dibujo de contorno muestra que el orbital $1P$ contribuye con mucha menos carga a la zona del CM si lo comparamos con el $1S$. El carácter antienlazante se ve más claro aún en el contorno que pasa por una de las aristas del tetraedro, donde se aprecia un nodo muy bien desarrollado entre cada par de átomos, como es típico de orbitales antienlazantes.

El LUMO se muestra para demostrar que nuestra asignación de ese pico como orbital $2S$ es correcta, ya que muestra un claro nodo en la dirección radial y tiene la simetría completa del tetraedro. El orbital $2S$ es más estable que el $1D$ únicamente por la porción que aparece cerca del CM, mientras que el orbital $1D$ sería completamente externo al tetraedro y más alejado aún de su superficie que el orbital $1P$. Que el orbital $2S$ sea más estable que el $1D$ es un resultado anómalo, ya que no se observa en ninguno de los cálculos Jellium típicos. Nuestro cálculo demuestra que el motivo de dicha anomalía es que el radio de la capa atómica en Cd_4 es muy corto como para solapar con la capa electrónica $1D$ apreciablemente.

Finalmente, $\Delta\rho$ muestra el efecto combinado de los orbitales ocupados $1S$ y $1P$. El centro del tetraedro es en realidad una zona de ligero déficit de carga comparado con una superposición de densidades atómicas. Esto se debe a la contracción de los orbitales atómicos s durante el proceso de formación. Esta ligera contracción tiene su efecto porcentual más acusado justo en el centro del tetraedro, donde solapan los 4 orbitales atómicos. Eso explica que esa sea una zona de $\Delta\rho < 0$ incluso si la densidad total ρ es allí bastante alta.

Por lo demás, el contorno de $\Delta\rho$ que pasa por una arista demuestra el mayor peso de los 6 electrones $1P$ en el efecto combinado de los orbitales $1S$ y $1P$. Gran parte de la carga electrónica se localiza en zonas antienlazantes, y aunque el orbital $1S$ contribuye a gran parte de la densidad que se sitúa entre los núcleos, en el punto medio exacto entre dos átomos apenas se acumula carga, esto es, el carácter antienlazante domina.

De todos modos, un análisis más detallado demuestra que el valor exacto de $\Delta\rho$ en el punto medio entre dos átomos es ligeramente positivo (ligeramente menos cálido que el color de fondo). Esta observación es interesante porque por sí sola demuestra que debe existir un cierto grado de hibridación s - p incluso en este agregado tan pequeño. En efecto, con una base formada exclusivamente con orbitales s , el único grado de libertad posible sería su relajación radial y en consecuencia, una contracción de orbitales s como la que aquí se observa sólo

