



---

# Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

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

Autor: Ainhoa Faustino Iturbe

Tutor: Andrés Aguado Rodríguez

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>6</b>
<b>2. Modelo teórico</b>	<b>9</b>
2.1. Hamiltoniano y el problema multielectrónico . . . . .	10
2.2. DFT: Teoría del funcional de la densidad . . . . .	11
2.2.1. El método de Kohn-Sham . . . . .	14
2.2.2. Potencial efectivo . . . . .	16
2.2.3. Pseudopotenciales . . . . .	18
2.2.4. El modelo Jellium . . . . .	21
<b>3. Método computacional empleado</b>	<b>25</b>
3.0.1. El código SIESTA . . . . .	26
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>29</b>
4.1. Descripción de las estructuras . . . . .	30
4.1.1. Agregados neutros . . . . .	30
4.1.2. Agregados $\text{Mg}_N^+$ . . . . .	33
4.1.3. Agregados $\text{Mg}_N^{2+}$ . . . . .	36
4.1.4. Agregados $\text{Mg}_N^-$ . . . . .	39
4.1.5. Agregados $\text{Mg}_N^{2-}$ . . . . .	42
4.1.6. Comparación con resultados teóricos previos . . . . .	44
4.2. Reproducción e interpretación de espectros de masas . . . . .	45

4.2.1.	Comparación y análisis de espectros de masas para cationes . . . . .	50
4.2.2.	Comparación y análisis de espectros de masas para agregados neutros . . . . .	53
4.2.3.	Comparación y análisis de espectros de masas para aniones . . . . .	57
4.2.4.	Comparación y análisis de espectros de masas para dicaciones y dianiones . . . . .	60
4.2.5.	Estabilidad y propiedades electrónicas de los agregados	66
4.2.6.	Conclusión del análisis electrónico . . . . .	73
<b>5.</b>	<b>Análisis de la metalicidad</b>	<b>74</b>
5.1.	Análisis de la densidad de estados electrónicos . . . . .	75
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>85</b>
<b>7.</b>	<b>Apéndice</b>	<b>88</b>

## Resumen

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado consiste en obtener las estructuras de mínima energía, estudiar la estabilidad y las propiedades electrónicas de agregados atómicos de Magnesio, para tamaños que van desde los agregados más pequeños, de 3 átomos ( $N = 3$ ) hasta los más grandes, de 21 átomos ( $N = 21$ ). Se estudiarán además no solo los agregados neutros, sino también estructuras cargadas, con una carga  $q$  que tomará los valores  $q = +2, +1, 0, -1, -2$ .

Nuestros resultados completan los resultados teóricos previos realizados hasta la fecha, gracias al hecho de haber logrado estructuras estables para estos agregados, y haber hallado una interpretación física de diversos resultados experimentales. Además, en los casos en los que tenemos bibliografía previa se ha comprobado que nuestros resultados se ajustan muy bien con los trabajos anteriores. Y es que en este trabajo se ha utilizado un método de primeros principios (*ab initio*) basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para resolver el problema electrónico. En esencia, resolviendo las denominadas ecuaciones de Kohn-Sham, obtenemos las estructuras correspondientes al isómero con la energía más estable. Además a partir de las energías calculadas, se consigue reproducir e interpretar las abundancias relativas de los agregados en espectros de masas.

Junto con ello, en la reproducción de resultados experimentales se detallan diversas propiedades electrónicas como el comportamiento metálico llegando a conclusiones que están en buen acuerdo con las medidas experimentales realizadas en trabajos previos.

## Abstract

The objective of this Final Degree Project is to obtain the global minimum energy structures, study the stability and the electronic properties of small Magnesium Clusters, whose sizes evolve from the minimal one, with 3 atoms, to the biggest one, with 21 atoms. In this development we will not just consider neutral structures but also charged ones. The value of this charge will be  $q = +2, +1, 0, -1, -2$ .

Our obtained data complete the previous theoretical results, thanks to the fact that we have identified a more stable structures for some clusters, and have achieved a theoretical interpretation of several experimental results. For that improvement we have used a first principles method based on the Density Functional Theory to solve the electronic problema. In essence, by solving the so-called Kohn-Sham Ecuations, we obtain the global minimum structures wich correspond to the most stable isomer for each size. From the calculated energies, we can reproduce and interpret the relative abundancies of the different clusters determined in mass spectroscopy

Along with the previous things, the final discussion will present the detailed electronic properties such as the evolution of metallic behaviour, achieving conclusions that are in good agreement with experimental measurements performed in previous reserch.

# Capítulo 1

## Introducción

La meta de la nanotecnología es la manipulación de la materia a escala nanométrica, en dimensiones del tamaño de entre 1 a 100 nanómetros. Richard Feynman, el ganador del premio Nobel de Física de 1965, fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia en un discurso titulado “En el fondo hay espacio de sobra”. En él describe la posibilidad de la formación de nanoestructuras a través de la manipulación directa de átomos. Y unas décadas después, la investigación y el desarrollo en esta rama se encuentran en auge por el gran número de posibilidades que ofrece. A esta escala, los efectos de la mecánica cuántica dominan sobre la mecánica clásica. Y en el desarrollo de estas nuevas aplicaciones destaca el estudio y creación de nuevos materiales y dispositivos electrónicos, tanto en la electrónica como en medicina, en biomateriales y en la computación cuántica entre otros. Y es que, actualmente, comprender y desarrollar herramientas a escala nanométrica es fundamental para avanzar en el desarrollo de la ciencia.

En la ciencia de materiales, uno de los sistemas que ha suscitado mayor interés son las nanopartículas compuestas por elementos metálicos. Estos pequeños agregados atómicos empezaron a estudiarse hacia 1970, pero no fue hasta varios años después que en diversos experimentos se percataron de que las nanopartículas poseen propiedades a medio camino entre las de las moléculas más sencillas y las de los materiales extensos del mundo macroscópico. Y es que estos agregados atómicos nanométricos muestran propiedades muy distintas a las del mundo macroscópico. Además, estas propiedades varían de manera drástica y aparentemente errática al añadir o quitar un átomo del agregado, lo que hace complicado predecir su comportamiento. Aunque esto, al mismo tiempo, abre un nuevo mundo en el estudio de compuestos metálicos, un mundo en el que aún falta mucho donde indagar. Y es que aunque

---

las investigaciones en este campo cada vez sean más abundantes, los estudios teóricos centrados en agregados de átomos del grupo II de la tabla periódica son aun relativamente escasos. Además, los primeros estudios teóricos sobre estos sistemas tenían limitaciones debido a la dificultad en los cálculos, dado que las herramientas computacionales de las que disponían eran aun limitadas. Pero gracias al desarrollo de la computación, hoy en día podemos realizar cálculos y simulaciones precisas sin mayor dificultad. Por todo ello, este trabajo se ha enfocado en estudiar las propiedades de agregados de magnesio de entre 3 y 21 átomos. Este elemento es un metal alcalinotérreo del grupo II de la tabla periódica, cuya configuración electrónica es  $[\text{Ne}]3s^2$ .

En el desarrollo del estudio de estos agregados se pretende obtener resultados sobre propiedades fundamentales. Las propiedades, tanto estructurales como electrónicas de los pequeños agregados de magnesio se calcularán mediante métodos de simulación de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por “Density Functional Theory”).

Un objetivo adicional es aportar un punto de vista complementario al fenómeno de la metalización, un tema tratado en estudios previos, y conseguir al mismo tiempo información que pueda ser utilizada en estudios posteriores.

El caso del Magnesio es particularmente instructivo a este respecto, pues su estructura electrónica varía enormemente con el número de átomos interactuantes. Por ejemplo, cuando dos átomos de magnesio interactúan, las débiles fuerzas de Van der Waals dominan el enlace, mientras que conforme aumentamos el número de átomos de magnesio, aparecen enlaces más fuertes entre los distintos átomos y aumenta la deslocalización electrónica. Así van surgiendo gradualmente las propiedades metálicas. La pregunta ahora es de dónde y cómo surgen dichas propiedades metálicas.

A lo largo del texto, comprenderemos cómo a partir de las interacciones fundamentales entre núcleos y electrones se explicarán dichas propiedades. Con esa finalidad veremos en el capítulo 2 un breve desarrollo de la teoría del funcional de la densidad junto a la teoría del modelo Jellium. En el capítulo 3 se verá la técnica computacional empleada para hallar las estructuras más estables de los agregados. En el capítulo 4 se exponen y discuten los resultados. En este capítulo, se describen las estructuras obtenidas y se discuten las estabilidades relativas de agregados de distintos tamaños, comparándolas con las abundancias relativas observadas en espectros de masas de trabajos experimentales previos. Por otra parte, se interpretan las abundancias estu-

diando distintos indicadores de estabilidad y propiedades electrónicas de los diferentes tamaños. Y en un último apartado, se realiza un análisis de la evolución de la metalicidad como función del tamaño del agregado. Finalmente, en el capítulo 5, se recogen las principales conclusiones de este estudio.

## Capítulo 2

# Modelo teórico

En la descripción de sistemas físicos materiales a nivel atómico, se deben de tener en cuenta los fenómenos cuánticos que gobiernan a escala nanométrica. Para lograr este objetivo, en este trabajo emplearemos un estudio de primeros principios o *ab initio*. En estos métodos se resuelve el Hamiltoniano cuántico del sistema llegando a resultados precisos pero que al mismo tiempo requieren un coste computacional elevado. En el siguiente capítulo detallaremos el modelo teórico de la DFT y la teoría necesaria para la resolución y entendimiento del problema.

## 2.1. Hamiltoniano y el problema multielectrónico

El estado cuántico de un sistema de  $N = N_e + N_n$  partículas, con  $N_e$  electrones y  $N_n$  núcleos, queda definido por su función de onda  $\Psi$ , una función de  $3(N_e + N_n)$  coordenadas. En un sistema conservativo, las autofunciones del hamiltoniano son funciones de onda que describen estados estacionarios del sistema. Se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer permite desacoplar la dinámica de las variables nucleares y electrónicas, debido a la gran diferencia de masa (y, por lo tanto, de velocidad) entre las dos especies. Esta aproximación considera a los núcleos atómicos como infinitamente lentos frente al movimiento de los electrones. Por lo tanto, para cada conjunto de coordenadas nucleares, los núcleos crean un potencial externo *estático* en el que se mueven los electrones, lo que permite definir estados estacionarios electrónicos. Las coordenadas nucleares, por su parte, siguen una evolución temporal adiabática en el potencial promedio creado por la distribución de carga de dichos estados estacionarios.

La función de onda  $\Psi = \chi\psi$  queda factorizada en dos partes, la nuclear ( $\chi$ ) y la electrónica ( $\psi$ ). En este trabajo, solamente se va a resolver la parte electrónica para cada configuración nuclear dada, y no necesitaremos en ningún momento considerar la dinámica nuclear. Por lo tanto, nos centraremos en la ecuación de autovalores del denominado hamiltoniano electrónico, en el que se excluye el término de energía cinética nuclear.

El hamiltoniano electrónico del sistema, que de ahora en adelante denotaremos también con el símbolo  $H$ , se desglosa entonces en energía cinética de los electrones  $T$ , energía potencial externa  $V_{\text{ext}}$ , y energía potencial de interacción electrónica  $V_{ee}$ :

$$H\psi = (T + V_{\text{ext}} + V_{ee})\psi = E\psi \quad (2.2)$$

El potencial externo  $V_{\text{ext}}$  incluye siempre la interacción electrostática entre los electrones y los núcleos, aunque podría incluir también el efecto de cam-

pos externos.  $V_{\text{ext}}$  depende por lo tanto de las posiciones nucleares, y tanto el autovalor  $E$  como la función de onda electrónica  $\psi$  dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares. Nótese también que, una vez fijado el número de electrones  $N_e$ , los operadores  $T$  y  $V_{ee}$  son universales, es decir, su forma no depende del sistema concreto que estemos considerando, de modo que es el potencial externo  $V_{\text{ext}}$  el que realmente distingue entre diferentes sistemas.

## 2.2. DFT: Teoría del funcional de la densidad

La idea principal de esta teoría consiste en transformar la ecuación de Schrödinger para los  $N_e$  electrones que componen el sistema en un problema variacional más sencillo, expresado por completo en términos de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  como magnitud fundamental, en vez de la función de onda. El coste computacional será menor, dado que se reduce el número de coordenadas de  $3N_e$  a 3.