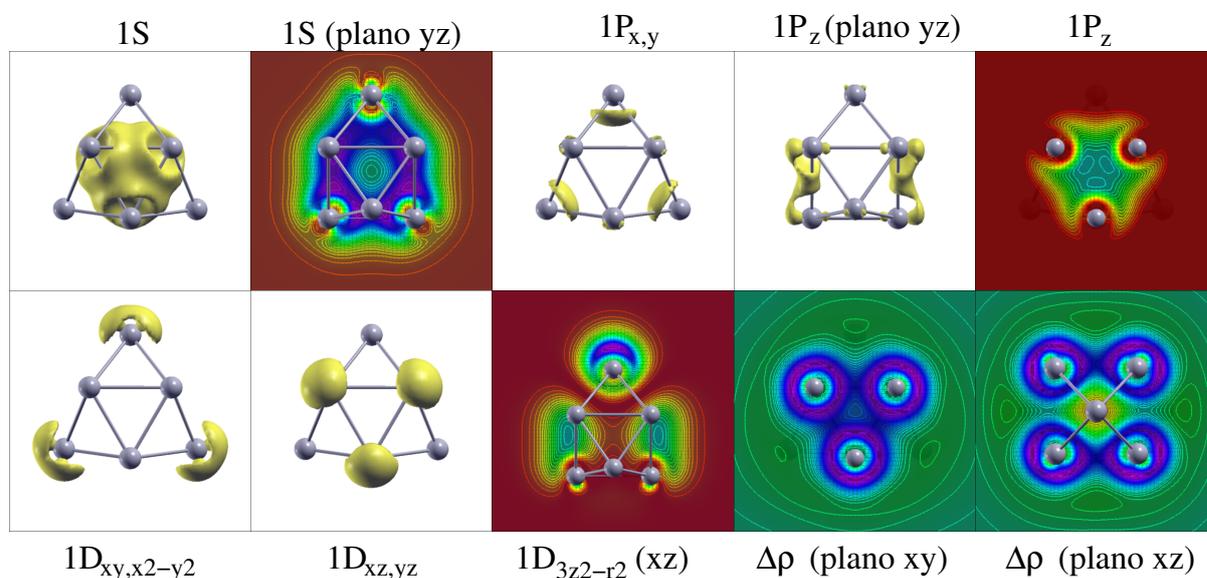


Figura 4.10: Densidades de orbitales moleculares en 3D y en proyección bidimensional para el agregado Cd₉. Además se muestra la magnitud $\Delta\rho$.

podría producir un valor negativo de $\Delta\rho$ en el punto medio entre dos átomos. Para confirmar esta hipótesis, hemos proyectado la densidad de estados de Cd₄ sobre los orbitales atómicos s y p por separado. El análisis demuestra que el HOMO de Cd₄ es 87% tipo s y 13% tipo p , y que además la contribución de los orbitales P_x , P_y y P_z a ese 13% es exactamente la misma. La hibridación es por lo tanto similar a la sp^3 ya que se utilizan los tres orbitales p por igual, y de esta forma, se permite acumular algo de carga electrónica precisamente en las direcciones de los enlaces Cd-Cd, lo que contribuye a la estabilidad de este agregado.

En definitiva, el análisis demuestra claramente la existencia de capas electrónicas: la capa 1S está en su mayor parte localizada en el volumen interno al tetraedro, mientras que el máximo radial de la capa 1P se sitúa en la zona externa al tetraedro; la capa atómica se encuentra entre medias de las dos capas electrónicas. La organización de la densidad electrónica en capas es la consecuencia natural de la cuantización de estados fermiónicos bajo condiciones de confinamiento espacial; la gran simetría de este agregado hace que además, las capas se organicen radialmente alrededor del centro de masas del agregado. Esto explica que la densidad de estados electrónicos sea compatible con la predicción basada en un modelo Jellium. Sin embargo, el mismo análisis demuestra que el enlace en Cd₄ está lejos de ser metálico todavía. De todos modos, sí que se aprecian signos de una “metalicidad incipiente”, y esperamos que esos signos vayan siendo más y más notorios conforme crece el tamaño del agregado desde $N = 4$ hasta $N = 20$ átomos.

En Cd₉ ya comenzamos a apreciar una progresión hacia un comportamiento más metálico (figura 4.10). El orbital 1S es claramente deslocalizado y enlaza principalmente a los 6 átomos

del prisma trigonal. El orbital doblemente degenerado de la capa $1P$ ($1P_x$, $1P_y$) es también de carácter enlazante así como el orbital $1P_z$, y dan estabilidad al agregado como se ve más claro en la figura de contorno. Respecto de la capa $1D$, debido a la ligera distorsión oblate los dos orbitales con $M = \pm 2$ son los más estables. Aunque éstos ya se localizan preferentemente en la zona externa al agregado, en comparación con los tamaños más pequeños dicho orbital no es ya tan externo, intentando además adaptarse a la forma de la superficie del agregado y por lo tanto, su carácter antienlazante no es tan fuerte. Algo similar ocurre con los orbitales $M = \pm 1$, y por último el orbital $1D$ con $M = 0$ (el HOMO) tiene una parte enlazante en las bases triangulares del prisma.

Todo esto se confirma en los dos contornos de $\Delta\rho$. Aunque sigue habiendo nodos entre algunas parejas de átomos, para otras parejas se encuentra una acumulación de densidad electrónica en el punto medio del enlace, mucho más alta que en agregados de tamaño menor. Además, ahora el HOMO tiene un 29 % de contribución de orbitales p , con lo que la hibridación $s-p$ está bastante bien desarrollada.

En definitiva, aunque el agregado no cumple aún todos los requisitos para ser completamente metálico, se aprecia claramente una progresión hacia la metalicidad.

Finalmente, analicemos el agregado Cd_{20} (figura 4.11). La figura muestra la densidad electrónica asociada con los diferentes picos en la densidad de estados. Todos los orbitales son claramente deslocalizados, y sólo en la capa $2P$ observamos que una pequeña parte de la carga se localiza en regiones más antienlazantes.

Los tres paneles de $\Delta\rho$ muestran el plano que pasa por el CM del agregado y otros 2 planos que contienen 3 y 4 átomos de Cd, respectivamente. El primero muestra claramente la existencia de dos capas electrónicas concéntricas: a la más interna contribuyen los orbitales $1S$, $2S$ y $2P$, mientras que a la capa más superficial contribuyen apreciablemente todos los orbitales menos el $1S$. Ésta última coincide en extensión con la capa atómica y contribuye pues a su estabilidad con un marcado carácter enlazante, gracias a un mecanismo de hibridación muy similar al sp^2 . De esta forma, la hibridación sp^2 consigue que la densidad de carga se concentre sobre la superficie atómica y no se expanda mucho en la dirección radial.

En todos los casos observamos acumulación de carga electrónica en los intersticios entre átomos, algo característico de un enlace metálico bien desarrollado. Dicha acumulación es menor en la primera capa electrónica, la cual liga el átomo central a los átomos de la superficie, y esto explica que el enlace tangencial sea más fuerte que el radial y su consecuencia inmediata en las distancias de enlace. Por último, la contribución de orbitales atómicos p al HOMO ha crecido hasta un 62 %; ahora los últimos niveles electrónicos ocupados son mayoritariamente tipo p .

En definitiva, Cd_{20} cumple muy satisfactoriamente los requisitos de metalicidad. Así, en Cd_{20} no existe coexistencia de estados aislantes con estados metálicos, ya que todos los orbitales son deslocalizados. En segundo lugar, la hibridación $s-p$ está ya desarrollada casi por completo. Además, la densidad se ha deslocalizado hacia zonas intersticiales y por tanto está mucho menos fragmentada. Esto está en mejor acuerdo con la hipótesis Jellium de un pseudopotencial externo suave. Finalmente, el radio de la última capa electrónica ha evolucionado hacia valores

comparables al radio de la superficie atómica. Todos los indicadores señalan una progresión clara hacia la metalicidad.