### Definiciones

En términos sencillos, un funcional es la extensión natural del concepto matemático función cuando el número de variables es infinito no numerable. Es una extensión del concepto matemático de función, en la que se opera dentro de un dominio de funciones asignando a cada “punto” de ese espacio un valor escalar.

Un funcional depende de todos los valores de una función  $f(x)$  en un rango  $a \leq x \leq b$ , lo que se puede interpretar como un número infinito y no numerable de variables. En el estudio de la DFT aparecen funcionales que dependen de la densidad, siendo el más importante de ellos la energía del sistema electrónico.

### Teoremas de Hohenberg-Kohn

La DFT se apoya en dos teoremas fundamentales, demostrados por Hohenberg y Kohn [2], [4], [1] partiendo de un gas electrónico interactuante sometido a un potencial externo.

**Teorema 1** Existe una correspondencia biunívoca exacta entre la densidad electrónica y el potencial externo  $V_{\text{ext}}$  de un sistema material; la densidad electrónica del estado fundamental determina de forma única el potencial  $V_{\text{ext}}$  salvo por una constante. En consecuencia, tanto el potencial externo como la energía total  $E$  son funcionales de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ .

**Teorema 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.

Esto implica que toda la información contenida en la función de onda  $\psi$  también lo está en la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ .

Los criterios variacionales no son exclusivos de la DFT. De hecho, las funciones de onda también satisfacen un criterio variacional. De acuerdo con dicho principio, resolver la ecuación de Schrödinger (2) es equivalente a minimizar el valor esperado del hamiltoniano, considerado dicho valor esperado como un funcional de la función de onda  $\psi$ :

$$\delta \left\{ \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right\} = 0 \quad (2.3)$$

Siempre y cuando se permitan variaciones completamente arbitrarias de la función de onda  $\psi$ , el principio es exacto. De esta manera puede hallarse la energía del estado fundamental. En casi todas las aplicaciones prácticas, suele imponerse explícitamente la condición de normalización ( $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ ) como ligadura durante el proceso de minimización del funcional. El multiplicador de Lagrange asociado con la ligadura coincide entonces con el autovalor energético, una vez la minimización ha concluido.

La aproximación de Hartree-Fock es quizá el ejemplo más conocido de aplicación del método variacional en sistemas materiales. En esta aproximación, se obliga a que la función de onda multi-electrónica adopte la forma de un determinante de Slater  $\Phi$ , y se minimiza el funcional:

$$\delta \left\{ \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \right\} = 0 \quad (2.4)$$

La aproximación no se efectúa sobre el hamiltoniano (como en los métodos perturbativos) sino sobre la forma matemática de la función de onda. El determinante de Slater es precisamente la función de onda exacta para un sistema de partículas independientes (no interactuantes), de modo que el método HF proporciona la mejor respuesta posible (es decir, la menor energía) que un modelo matemático de partículas independientes puede dar para el problema real de electrones interactuantes. Es por eso que al error de la aproximación Hartree-Fock se le llama energía de correlación.

Volviendo ahora a la DFT, para poder aplicar el principio variacional en términos de la densidad, primero necesitaríamos conocer la expresión explícita del funcional  $E[n]$ . Lamentablemente, la DFT sólo demuestra que dicho funcional existe, pero no da su forma explícita ni receta alguna para calcularlo. Al menos, algunos términos importantes del hamiltoniano sí pueden escribirse como funcionales explícitos de la densidad. Por ejemplo, la energía potencial de interacción entre electrones y núcleos:

$$V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

donde  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  es el potencial electrostático creado por los núcleos. Del mismo modo, la energía potencial de interacción entre electrones puede escribirse como:

$$V_{ee}[n(\mathbf{r})] = V_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}^0[n(\mathbf{r})], \quad (2.6)$$

donde

$$V_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.7)$$

es la energía de Hartree que expresa la repulsión coulombiana asociada con una distribución clásica de carga de densidad  $n(\mathbf{r})$ .  $E_{xc}^0[n]$  es el denominado funcional de intercambio y correlación, una corrección al término de Hartree debida a efectos cuánticos de intercambio (principio de exclusión de Pauli) y a efectos de correlación en el movimiento de los electrones. En resumen, existen expresiones explícitas para los funcionales  $V_{\text{ext}}[n]$  y  $V_H[n]$ , pero no para los funcionales  $T[n]$  y  $E_{xc}^0[n]$ .

Para solventar al menos a nivel formal el problema del desconocimiento de esos dos funcionales, podemos proceder a efectuar la optimización del

funcional  $E[n]$  en dos pasos. En un primer paso, consideramos el subespacio de funciones de onda,  $\psi_n$ , que producen una densidad especificada  $n(\mathbf{r})$ , y minimizamos el valor esperado del hamiltoniano sobre esas funciones de onda:

$$\text{mín} \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle = \text{mín} \langle \psi_n | T + V_{ee} + V_{ext} | \psi_n \rangle \quad (2.8)$$

A la función de onda que produce un mínimo,  $\psi_n^{\text{mín}}$ , la podemos considerar un funcional implícito de la densidad. Lo mismo puede aplicarse ahora al funcional universal:

$$F[n] = \langle \psi_n^{\text{mín}} | T + V_{ee} | \psi_n^{\text{mín}} \rangle = T[n] + V_{ee}[n] \quad (2.9)$$

que queda así definido de manera implícita. Si ahora se minimiza con respecto de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  el funcional total resultante:

$$E = \text{mín}_n \left\{ F[n] + \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.10)$$

tenemos el problema formalmente resuelto. Por supuesto, para obtener un método práctico se deben encontrar aproximaciones explícitas para  $T[n]$  y  $V_{ee}[n]$ .

Como hemos dicho antes, el funcional  $V_{ee}[n]$  contiene al funcional de Hartree que es conocido. La diferencia entre  $V_{ee}[n]$  y la aproximación de Hartree se introduce en el término de intercambio y correlación  $E_{xc}^0[n]$ , que es el que desconocemos. Afortunadamente, la energía de intercambio y correlación suele ser del orden de un 1 % de la energía total. Sin embargo,  $T[n]$  es del mismo orden de magnitud que la energía total de acuerdo con el teorema del virial. Por lo tanto, urge encontrar una buena aproximación para evaluar la energía cinética electrónica con precisión.

### 2.2.1. El método de Kohn-Sham

Kohn y Sham desarrollaron un método[5] para solventar este problema. El funcional de energía cinética lo separan en dos partes:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n]. \quad (2.11)$$

$T_s[n]$  es la energía cinética que tendría el sistema si la densidad  $n(\mathbf{r})$  fuera idéntica a la del sistema real pero los electrones fueran independientes.

Mientras que  $T_c[n]$  contiene la contribución de los efectos de correlación a la energía cinética.

La ventaja de esta separación es doble: por un lado, el término  $T_c[n]$  es muy pequeño, del orden de un 1 % comparado con la energía cinética total, y dado su significado físico puede incluirse como parte de un redefinido funcional de intercambio y correlación; por otro lado, el término dominante  $T_s[n]$  puede calcularse de forma exacta introduciendo los orbitales mono-electrónicos  $\varphi_i$  correspondientes al sistema no interactuante. Estos orbitales verifican las ecuaciones de Kohn y Sham (escritas en unidades atómicas):

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{eff}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

Las ecuaciones de Kohn y Sham son formalmente idénticas a las de Hartree-Fock, es decir, adoptan la forma matemática de partículas independientes que sienten un potencial efectivo común. Pero como veremos en la sección siguiente, una ventaja clave del método Kohn-Sham es que en principio estas ecuaciones son *exactas*, es decir, el potencial efectivo incluye también los efectos de correlación. Una vez resueltas las ecuaciones, los orbitales ocupados reproducen la densidad electrónica del sistema interactuante:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.13)$$

Es justo admitir que el método Kohn-Sham no proporciona una expresión *explícita* para el funcional  $T_s[n]$ , pero es actualmente el único método DFT que ofrece un resultado exacto para la energía cinética  $T_s$ , al precio de reintroducir orbitales en la teoría.

Al igual que en el método Hartree-Fock, el potencial efectivo Kohn-Sham depende de los orbitales, así que las  $N_e$  ecuaciones Kohn-Sham se resuelven de manera autoconsistente. Se parte de una propuesta inicial de densidad electrónica  $n$  con la que se calcula  $v_{eff}$ , este potencial se usa para resolver las ecuaciones y obtener las funciones de onda  $\varphi_i(\mathbf{r})$  que definen una nueva densidad electrónica. Este proceso se itera hasta que la variación de la densidad en dos iteraciones consecutivas sea menor que un cierto valor de tolerancia.

En resumen, Kohn y Sham desarrollaron un método mediante el cual fueron capaces de obtener la energía cinética  $T_s$  de manera exacta.

### 2.2.2. Potencial efectivo

Al desligar la correlación del funcional de energía cinética, el problema variacional de minimización de la energía se puede replantear como la búsqueda del estado fundamental de un sistema de partículas no interactuantes sometidas al siguiente potencial efectivo:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

donde  $v_H(\mathbf{r})$  es el potencial de Hartree:

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta V_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.15)$$

y  $v_{xc}(\mathbf{r})$  es el potencial de intercambio-correlación que se define como:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta(E_{xc}^0[n] + T_c[n])}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.16)$$

Nótese que la energía de intercambio y correlación se ha redefinido como la suma

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + E_{xc}^0[n] \quad (2.17)$$

Este término no es conocido y por lo tanto se utilizarán aproximaciones para su cálculo. Puede desglosarse de manera natural en energía de intercambio y energía de correlación:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n], \quad (2.18)$$

funcionales que pueden modelarse por separado. La parte de intercambio es de naturaleza puramente cuántica, debido a los efectos de indistinguibilidad que exigen una función de onda antisimétrica para fermiones, y en el método de Hartree-Fock se trata de manera exacta en el hamiltoniano. Los efectos de correlación entre los movimientos de partículas cargadas existirían también en el mundo clásico, y de hecho la DFT puede aplicarse también al tratamiento de fluidos clásicos.

La aproximación más sencilla es la aproximación de densidad local (LDA por “local density approximation”), que considera un gas homogéneo de electrones con densidad constante  $n$  como referencia para calcular la energía de intercambio y correlación de un sistema real (como un átomo, molécula o sólido) con densidad no homogénea  $n(\mathbf{r})$ . El gas homogéneo es un sistema relativamente sencillo para el que pueden obtenerse resultados cuantitativamente precisos. La LDA asume que la contribución de cada región local del sistema real (con densidad  $n(\mathbf{r})$ ) a  $E_{xc}$  es la misma que la que habría en un sistema homogéneo de esa densidad. Expresado matemáticamente:

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.19)$$

donde  $e_{xc}[n(\mathbf{r})]$  es la energía de intercambio y correlación por partícula, o la densidad de energía de intercambio-correlación, en un gas homogéneo de densidad  $n = n(\mathbf{r})$ . Esta expresión es exacta cuando la densidad es constante, y razonable cuando la densidad es cuasi-homogénea, es decir, si varía lentamente en el espacio. Obviamente no tiene por qué ser muy precisa en sistemas finitos como átomos o moléculas, sobre todo en las zonas de superficie donde la densidad decae exponencialmente rápido.

La LSDA (“Local Spin Density Approximation”) es una aproximación del mismo tipo cuando se concede al sistema la libertad adicional de polarización de espín:

$$E_{xc}^{\text{LSDA}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] \quad (2.20)$$

En los casos donde la densidad varía de forma abrupta las aproximaciones anteriores dejan de ser adecuadas para la resolución de los problemas. Una aproximación mejorada es la GGA (“Generalized Gradient Approximation”), donde el funcional de intercambio y correlación se expresa como:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\vec{r}) e_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.21)$$

La energía  $e_{xc}$  depende ahora no sólo de la densidad, sino también del gradiente de la densidad en cada punto ( $\nabla n(\vec{r})$ ). Deja de ser una aproximación local y es más precisa para densidades inhomogéneas, como las que encontramos en moléculas. La extensión a sistemas con polarización de espín es igual

de directa que con la LDA y es la que se utilizará en los cálculos realizados en este trabajo.

### 2.2.3. Pseudopotenciales

En la descripción general de la DFT y de las ecuaciones de Kohn-Sham que hemos expuesto en las anteriores secciones, hemos llamado  $n(\mathbf{r})$  a la densidad electrónica total, es decir, a la producida por *todos* los electrones del sistema. En ese escenario, el potencial externo  $V_{\text{ext}}$  es el producido exclusivamente por los núcleos, y hay al menos tantas ecuaciones de Kohn-Sham como electrones. Este tipo de cálculos se denomina AE (“all-electron”) y pueden ser muy costosos para moléculas grandes. Sin embargo, se sabe que algunos de los electrones no participan activamente en la formación de enlaces, en particular si ocupan orbitales atómicos muy profundos que apenas solapan con los de átomos vecinos a las distancias interatómicas de interés en la molécula. Dichos orbitales serán prácticamente iguales antes y después de la formación de la molécula, es decir, los mismos en el átomo aislado y en la molécula. Tiene entonces sentido no incluir dichos electrones en la optimización variacional, y considerarlos parte del potencial externo  $V_{\text{ext}}$  (estático).

En este nuevo escenario,  $n(\mathbf{r})$  será la densidad electrónica generada por los electrones *activos*, que responde al nuevo potencial externo, suma del nuclear más el de los electrones *inactivos*. El nuevo cálculo es mucho menos costoso y tiene casi la misma precisión. El concepto de *pseudopotencial*, que describimos brevemente a continuación, es la clave para conseguir un coste computacional aceptable y poder así abordar el estudio de moléculas complicadas.

La estructura electrónica de un átomo se puede desglosar en dos partes: los electrones más internos (o de core), y los más externos o de valencia. El core está formado por las capas completas de electrones fuertemente ligados al núcleo, mientras que el resto de electrones (muchos de ellos típicamente en capa abierta y más débilmente ligados) conforma la capa de valencia. Son necesarias energías muy altas para excitar los electrones de core, y por ello se mantendrán inertes en casi todas las situaciones de interés en química. Además, excepto para los átomos más ligeros de la tabla periódica, hay más electrones en el core que en la capa de valencia, por lo que representan una carga computacional importante. Conviene por lo tanto describir sólo a los electrones de valencia explícitamente, ya que son los únicos involucrados en la formación de enlaces.

Por otra parte, un electrón de valencia puede penetrar en la zona core, y en general la estructura nodal de la función de onda de valencia en esa zona core es muy complicada. En efecto, dado que los orbitales de valencia deben ser ortogonales a los orbitales core, se tienen que anular varias veces en esta región. En los cálculos, dicha oscilación obligaría a efectuar una discretización muy fina del espacio provocando que los cálculos sean más costosos de lo necesario. A fin de cuentas, lo interesante para la formación del enlace químico son las modificaciones de la densidad de valencia *en la zona de valencia*. El comportamiento detallado de esa densidad en la zona ocupada por los cores atómicos tampoco es muy interesante.

El código SIESTA (descrito en la siguiente sección) utiliza pseudopotenciales para representar la interacción electrón-ión. En términos sencillos, un pseudopotencial es un potencial efectivo que describe con precisión el potencial creado conjuntamente por el núcleo y los electrones internos de un átomo sobre los electrones de valencia, simplificando al mismo tiempo (“pseudizando”) la expresión de la densidad de valencia en la zona core. De este modo, el pseudopotencial soluciona los dos problemas explicados en los dos párrafos anteriores. A la función de onda y densidad que resultan de un cálculo auto-consistente con pseudopotenciales se las denomina, respectivamente, pseudofunción de onda y pseudodensidad.

Yendo más al detalle, el pseudopotencial se genera realizando cálculos en un sistema de referencia que, en nuestro caso, es un átomo aislado, e imponiendo un conjunto de condiciones físicamente deseables. La zona de core se define por el usuario especificando un radio de corte  $r_c$ . Más allá de ese radio, se exige que las pseudofunciones radiales (para cada momento angular orbital  $l$ ) generadas a partir del pseudopotencial (PP) sean idénticas a las exactas (AE: all electron):

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \forall r > r_c \quad (2.22)$$

Como segunda condición obviamente deseable, se impone que los autovalores de valencia obtenidos al resolver las ecuaciones de Schrödinger PP y AE sean también iguales:

$$\epsilon_l^{AE} = \epsilon_l^{PP} \quad (2.23)$$

Nuestros pseudopotenciales satisfacen una condición adicional: la de conservación de la norma. Es decir, la carga contenida dentro de la zona core debe ser la misma para la pseudofunción y la función de onda exacta:

$$\int_0^{r_c} dr |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_c} dr |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 \quad (2.24)$$

Los pseudopotenciales que cumplen esta última condición se denominan de norma conservada. La condición asegura que el apantallamiento de la carga nuclear por los electrones core es la correcta, por ejemplo.

La primera condición fija la forma de la pseudofunción de onda para  $r > r_c$ , y la tercera impone ciertas restricciones sobre la función de onda en la zona core. Pero obviamente existen muchas funciones que satisfacen la ecuación 2.24, y por lo tanto dentro del core ( $r < r_c$ ) el usuario tiene su segundo grado de libertad.

Normalmente, la forma de la pseudofunción de onda en la zona  $r < r_c$  se escoge como una función suave, sin nodos, que empalme de manera continua y con derivadas continuas en el punto  $r = r_c$  con la solución externa. Cuanto más suave pueda escogerse esta función, más fácil será representarla en una red discreta de puntos, es decir, no tendrá componentes espaciales de Fourier demasiado altas, lo que es muy conveniente desde el punto de vista computacional.

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger la forma escogida para la pseudofunción de onda y el autovalor exacto (para así satisfacer la segunda condición), la ecuación puede invertirse para despejar el potencial efectivo que genera esa pseudofunción de onda para ese autovalor concreto. Y ese es, por definición, el pseudopotencial. Para utilizarlo en cálculos de moléculas o sólidos, sólo queda restar la contribución de los electrones de valencia al pseudopotencial, un proceso que se conoce como apantallamiento del pseudopotencial. De ese modo, el pseudopotencial apantallado describirá sólo el efecto de los electrones de core, ya que el efecto de los electrones de valencia es lo que deseamos calcular de modo auto-consistente en el cálculo molecular.

Al haber pseudizado la función de onda imponiendo suavidad, el pseudopotencial también es normalmente una función suave, sin componentes de Fourier demasiado altas.

El apantallamiento del pseudopotencial puede producir problemas asociados con el carácter no lineal del potencial de intercambio y correlación. En concreto, si escribimos la densidad total del átomo como  $n = n_c + n_v$ , con  $n_c$  la densidad del core y  $n_v$  la de la valencia, se tiene que  $E_{XC}[n_c + n_v] \neq E_{XC}(n_c) + E_{XC}(n_v)$ , con lo cual no es sencillo simplemente “restar la contribución de los electrones de valencia”. En casos como el magnesio que aquí nos ocupa el error no es pequeño debido a que el orbital de valencia  $3s$  es muy penetrante y solapa mucho con la densidad de core. En estos casos deben aplicarse las denominadas correcciones de core no lineales. Esencialmente, en estos métodos se genera también una versión pseudizada de la densidad core  $n_c$ . Esta densidad está “congelada”, es decir, no forma parte activa de la optimización variacional, pero se incluye en el cálculo autoconsistente de  $E_{XC}$  para evitar el error que acabamos de mencionar.

Si tomamos radios de corte  $r_c$  menores, los resultados serán más precisos pero los cálculos serán más costosos porque el pseudopotencial será menos suave. Por lo que se busca un radio adecuado que combine la suavidad con una precisión adecuada.

#### 2.2.4. El modelo Jellium

El modelo Jellium ofrece una descripción simplificada de propiedades típicamente metálicas. Aunque se utilizó inicialmente en fases extensas, su aplicación a sistemas finitos con electrones deslocalizados se demostró capaz de racionalizar muchas de las propiedades observadas en agregados de elementos metálicos [6] [7]. En estas aplicaciones, el modelo jellium se utiliza junto con la teoría del funcional de la densidad (DFT) para describir el sistema electrónico. Como parte de este trabajo, pretendemos analizar en qué medida nuestros resultados precisos *ab initio* se ajustan a las predicciones de un modelo tan sencillo. Cuanto mejor lo hagan, más válidas deben ser las hipótesis del modelo jellium, por lo que la comparación permite sacar conclusiones sobre el grado de metalicidad de los agregados de magnesio estudiados.

En el modelo Jellium se asume que los electrones de valencia se encuentran deslocalizados por todo el sistema y que los detalles de la estructura atómica no son importantes. Los iones de carga positiva meramente juegan el papel de confinar los electrones. Llevando al límite esta imagen, se asume que los electrones se mueven cuasi-libremente en un fondo de distribución de carga positiva. Es decir, se simplifica el problema ignorando por completo la

estructura iónica, reemplazando la distribución real de carga de los iones por un fondo constante en un volumen finito (esférico o deformable).

Para obtener el hamiltoniano jellium, se sustituye el potencial externo real  $V_{ext}[n]$  producido por los iones sobre los electrones de valencia por un potencial aproximado suave que confina a los electrones en un volumen finito  $V_J[n]$ . El funcional de energía es:

$$E[n] = T_s[n] + V_J[n] + V_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.25)$$

donde  $T_s[n]$  es la energía cinética, el potencial externo lo hemos sustituido por el potencial del modelo Jellium  $V_J[n]$ ,  $V_H[n]$  es el potencial de Hartree y  $E_{xc}[n]$  es la energía de intercambio y correlación. La única propiedad atómica que permanece en el modelo como parámetro externo es la densidad de los iones, que determina el volumen del sistema y por lo tanto la densidad electrónica promedio.

Este sencillo modelo se aproximará a la realidad si y sólo si los pseudopotenciales son funciones tales que la suma de todos ellos produzca una función suave, y si los electrones de valencia están verdaderamente deslocalizados. En metales macroscópicos, esto ocurre para muchos metales *sp*, en concreto para los alcalinos y alcalinotérreos. De hecho, dichos sistemas se describen muy bien por el modelo de electrones cuasilibres, en el que la estructura iónica es una pequeña perturbación añadida al hamiltoniano jellium. El modelo no es válido, sin embargo, en metales de transición con electrones *d* mucho más localizados espacialmente.

Hay varios tipos de modelos jellium. El más sencillo es el modelo Jellium esférico, que utiliza un potencial externo con simetría esférica exacta. Este modelo ha conducido a acuñar el término “superátomo” para referirse a aquellos sistemas que se ajustan bien a sus predicciones. En efecto, los átomos también son esféricos, con lo que los orbitales moleculares de un superátomo se pueden clasificar de acuerdo con el buen número cuántico  $l$ .

Este modelo ha sido muy satisfactorio para explicar experimentos de agregados de metales simples [6], [7]. Por ejemplo, la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham para este modelo predice la aparición de capas electrónicas similares a las conocidas en átomos. Cuando una capa se completa y existe un gap grande entre la última capa completa y la siguiente desocupada, el sistema muestra gran estabilidad. Esto ocurre para un número de electrones

$N_e = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58 \dots$ , que se corresponden exactamente con los agregados más abundantes (y por lo tanto más estables) hallados en espectros de masas. A estos números se les llama “números mágicos”.

La notación standard utilizada para los orbitales moleculares del modelo jellium esférico es muy similar a la de los orbitales atómicos, con las salvedades de que: (1) se utilizan letras mayúsculas en vez de minúsculas; (2) al primer orbital que aparece para un cierto valor de  $l$  (sin nodos en su parte radial) se le asigna siempre el ordinal “1”. Como ejemplo, la configuración electrónica del agregado mágico  $\text{Mg}_{29}$ , con 58 electrones, sería:  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18}$ . Otra diferencia con los átomos reales es que un superátomo tiene su carga positiva distribuida sobre todo el volumen del agregado, con lo que se parece más al átomo del modelo de Thomson que al del modelo de Rutherford. El concepto de superátomo permite añadir una tercera dimensión (el tamaño) a la tabla periódica. Por ejemplo, los superátomos cuya estructura electrónica contenga un único electrón por encima de un cierre de capas, tendrá propiedades similares a un átomo alcalino (como un potencial de ionización bajo), y se le denomina “superalcalino”. Estos conceptos han tenido gran impacto en la química moderna.

Si se modifica el modelo Jellium esférico se mejoran mucho los resultados para agregados de capa abierta. El primer modelo en esta dirección fue el modelo jellium elipsoidal, en el que se permiten distorsiones prolate u oblate en vez de forzar una forma esférica. Por ejemplo, para un agregado con configuración  $1S^2 1P^2$ , si suponemos que sólo el orbital  $P_z$  está ocupado, la forma de la densidad de fondo positiva (es decir, la forma del agregado) será alargada en la dirección del eje  $z$  (prolate) para que la densidad nuclear positiva solape lo más posible con la densidad electrónica negativa. El orbital  $1P_z$  será más estable que los orbitales  $1P_x, 1P_y$ , un efecto que a veces se denomina de “campo cristalino”, ya que es de naturaleza similar al observado en impurezas en cristales. La distorsión hacia una forma no esférica está garantizada por el teorema Jahn-Teller (cualquier molécula no lineal con un estado electrónico degenerado sufrirá una distorsión que elimine la degeneración, porque la distorsión baja la energía del sistema).