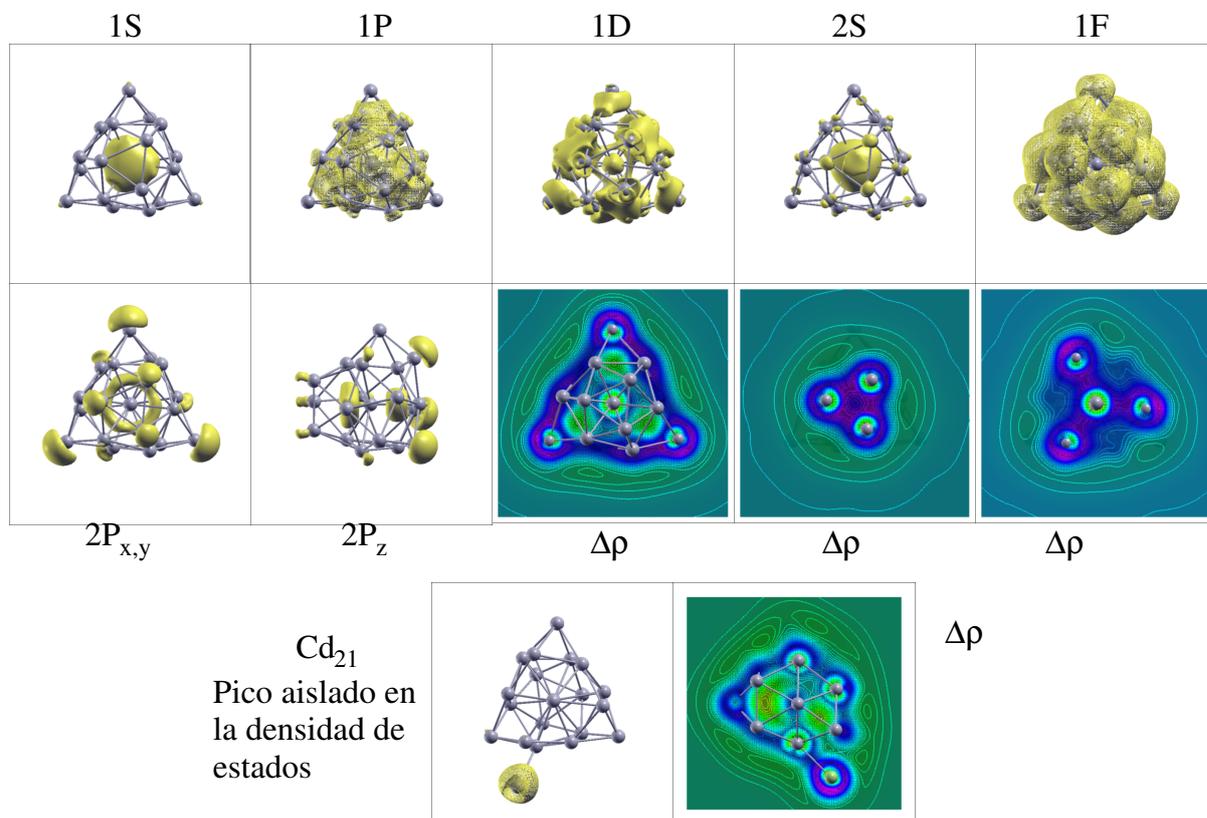


Figura 4.11: Densidades de orbitales moleculares en 3D y en proyección bidimensional para el agregado Cd₂₀. Además se muestra la magnitud $\Delta\rho$. También consideramos el orbital centrado en el ad-átomo de Cd₂₁

Para agregados con más de 20 átomos, los resultados experimentales demuestran que los potenciales de ionización ya siguen en promedio las predicciones de un modelo de esfera conductora, aunque con fluctuaciones alrededor de esa media que son importantes para unos pocos tamaños como $N = 21$, por ejemplo. En definitiva, se puede considerar que el estado metálico está en general bien desarrollado a partir de $N = 18 - 20$ átomos, aunque en algunos agregados concretos de mayor tamaño puede ocurrir que rebroten algunas características aislantes. Esto parece que ocurre con mayor probabilidad justo después de los cierres de capas electrónicas más importantes (en el rango de tamaños aquí considerado, para los tamaños $N = 11$ y 21). Es precisamente en esos tamaños en los que detectamos ad-átomos muy débilmente ligados al resto del agregado, como comprobamos en las figuras 4.1 y 4.2. De alguna manera, el agregado no quiere aceptar a nuevos electrones metálicos deslocalizados después de un cierre de capas, ya que eso destruye la gran estabilidad del superátomo. En esos casos, la opción energéticamente más estable es una interacción más débil entre el ad-átomo y el agregado metálico, como puede observarse en la figura 4.11 con Cd₂₁, y también en agregados como Cd₁₁⁺ o Cd₁₂⁺. De hecho,

agregados como Cd_{21} pueden entenderse como un débil dímero formado entre un átomo y un superátomo metálico, de modo que la parte metálica del dímero retiene su gran estabilidad electrónica. En esos agregados coexisten enlaces metálicos y aislantes dentro de una misma nanopartícula, que está formada por átomos del mismo elemento.

De esta manera, explicamos el resultado obtenido en el análisis de las DOS de la figura 4.8, relativas al Cd_{11} y Cd_{21} . Este resultado tan sorprendente no tenía precedentes hasta el estudio previo realizado sobre agregados de zinc[9]. Los agregados de cadmio aquí estudiados proporcionan el segundo ejemplo de este fascinante fenómeno, genuino de la nanoescala.

Capítulo 5

Conclusiones

A continuación, exponemos los principales resultados obtenidos a lo largo de este TFG, a modo de sumario de las distintas conclusiones que se han venido desarrollando en todo el texto.

A partir de un método de primeros principios, hemos calculado las estructuras de mínima energía de agregados de cadmio. La validez de las formas obtenidas vienen garantizadas en gran parte por emplear un método como el mencionado, donde en esencia resolvemos la ecuación de Schrödinger, sin parámetros adicionales. El uso de un buen funcional de intercambio y correlación, además de considerar el número adecuado de electrones de valencia, nos permite afirmar sin reservas que los resultados obtenidos mejoran los existentes hasta la fecha.

Posteriormente, los indicadores de estabilidad calculados ofrecieron la primera oportunidad de comparar con resultados experimentales. Tal comparativa fue un éxito para los resultados catiónicos y de esta manera logramos reproducir teóricamente, al menos hasta este punto, la realidad contenida en los agregados de cadmio. Hay que recalcar que en el proceso de cálculo previo no se ha introducido ningún tipo de información procedente de la experimentación. De la solidez ofrecida hasta el momento por nuestros resultados, podemos considerar otorgar a los demás indicadores de diferente carga la misma validez. De esta manera, logramos explicar con éxito las abundancias de agregados neutros obtenidas experimentalmente por un grupo de investigación, consolidando nuestros resultados.