El modelo Jellium definitivo (en inglés, “ultimate jellium model”)[8] lleva esta idea hasta su límite más extremo al permitir que la forma del fondo Jellium se relaje sin restricciones. Puede demostrarse que en este límite la densidad jellium iguala exactamente en cada punto del espacio a la densidad

electrónica. En este modelo, los iones son “exclavos” de los electrones, es decir, el esqueleto nuclear adopta la forma óptima deseada por la distribución de carga electrónica.

Como demostraremos en este trabajo, el modelo jellium es muy útil para racionalizar tendencias en agregados metálicos, que a veces son difíciles de identificar en cálculos *ab initio* debido al elevado grado de detalle incluido en ellos.

Además, también se puede aplicar a agregados de miles de átomos, donde una descripción exhaustiva de la estructura atómica puede llegar a ser demasiado costosa por razones prácticas.

## Capítulo 3

# Método computacional empleado

El propósito de este estudio es obtener las estructuras de mínima energía de agregados de Magnesio con entre 3-21 átomos y cargas +2,+1,0,-1 y -2. Estas estructuras corresponden a las de equilibrio estable en el límite de baja temperatura. El estudio de los agregados cargados se justifica con el fin de comparar los resultados teóricos con espectros de masas experimentales; como se verá más adelante, en los experimentos es necesario utilizar agregados cargados para poder seleccionarlos según su tamaño.

En el método empleado, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, se considera que los núcleos se mueven sobre la superficie de energía potencial que se obtiene a partir de resolver el problema electrónico. Esta superficie describe el efecto promedio de la nube de carga electrónica sobre los núcleos y tiene  $(3N - 6)$  dimensiones, una por cada grado de libertad vibracional del agregado. En términos sencillos, la superficie se asemeja al paisaje de energía que ve un agregado y la meta es encontrar el mínimo absoluto sobre la superficie, correspondiente al de mínima energía.

### 3.0.1. El código SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) es un método de implementación de software para efectuar cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular *ab initio* en moléculas y sólidos. El programa está escrito en Fortran 95 y se pueden ejecutar los cálculos en serie y en paralelo.

El término *ab initio* significa “de primeros principios”, y se utiliza para referirse a métodos que no utilizan información empírica y basados en la resolución de una única ecuación fundamental. En nuestro caso esta ecuación fundamental se trata de la ecuación de Schrödinger.

Este programa resuelve numéricamente las ecuaciones de Kohn-Sham, expresándolas en una base formada por orbitales atómicos localizados y usando pseudopotenciales para representar la interacción electrón-ion. Ofrece varias opciones para el funcional de intercambio y correlación, como la aproximación de densidad local (LDA-LSD) y la aproximación de gradientes generalizados (GGA). También se podrían utilizar funcionales de intercambio y correlación no locales, que son capaces de describir las interacciones de van der Waals. En el caso de los agregados de magnesio estudiados en este trabajo se aplica la aproximación GGA.

El programa incluye también un código auxiliar para que el usuario pueda generar pseudopotenciales y testar su precisión. En nuestro trabajo usaremos los pseudopotenciales de Troullier-Martins [10], que son del tipo “conservadores de la norma”, con correcciones no lineales de core, como se explicó en el capítulo anterior.

Como ejemplo, en el agregado  $Mg_{20}$  tenemos 12 electrones por átomo y 20 átomos, por lo que tendríamos 240 ecuaciones de K-S por resolver. Pero si congelamos los electrones del core ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) y sólo los electrones de valencia ( $3s^2$ ) quedan activos, en los cálculos solamente quedan 2 electrones por átomo y el cálculo se reduce de resolver 240 ecuaciones a 40 ecuaciones.

El código SIESTA admite en principio cualquier función de soporte finito (función que se hace estrictamente cero más allá de una cierta distancia de corte definida por el usuario) como función base. Dichas funciones pueden además centrarse en cualquier punto del sistema (es decir, no necesariamente alrededor de los núcleos), pero en nuestro trabajo siempre estarán centradas alrededor de las posiciones nucleares. Llamaremos a estas funciones base

---

“orbitales atómicos” a partir de ahora.

La principal ventaja de utilizar orbitales atómicos como base (frente a otros códigos que utilizan ondas planas) es su eficacia, pues hace que sea necesario un menor número de orbitales por electrón para obtener resultados precisos. Su mayor desventaja es la ausencia de un procedimiento de convergencia sistemático. Es decir, aunque no existe limitación intrínseca en la precisión del método LCAO (“linear combination of atomic orbitals”), uno necesita ser mucho más cuidadoso optimizando el conjunto base que cuando se trabaja con ondas planas.

En el conjunto base adoptado en este trabajo existen dos tipos de flexibilidad para mejorar la base, radial y angular. Las funciones base tienen la forma:

$$\varphi(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, l). \quad (3.1)$$

La parte angular  $Y_l^m(\theta, l)$  se corresponde con los armónicos esféricos, definidos por los números cuánticos  $l$  y  $m$ , y tabulados en el programa hasta valores de  $l = 4$ . La parte angular permite proporcionar flexibilidad angular al cálculo variacional, incluyendo por ejemplo orbitales de polarización (orbitales con un valor de  $l$  mayor que el del último orbital de valencia ocupado en el átomo). En el caso del magnesio, con configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ , los orbitales de valencia ( $3s$ ) son esféricamente simétricos. Es necesario incluir orbitales  $3p$  en el conjunto base para poder representar los efectos de polarización inducidos por el entorno molecular. Además es bien sabido que el magnesio es un metal  $sp$  en su fase sólida metálica, siendo la hibridación  $sp$  la clave para explicar su metalicidad. La inclusión de funciones  $3p$  en la base es por lo tanto esencial.

La parte radial  $R(r)$  se genera realizando cálculos de un átomo confinado en una caja impenetrable (barrera de potencial infinita). De ese modo se asegura una función de soporte finito, pues la solución será estrictamente nula en el límite de la caja. Aumentando el número de funciones base centradas alrededor de cada átomo podemos proporcionar flexibilidad radial al cálculo variacional. Funciones con radio de corte menor describen zonas más internas de la densidad electrónica, mientras que las de mayor radio de corte describen, por ejemplo, la zona asintótica de la función de onda.

En la utilización práctica de este programa, se emplean dos ficheros para introducir los datos relevantes acerca del agregado de magnesio bajo estudio.

Dichos ficheros deben necesariamente estar en el directorio donde se va a efectuar el cálculo.

1. El fichero con extensión **psf** (las letras se corresponden con “pseudopotential formatted”) contiene la descripción del pseudopotencial elegido por el usuario. Este fichero se genera con el programa auxiliar de generación de pseudopotenciales mencionado anteriormente.
2. El fichero con extensión **fdf** (por “flexible data format”) contiene todos los demás detalles del cálculo concreto que se va a realizar. Existe un manual extenso que explica en detalle las muchas posibilidades que ofrece el código SIESTA, pero aquí nos limitaremos a exponer lo esencial. En este fichero debe definirse el sistema, especificando el número de átomos de la molécula, las coordenadas atómicas iniciales, y el elemento químico concreto (en este caso, magnesio). Además es donde se describe el conjunto base a utilizar, el funcional de intercambio y correlación escogido, si se permite o no polarización de espín, y otros detalles del cálculo electrónico. Por último, se decide qué tipo de cálculo se va a realizar sobre las coordenadas atómicas. En nuestro caso, se realizan optimizaciones estructurales, por medio del método de gradientes conjugados [9], para determinar un mínimo local sobre la superficie de energía potencial partiendo de una configuración atómica inicial.

Para una comprensión más profunda, en el apéndice se adjunta como ejemplo uno de los ficheros con extensión **fdf** que se ha empleado. En él se pueden observar las especificaciones más técnicas referentes a la computación empleada. La información más destacable que se puede obtener es la especificación de la base, determinada con los números cuánticos  $n = 3$  y  $l = 0, 1, 2$ . Además, en cada caso que se vaya a estudiar se especifica la polarización, junto con la carga (NetCharge), que en nuestro caso correspondería a  $q = +2, +1, 0, -1, -2$ . Todas estas condiciones nos proporcionan un gran control y alcance en la precisión que se desea en este estudio. Este modelo de fichero se ha utilizado en estudios previos de agregados similares con gran éxito en la predicción de los resultados. Esto hace que tengamos la seguridad de estar empleando un fichero de entrada correcto, que nos proporcionará la fiabilidad y precisión que buscamos.

## Capítulo 4

# Resultados y discusión

En este capítulo vamos a estudiar por una parte, la estructura geométrica de los agregados neutros, aniones, cationes, dianiones y dicaciones de magnesio, y por otra parte, los indicadores de estabilidad y las propiedades electrónicas de los agregados. En lo que se refiere a la estructura geométrica, se va a representar, para cada tipo de agregado, tanto las estructuras de mínima energía como las de energías muy cercanas, estudiando sus simetrías y sus características principales. Además, también se realizará un análisis de la metalicidad, representando la densidad de estados y comparándola con las predicciones del modelo Jellium explicado anteriormente. Con este conjunto de resultados se pretende obtener conclusiones sobre la estructura, comportamiento y propiedades de los agregados de magnesio a pequeña escala.

A continuación Se presentan las estructuras de mínima energía obtenidas para los distintos agregados de magnesio, además de los isómeros energía muy cercana a la del mínimo global (MG).

## 4.1. Descripción de las estructuras

### 4.1.1. Agregados neutros

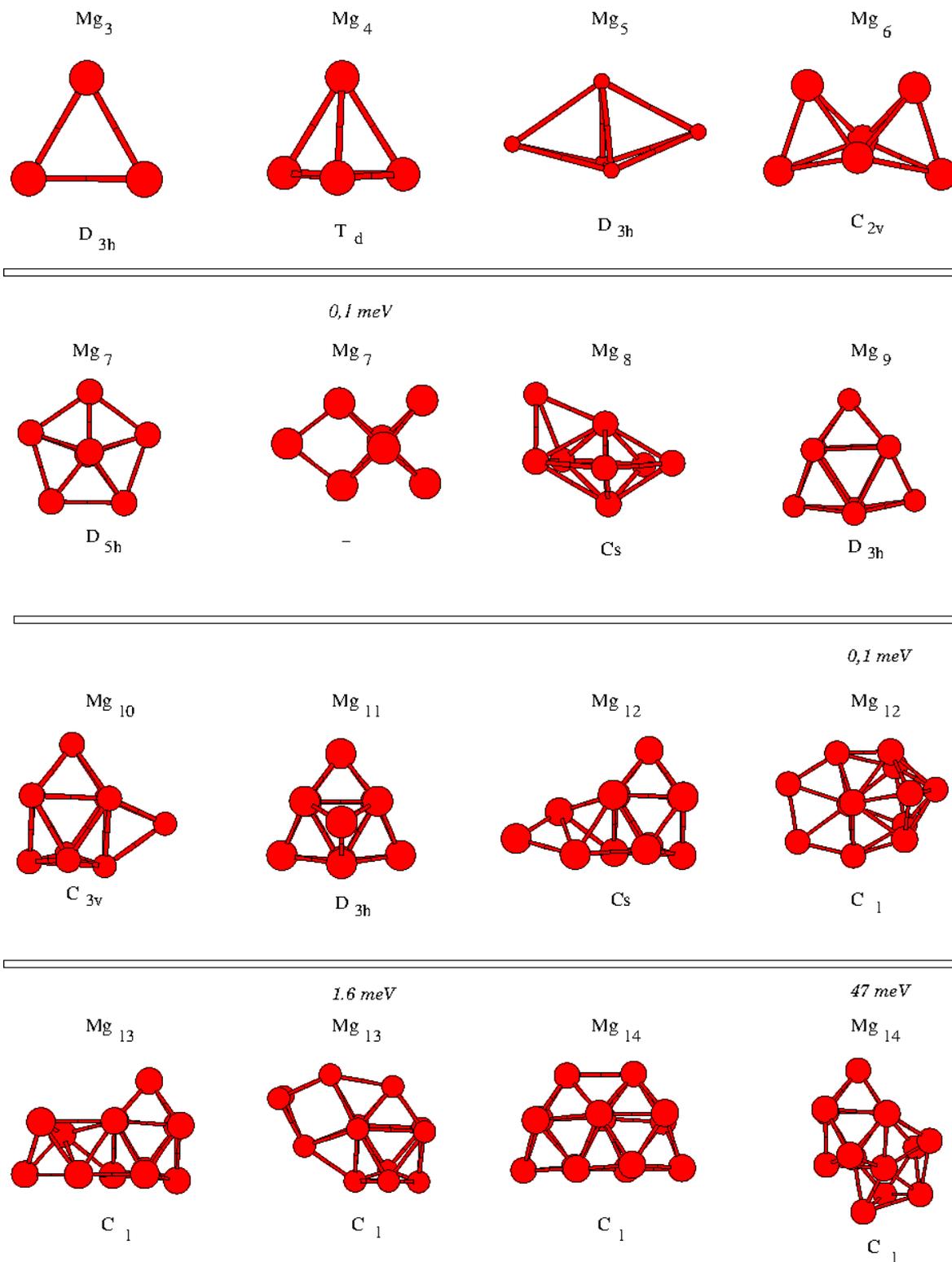


Figura 4.1: Geometrías de mínima energía de agregados neutros  $Mg_N$ .