El estudio de las estabilidades desde el punto de vista electrónico, se planteó como forma de explicar si la naturaleza de las abundancias obtenidas toma su origen en efectos geométricos o electrónicos, además de proporcionar otra oportunidad para contrastar con resultados experimentales. Vimos también, que el modelo Jellium ofreció el marco de estudio adecuado para probar la estabilidad electrónica de un agregado. Por otro lado, este mismo modelo dejó al descubierto la realidad acerca de la incierta metalicidad de estos agregados. Este hecho propició analizar más a fondo otros indicadores electrónicos para estudiar la transición aislante-metal.

Finalmente, pusimos a prueba la validez del modelo Jellium a fin de comprobar la metalicidad de los agregados, analizando la densidad de estados electrónicos y la forma en el espacio que

adoptan dichos orbitales. Comprobando si los estados cumplen el patrón de llenado Jellium y el grado de deslocalización que ofrecen, podemos analizar para cada agregado hasta qué punto verifican que son metálicos. De este estudio se concluye que se tiene una transición gradual desde los *clústers* más pequeños hasta el entorno de 20 átomos, donde ya se constata una asentada metalicidad. También observamos otros fenómenos como un comportamiento aislante en determinados agregados cuando se esperaba una progresión metálica, siendo un hecho casi sin precedentes en el estudio de agregados metálicos.

En definitiva, este estudio de agregados de cadmio ha sido un completo éxito, no sólo por lograr explicar las propiedades fundamentales de estos agregados con precisión, sino al obtener unos resultados capaces de reproducir la experiencia y mejorar los existentes hasta el momento.

Índice de figuras

3.1.	El Método Basin Hopping.	13
4.1.	Estructura de mínimo global (MG) e isómeros cuasi-degenerados para agregados neutros Cd_N , con $N = 3 - 11$. Además de la diferencia de energía (en meV) entre cada isómero y su MG, se muestra el grupo puntual de simetría de las diferentes estructuras.	22
4.1.	Continuación de la imagen anterior; isómeros neutros Cd_N , con $N = 12 - 21$	24
4.2.	Estructuras de mínima energía e isómeros cuasi-degenerados de agregados Cd_N^+ , con $N = 3 - 10$. Además de la diferencia de energía (en meV) entre cada isómero y su MG, se muestra el grupo puntual de simetría de las diferentes estructuras. Cuando se muestran dos grupos de simetría, como por ejemplo C_{2v} D_{3h} , significa que la estructura posee casi la simetría D_{3h} , pero experimenta una ligera distorsión C_{2v} , inapreciable a simple vista.	26
4.2.	Continuación de la imagen anterior; isómeros Cd_N^+ , con $N = 11 - 21$	28
4.3.	Estructuras de mínima energía e isómeros cuasi-degenerados de agregados Cd_N^- , con $N = 3 - 11$. El resto de la leyenda es igual al de la figura 4.2.	30
4.3.	Continuación de la imagen anterior; isómeros Cd_N^- , con $N = 12 - 21$	32
4.4.	Indicadores de estabilidad para agregados Cd_N^+	39
4.5.	Indicadores de estabilidad para agregados Cd_N	41
4.6.	Indicadores de estabilidad para agregados Cd_N^-	42
4.7.	Indicadores electrónicos para agregados de cadmio neutros con entre 3 y 21 átomos.	46
4.8.	Densidad de estados electrónicos para algunos tamaños representativos de agregados de cadmio neutros. Incluimos también las etiquetas Jellium asociadas con cada pico o conjunto de picos de la DOS. El símbolo “??” se utiliza para aquellos niveles sin asignación clara de etiquetas Jellium.	53
4.9.	Densidades de orbitales moleculares en 3D y en proyección bidimensional para el agregado Cd_4 . Además se muestra la magnitud $\Delta\rho$	58
4.10.	Densidades de orbitales moleculares en 3D y en proyección bidimensional para el agregado Cd_9 . Además se muestra la magnitud $\Delta\rho$	60
4.11.	Densidades de orbitales moleculares en 3D y en proyección bidimensional para el agregado Cd_{20} . Además se muestra la magnitud $\Delta\rho$. También consideramos el orbital centrado en el ad-átomo de Cd_{21}	62