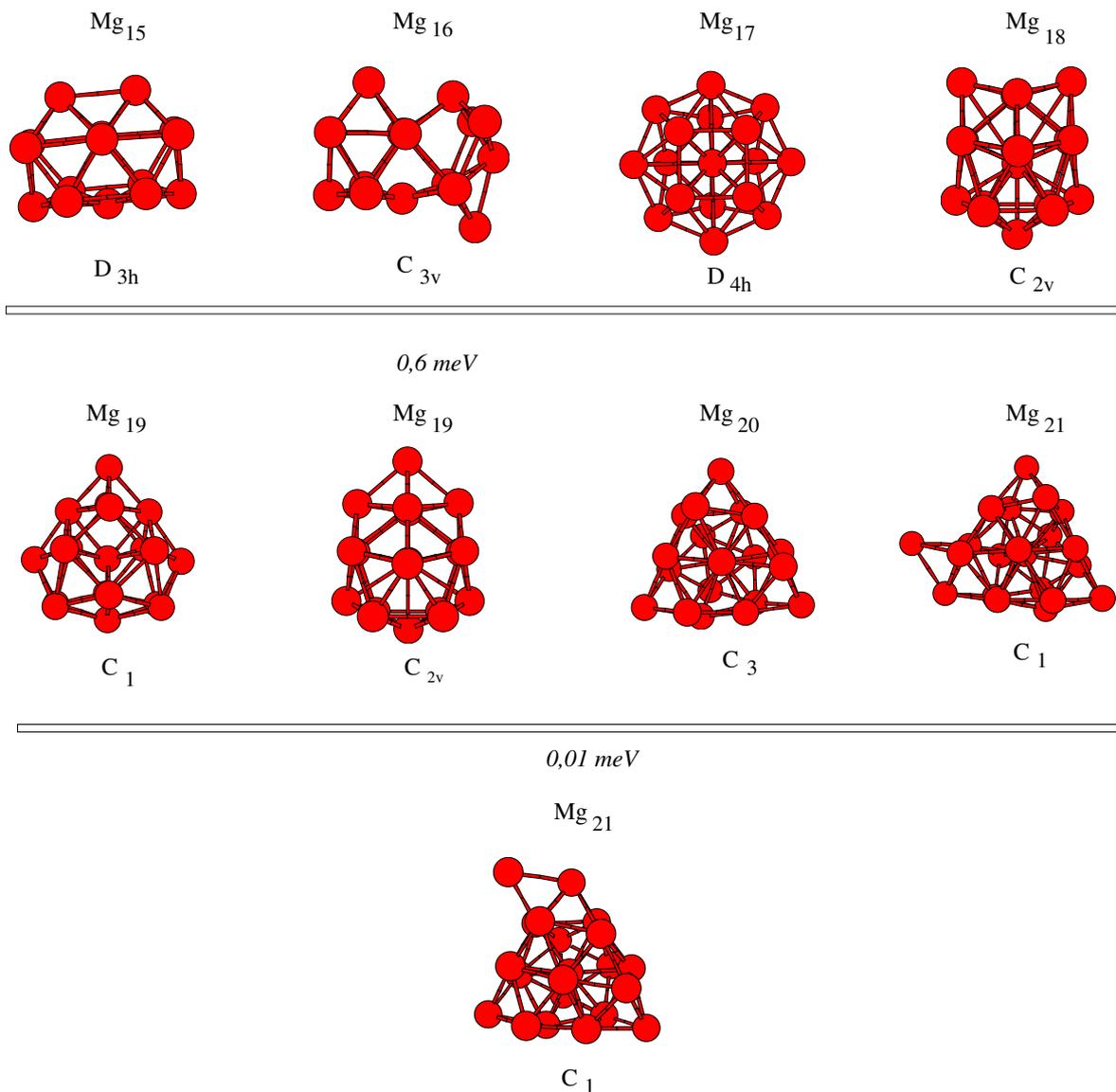


Figura 4.2: Geometrías de mínima energía de agregados neutros  $Mg_N$ .

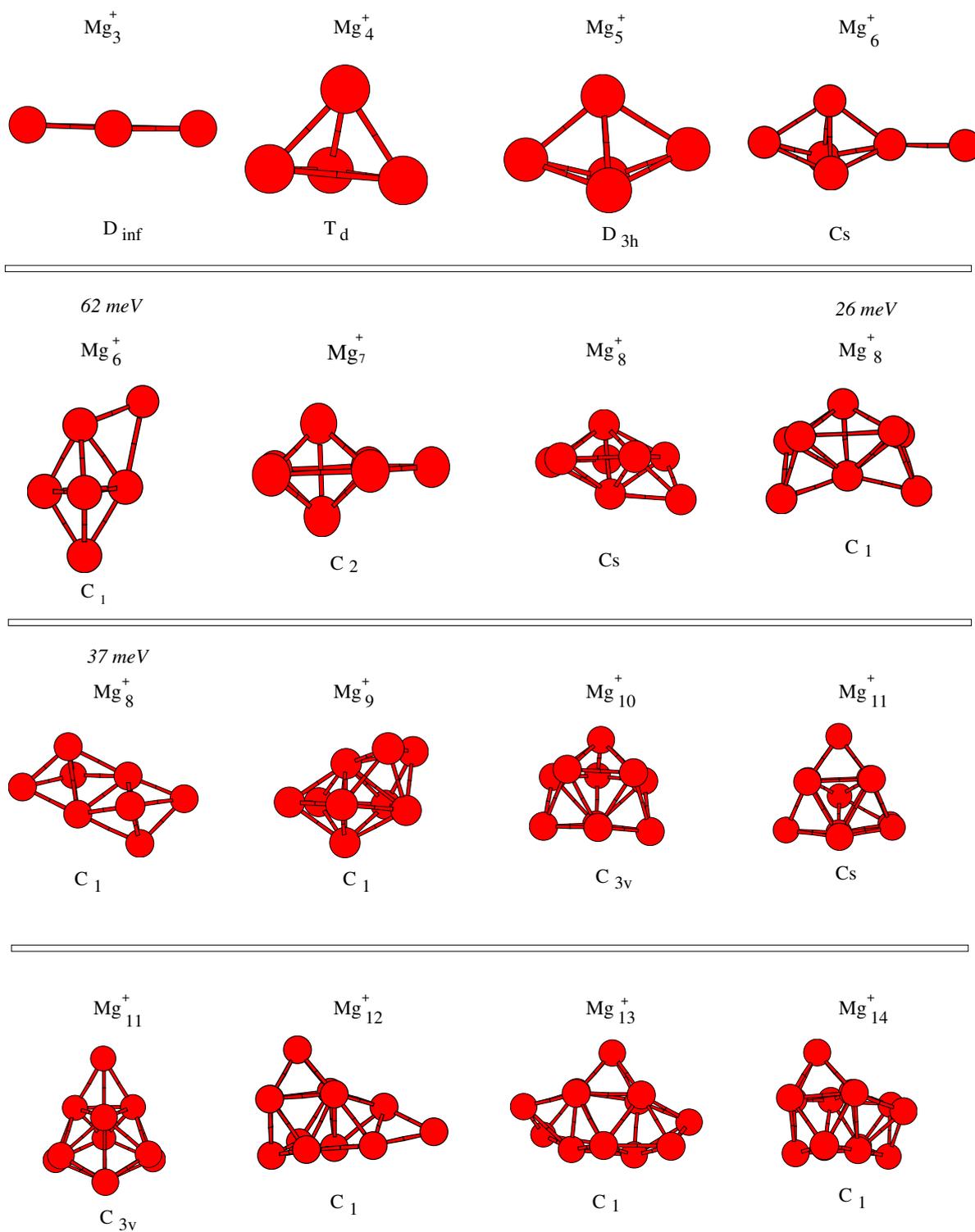
En la figura se muestran las distintas estructuras de mínimo global (MG) de los agregados de Magnesio, donde  $N$  va desde 3 a 21, junto a algunos de sus isómeros cuasi-degenerados con energía más baja. La diferencia de energía de los isómeros con su MG se muestra bajo la figura en meV, al igual que el grupo de simetría al que pertenece.

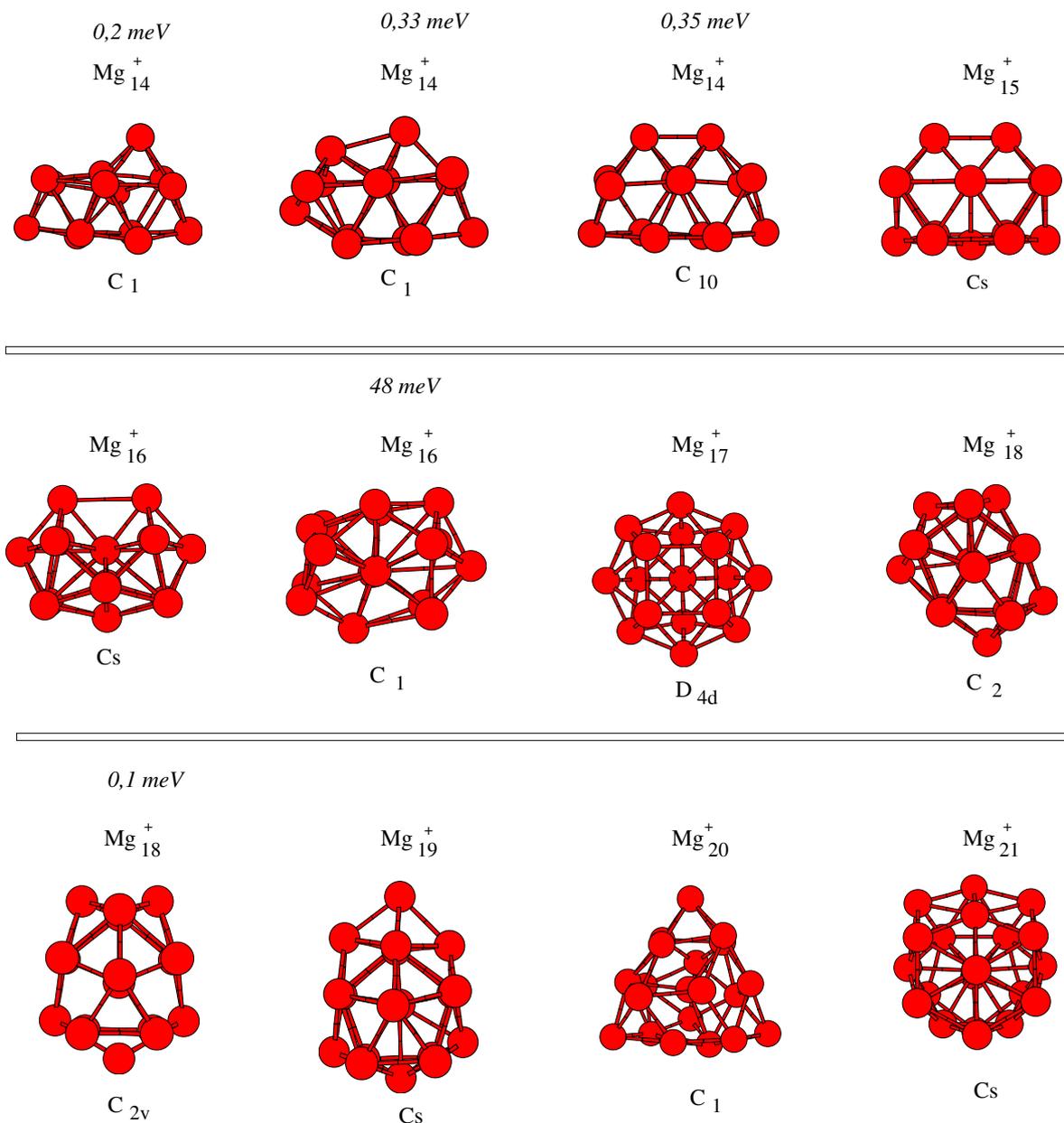
Empezando con el  $Mg_3$ , vemos que su estructura es plana, formando un triángulo equilátero donde cada uno de los vértices presenta un átomo. La estructura del  $Mg_4$  cambia ya a una forma tridimensional, concretamente un tetraedro regular. Esta estructura es la base para el crecimiento de otros agregados. Por ejemplo,  $Mg_5$  y  $Mg_6$  están formados por dos tetraedros, unidos

por una cara en el caso del  $Mg_5$  o por una arista en  $Mg_6$ .  $Mg_7$  es el resultado de fusionar 5 tetraedros, que comparten una arista común. La estructura así formada, con alta simetría  $D_{5h}$ , es una bi-pirámide de base pentagonal que también se conoce como decaedro. El decaedro está casi degenerado con otro isómero, que consiste en un octaedro regular con un átomo adicional enlazado a una arista del octaedro.  $Mg_8$  se obtiene añadiendo un átomo sobre una de las caras del decaedro. Este tipo de estructuras con un átomo poco coordinado puede presentar una estabilidad menor ya que se espera que un átomo menos coordinado esté más débilmente ligado.

Observamos un cambio en el patrón de crecimiento para  $N = 9$ .  $Mg_9$  es un prisma trigonal (6 átomos) con tres átomos adicionales cubriendo las caras rectangulares (laterales) del prisma. Todas las geometrías en el intervalo  $N = 10 - 16$  están basadas en esta nueva unidad. Por ejemplo  $Mg_{10}$  y  $Mg_{11}$  se obtienen cubriendo las dos caras triangulares del prisma. La estructura de  $Mg_{15}$  contiene dos unidades  $Mg_9$  que comparten una cara triangular.

Hasta aquí ninguno de los agregados contiene un átomo interno. El siguiente cambio estructural abrupto ocurre en  $Mg_{17}$  porque es el agregado más pequeño con un átomo interno claro.  $Mg_{18}$  y  $Mg_{19}$  están basados en un decaedro de 13 átomos, con átomos añadidos sobre sus caras laterales. Por último  $Mg_{20}$  contiene un átomo interno rodeado por una capa superficial quirral, con simetría  $C_3$ . Las estructuras más estables del  $Mg_{21}$  se obtienen añadiendo un átomo poco coordinado a la estructura de  $Mg_{20}$ . De esta observación podemos esperar que  $Mg_{21}$  sea menos estable que  $Mg_{20}$ .

4.1.2. Agregados  $\text{Mg}_N^+$ Figura 4.3: Geometrías de mínima energía de agregados  $\text{Mg}_N^+$ .

Figura 4.4: Geometrías de mínima energía de agregados  $\text{Mg}_N^+$ .

En este apartado vamos a estudiar la estructura de los agregados de magnesio con una carga positiva, comparándolas con la de los agregados neutros del mismo tamaño. Esto servirá para entender cómo y en qué medida la ausencia de un electrón afecta a la estructura.

Con un primer vistazo es ya posible apreciar que, como regla general, las estructuras catiónicas son más “abiertas” que las neutras en el límite de tamaños pequeños, es decir, se observan más átomos con un número de coordinación bajo. Esto se aprecia claramente en el  $\text{Mg}_3^+$ , que es una cadena

lineal en vez de una estructura bidimensional. Otros ejemplos de estructuras poco compactas son las que se obtienen para  $\text{Mg}_6^+$  o  $\text{Mg}_7^+$ , donde en ambos casos encontramos un átomo muy poco coordinado.

En cuanto a las estructuras con número de átomos intermedio ( $N = 8-16$ ) se pueden apreciar claras diferencias en casi todas las estructuras respecto al caso neutro. Por ejemplo, el prisma trigonal ya no es estable para  $N = 9$  y se sustituye por un decaedro con dos átomos adicionales. El prisma trigonal vuelve a aparecer, pero sólo a partir de  $N = 11$ . En general se obtienen estructuras algo más alargadas (y por lo tanto, menos estables) que para el caso neutro, como por ejemplo en el  $\text{Mg}_{12}^+$  o el  $\text{Mg}_{13}^+$ , confirmando lo mencionado en el anterior párrafo.

Por último, las estructuras con  $N > 16$  apenas difieren de lo observado en el caso neutro. Este comportamiento, en el que las estructuras con un menor número de átomos se ven mucho más distorsionadas respecto al caso neutro que las estructuras con un  $N$  mayor parece tener mucho sentido. Esto es porque en los casos con  $N$  menor, la “carga por átomo” es muy superior a los casos donde  $N$  es más grande. De todos modos, la estructura de  $\text{Mg}_{21}^+$  es una excepción a todas estas reglas, ya que es distinta a y más compacta que la de  $\text{Mg}_{21}$ .

4.1.3. Agregados  $Mg_N^{2+}$

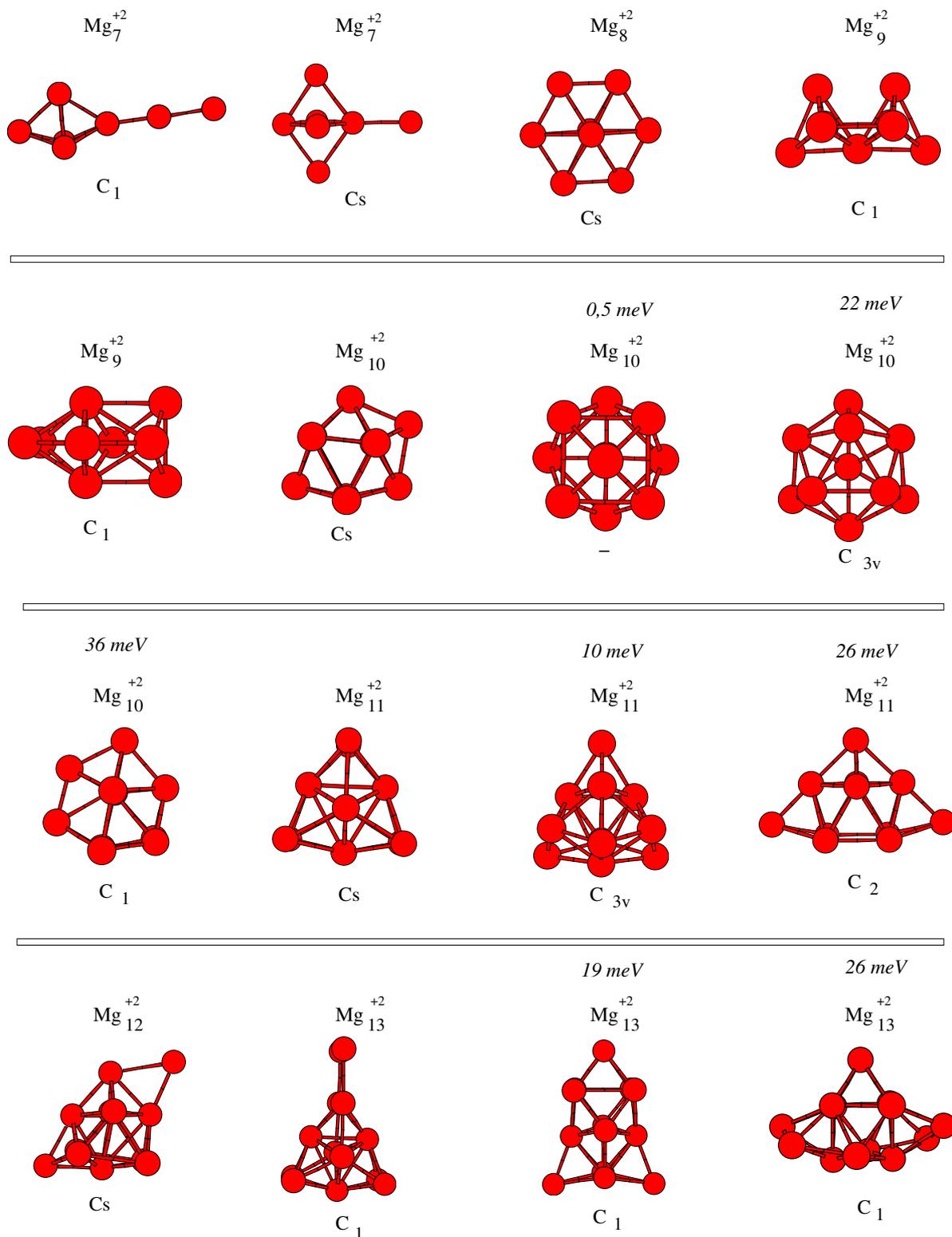
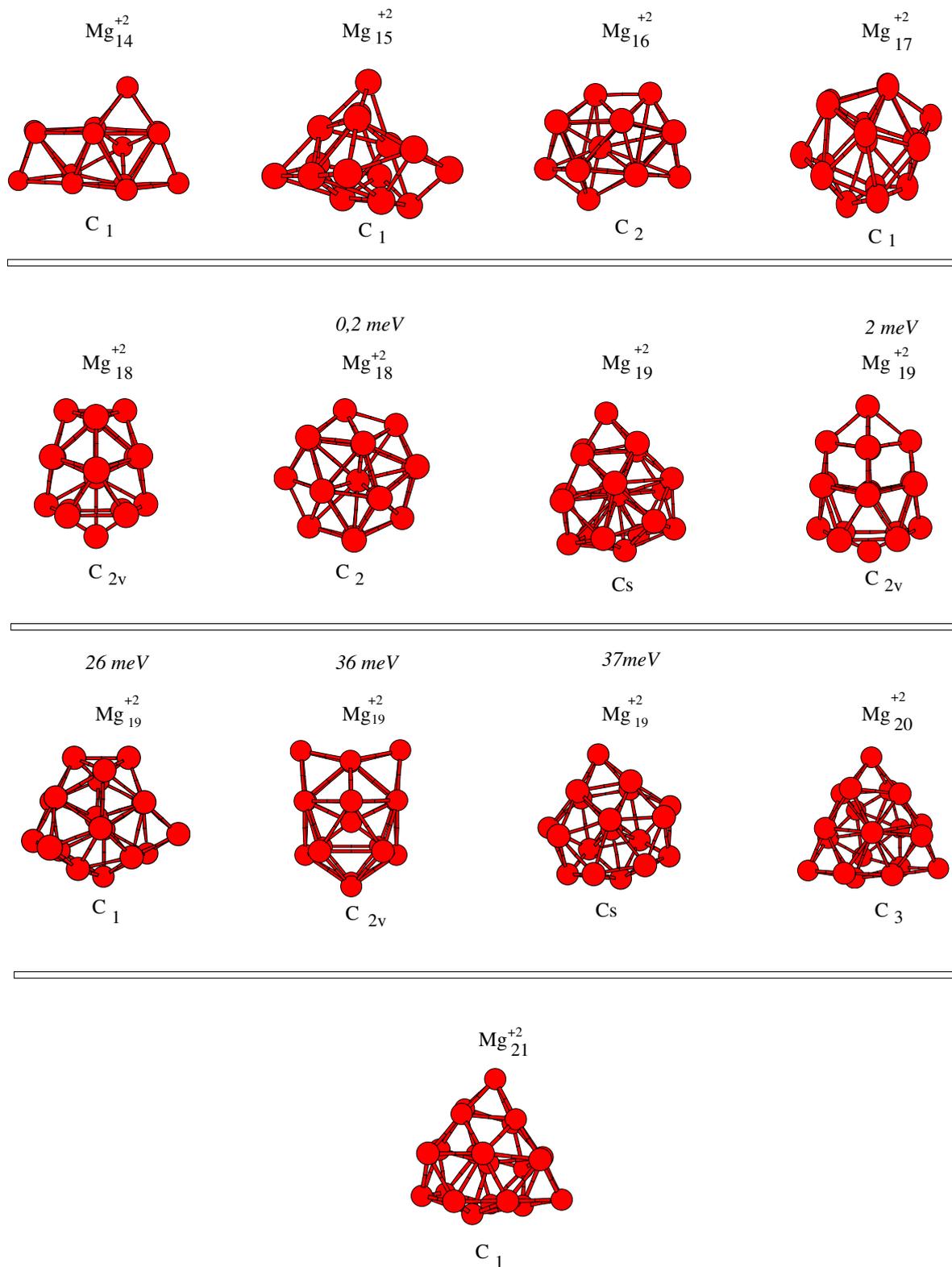
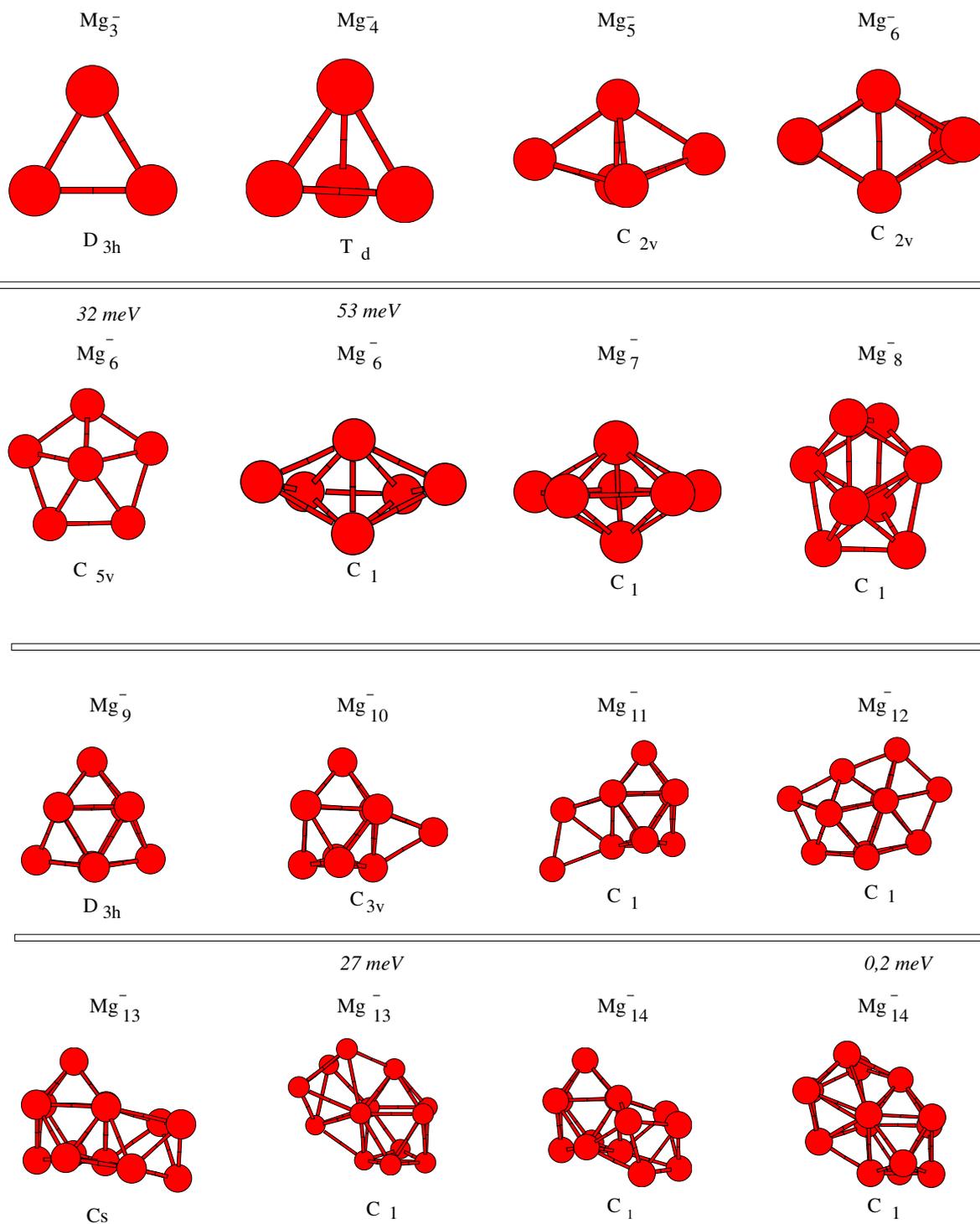