Bibliografía

- [1] GARCÍA, A. Propiedades estructurales, electrónicas y de transporte de nanoestructuras de baja dimensionalidad. *Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica* (2012).
- [2] NÚÑEZ, S. Thermal and structural properties of nanoclusters and nanoalloys. *Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica* (2010).
- [3] JONES, R.O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989).
- [4] HOHENBERG, H.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [5] KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [6] DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRÖDER, E.; LANGRETH, D.C.; LUNDQVIST, B.I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters* **92**, 246401 (2004).
- [7] CLERI, F.; ROSATO, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B* **48**, 22 (1993).
- [8] LÓPEZ, M.J.; JELLINEK, J. On the problem of fitting many-body potentials. I. The minimal maximum error scheme and the paradigm of metal systems. *Journal of Chemical Physics* **110**, 8899 (1999).
- [9] AGUADO, A.; VEGA, A.; LEBON, A.; VON ISSENDORFF, B. Insulating or Metallic: Coexistence of Different Electronic Phases in Zinc Clusters. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 2111 (2015).
- [10] WALES, D.J.; DOYE, J.P.K. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. *Journal of Physical Chemistry A* **101**, 5111 (1997).
- [11] MUÑOZ, M.; VARAS, A.; CÁRDENAS, C.; ROGAN, J.; FUENTEALBA P. Performance of modified Lennard–Jones potential to seed ab initio calculations of small cadmium clusters. *Computational and Theoretical Chemistry* **1021**, 249 (2013).

- [12] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).
- [13] PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [14] HATZ, R.; HÄNNINEN, V.; HALONEN, L. Dispersion Interactions in Small Zinc, Cadmium, and Mercury Clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **118**, 12274 (2014).
- [15] BRACK, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semi-classical approaches. *Reviews of Modern Physics* **65**, 677 (1993).
- [16] DE HEER, W.A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics* **65**, 611 (1993).
- [17] YIN, W.-J.; GU, X.; GONG X.-G. Magic number 32 and 90 of metal clusters: A shell jellium model study. *Solid State Communications* **147**, 323 (2008).
- [18] KOSKINEN, M.; LIPAS, P.O.; MANNINEN, M. Electron-gas clusters: the ultimate jellium model. *Zeitschrift für Physik D* **35**, 285 (1995).
- [19] AGUADO, A.; KOSTKO O. First-principles determination of the structure of Na_N and Na_N^- clusters with up to 80 atoms. *Journal of Chemical Physics* **134**, 164304 (2011).
- [20] AGUADO, A.; LÓPEZ, J.M. Structures and stabilities of Al_n^+ , Al_n and Al_n^- ($n = 13 - 34$) clusters. *Journal of Chemical Physics* **130**, 064704 (2009).
- [21] AGUADO, A. Discovery of Magnetic Superatoms and Assessment of Van der Waals Dispersion Effects in Cs_n Clusters. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 6841 (2012).
- [22] ZHAO, J.; CHEN, X.; WANG, G. Size Dependence of the Ionization Potentials of Cd Clusters. *Europhysics Letters* **28**, 311 (1994).
- [23] YONEZAWA, F.; TANIKAWA, H. Density-functional molecular dynamics study of Cd micro-clusters: stability and non-metal-metal transition. *Journal of Non-Crystalline Solids* **205-207**, 793 (1996).
- [24] FLAD, H.-J.; SCHAUTZ, F.; WANG, Y.; DOLG, M.; SAVIN, A. On the bonding of small group 12 clusters. *European Physical Journal D* **6**, 243 (1999).
- [25] ZHAO, J. Density-functional study of structures and electronic properties of Cd clusters. *Physical Review A* **64**, 043204 (2001).
- [26] KATAKUSE, I.; ICHIHARA, T.; YUJITA, Y.; MATSUO, T.; SAKURAI, T.; MATSUDA, H. Correlation between mass distributions of Zinc, Cadmium clusters and electronic shell structure. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **69**, 109 (1986).

-
- [27] RUPPEL, M.; RADEMANN, K. Probing the Nonmetal to Metal Transition of Divalent Elements: Direct Experimental Observation of Discrete Electronic Shells In Cadmium Clusters. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **184**, 265 (1994).
- [28] DIEDERICH, TH.; DÖPPNER, T.; FENNEL, TH.; TIGGESBÄUMKER, J.; MEIWES-BROER, K.-H. Shell structure of magnesium and other divalent metal clusters. *Physical Review A* **72**, 023203 (2005).