Figura 4.5: Geometrías de mínima energía de agregados  $Mg_N^{2+}$ .

Figura 4.6: Geometrías de mínima energía de agregados  $Mg_N^{2+}$ .

En cuanto al estudio de las estructuras dicatiónicas hay que tener en cuenta que están cargadas positivamente, pero con  $q = +2$ . Luego están el doble de cargadas que los cationes, y por lo tanto, el comportamiento que cabe esperar de estas estructuras es el de los cationes, pero acrecentado.

Fijando nuestra atención en las primeras figuras podemos apreciar claramente estas características.  $\text{Mg}_7^{2+}$  es el caso más extremo de todos, con dos átomos claramente alejados del resto de la estructura formando una cadena lineal, y por lo tanto que no se parece en nada a las estructuras simétricas que aparecían en el caso neutro. El isómero del  $\text{Mg}_7^{2+}$ , el  $\text{Mg}_9^{2+}$  o las diversas estructuras que se dan para el  $\text{Mg}_{13}^{2+}$  son otros claros ejemplos de la mayor linealidad de este tipo de estructuras respecto al caso neutro, e incluso respecto al caso catiónico. De nuevo, conforme  $N$  aumenta, el comportamiento va siendo más cercano al caso neutro. De manera que podemos concluir que las estructuras obedecen al comportamiento esperable, reproducen el comportamiento catiónico pero de forma más intensa incluso. Advirtiendo este comportamiento especialmente en las estructuras con  $N$  bajo, y reduciéndose progresivamente según incrementa el valor de  $N$ .

4.1.4. Agregados  $\text{Mg}_N^-$ Figura 4.7: Geometrías de mínima energía de agregados  $\text{Mg}_N^-$ .

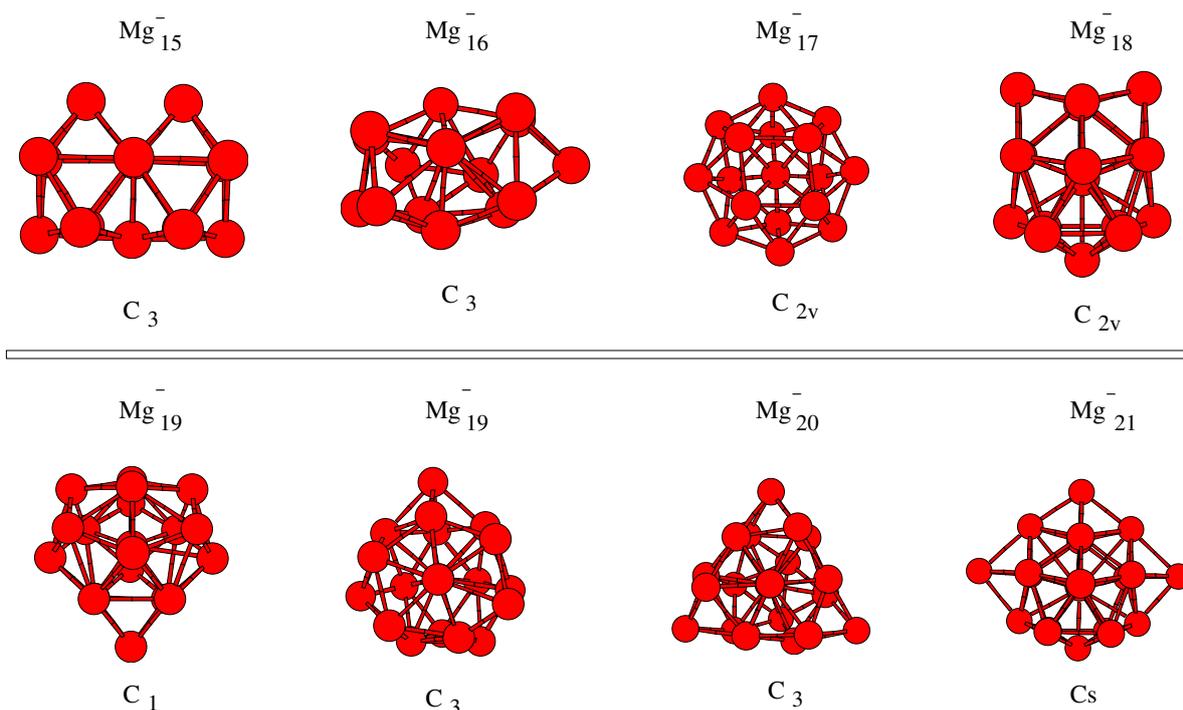


Figura 4.8: Geometrías de mínima energía de agregados  $Mg_N^-$ .

Puesto que ya se han estudiado los agregados con carga positiva, a los que se les han extraído uno o dos electrones, ahora vamos a estudiar el comportamiento de las estructuras al añadir electrones, y por lo tanto, al adquirir carga negativa, comparando este nuevo comportamiento con el caso neutro y el caso positivo.

Fijándonos en las 3 primeras figuras, vemos que la estructura es exactamente la misma que para el caso neutro, oponiéndose totalmente al comportamiento observado para los cationes. Esto se repite para otros casos como  $Mg_7^-$  o  $Mg_9^-$ , donde las estructuras vuelven a ser exactamente igual que las de sus homólogos neutros. Para el resto de formaciones con un valor intermedio de  $N$  sí que se aprecian algunas diferencias respecto a los valores neutros, pero al contrario que para el caso catiónico, no se parecía una tendencia hacia una baja coordinación. De hecho, existen bastantes casos (por ejemplo,  $Mg_8^-$ ) donde la estructura del anión es más compacta que la del agregado neutro: lo que era un ad-átomo claro en  $Mg_8$  es ahora un átomo claramente integrado en una nueva estructura.

Este comportamiento parece reproducirse en el resto de tamaños incluido

$\text{Mg}_{21}^-$ . Para este valor de  $N$ , al contrario que en todos los casos anteriores, no aparece ningún átomo claramente separado del resto, los átomos más externos en este caso tratan de aproximarse al centro lo más posible, teniendo de esta manera una organización mucho más compacta que en el resto de casos.

4.1.5. Agregados  $\text{Mg}_N^{2-}$

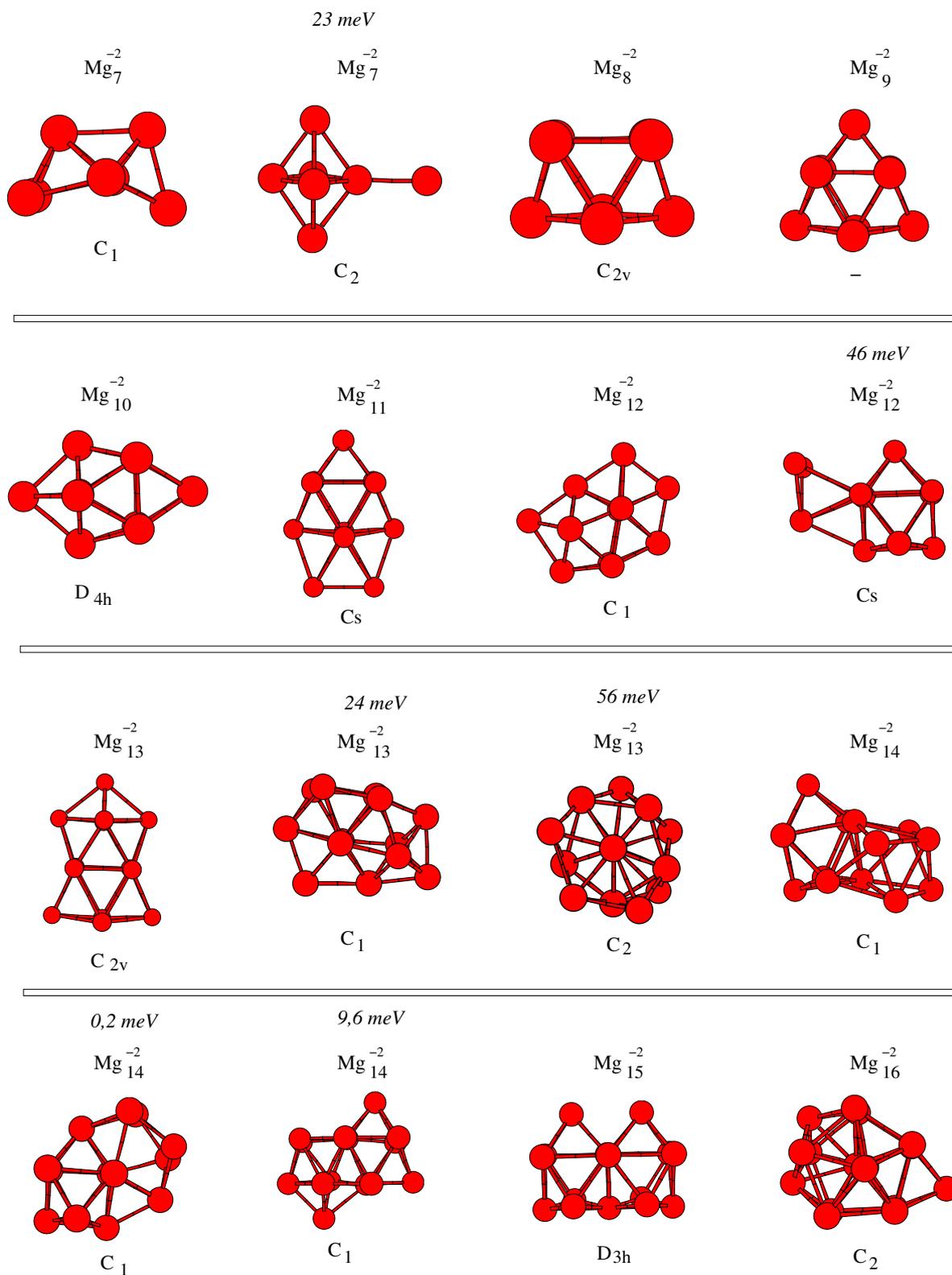


Figura 4.9: Geometrías de mínima energía de agregados  $\text{Mg}_N^{2-}$ .

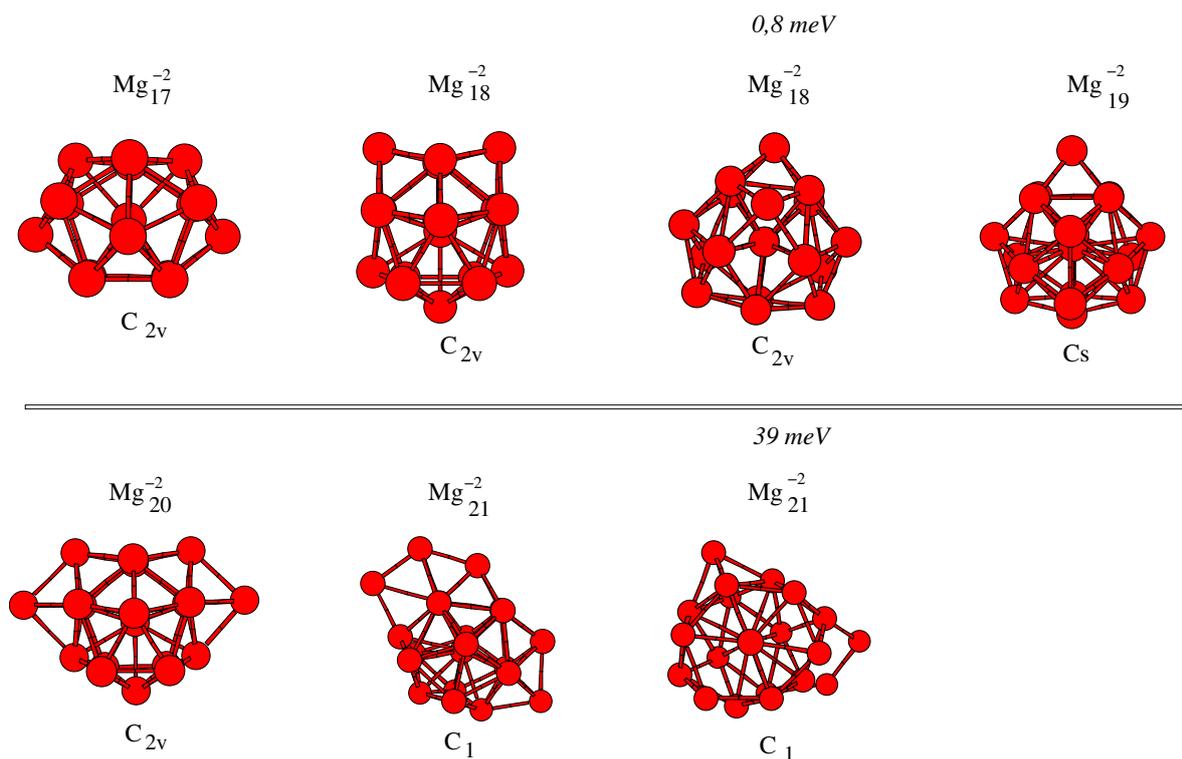


Figura 4.10: Geometrías de mínima energía de agregados  $\text{Mg}_N^{2-}$ .

Por último vamos a estudiar las estructuras con dos electrones de más, resultando en una carga negativa  $q = -2$ . Al igual que para la comparación entre cationes y dicaciones, en las estructuras dianiónicas, parecería lógico suponer que encontraremos un comportamiento similar al caso aniónico, pero potenciado. En cualquier caso, dicha tendencia no está del todo clara debido a que una mayor repulsión coulombiana entre electrones puede volver a favorecer estructuras menos compactas.

Como tendencia general, comparando con los casos neutros y catiónicos, vemos que se repite lo observado para los aniones: los átomos tienden a juntarse más los unos a los otros. Las excepciones sólo ocurren para el tamaño más pequeño estudiado en dianiones ( $N = 7$ ). Cuanto menor es el agregado mayor la repulsión coulombiana asociada a las dos cargas extra, y por lo tanto para este tamaño se aprecian bien ad-átomos, bien estructuras más fragmentadas (o alargadas) si las comparamos con  $\text{Mg}_7^-$ . Por lo demás, algunas estructuras como la del  $\text{Mg}_9^{2-}$  son idénticas al caso neutro; y de nuevo, para las estructuras más grandes, esto se repite también, al menos hasta llegar al caso con  $N = 20$ . En esta ocasión, estos átomos varían ligeramente su forma con respecto al caso neutro. Lo mismo ocurre con  $N=21$ .

Para finalizar con este apartado, en él hemos visto que para estructuras con  $N$  muy pequeñas, la influencia de un exceso de carga es especialmente acusado, dominando de esta manera los efectos electrónicos sobre los efectos de empaquetamiento atómico para las estructuras con muy pocos átomos. En lo que respecta al tipo de cargas, del comportamiento general se puede concluir que el cargar las estructuras positivamente lleva a los átomos a repelerse entre sí, lo que sugiere que en esos agregados no hay suficientes electrones como para apantallar efectivamente la repulsión nuclear; mientras que este comportamiento se invierte si la carga pasa a ser  $q = -1$ , donde los átomos tratan de acercarse lo más posible los unos a los otros, y parece que comienza a recuperarse de nuevo en los agregados con  $q = -2$ .

#### 4.1.6. Comparación con resultados teóricos previos

Para contrastar los resultados obtenidos y verificar su validez, se ha comparado con distintas investigaciones aportadas en la bibliografía. En cuanto a los agregados neutros, los comparamos con los datos de Ideh Heidari [14], Julius Jellinek [13] y J. Akola [12]. Observando los resultados obtenidos en estos estudios anteriores con los del nuestro, se observa una gran concordancia en los resultados obtenidos. Pero esto, como se ha explicado durante el desarrollo de los resultados, ha ayudado a validar la veracidad y precisión de las estructuras obtenidas.

Respecto de los agregados anionicos, la bibliografía a comparar es la de Julius Jellinek [13], en el cuál se estudian las estructuras entre  $N=2$  y  $N=22$  átomos.

Por otra parte, para el resto de agregados no disponemos de bibliografía con la que poder comparar, sin embargo la gran correlación que se da en los otros casos con los datos previos nos permite afirmar que las estructuras obtenidas para cationes, di-cationes y di-aniones son las correctas.

## 4.2. Reproducción e interpretación de espectros de masas

Todas las propiedades físico-químicas de interés de un agregado metálico dependen de manera sensible de su estructura atómica y electrónica. Las geometrías de mínima energía son la “clave” para racionalizar las propiedades que presentan estos sistemas a baja temperatura (a temperaturas elevadas, el estado del sistema quedaría mejor descrito por una mezcla estadística de varios isómeros). Como primer paso en este estudio, en el apartado anterior se han determinado las estructuras de mínima energía y sus simetrías. En este trabajo nos limitaremos a utilizar esa información para estudiar la estabilidad energética y las propiedades electrónicas de los agregados de magnesio, aunque también se podrían estudiar propiedades ópticas, magnéticas, térmicas, etc., entre otras.

Para comenzar, trataremos de reproducir e interpretar físicamente espectros de masas experimentales. En concreto, existen resultados para los cationes  $\text{Mg}_N^+$  [11], aniones  $\text{Mg}_N^-$  [3] y dicaciones  $\text{Mg}_N^{2+}$  [11].

Las abundancias relativas que se miden en este tipo de experimentos están relacionadas con la estabilidad de los agregados calculadas en este trabajo, como explicaremos más adelante. Esto permite una conexión directa entre experimento y teoría.

Para agregados neutros no existen resultados experimentales fiables con los que comparar, por complicaciones prácticas que también se explicarán a continuación. De hecho, en uno de los trabajos experimentales que discutiremos[?] los autores intentaron obtener resultados para agregados neutros, pero nuestros cálculos sugieren que dichos experimentos no lograron su objetivo, dado que sus datos corresponden en realidad a cationes.

Este trabajo es computacional y para comparar con los resultados experimentales se procede a explicar de manera breve qué procedimiento experimental se ha llevado a cabo en los trabajos que se han tomado como referente comparativo.

En el experimento hay tres fases:

1. Formación:

Un primer paso consiste en conseguir una fuente de vapor de magnesio. El magnesio es un elemento de la naturaleza que suele encontrarse

formando compuestos con otros elementos. Por lo tanto, es necesaria una fuente que nos proporcione agregados de magnesio, sin ningún otro componente. Las fuentes pueden ser de muchos tipos, pero aquí nos centraremos en la técnica de vaporización de una muestra sólida extensa del material puro. Ésta consiste en vaporizar con un láser de gran intensidad una superficie de magnesio. De esta manera se consigue arrancar átomos y obtenemos vapor de magnesio altamente saturado. Aún no hay apenas agregación, porque la temperatura es muy elevada.

## 2. Condensación:

Una vez que se ha conseguido arrancar átomos y obtener vapor de magnesio a temperatura muy elevada, se procede a guiar un haz atómico de este vapor hacia una cámara de condensación en la que se encuentra un gas muy frío (Argón o Helio, por ejemplo). En cualquier caso, un gas inerte con una temperatura muy baja. Dentro de esta cámara el vapor de magnesio que teníamos se irá enfriando a causa de las colisiones no reactivas con los átomos del gas inerte. La baja temperatura facilita (hace más frecuentes) los fenómenos de agregación entre átomos de magnesio, lo que conduce a la formación de agregados metálicos. En este momento, se tienen agregados de diferentes tamaños mezclados y en proporciones distintas. El siguiente paso consistirá en separar los agregados de acuerdo con el valor de su masa (es decir, del número de átomos  $N$ ), lo que permitirá estudiar las propiedades de cada tamaño  $N$  por separado.

## 3. Ionización y selección con campo magnético :

En el último paso, se ionizan los agregados con un láser situado a la salida de la cámara de condensación. De esa manera se generan agregados cargados positivamente, que pueden ser desviados por un campo magnético. Agregados con diferente masa seguirán trayectorias distintas en el campo, de modo que moviendo una rejilla recolectora se selecciona el tamaño deseado. Variando la intensidad y/o la frecuencia del láser se pueden generar dicaciones. Para generar aniones simplemente se sustituye el láser por un “baño de electrones” a la salida de la cámara de condensación. En definitiva, la espectrometría de masas es una técnica que determina la

distribución de las moléculas de una sustancia en función de su masa, es decir, de su tamaño. Pero es necesario que las partículas estén cargadas para que puedan ser guiadas de manera eficiente por el campo magnético.

Finalmente, enfatizamos que en este tipo de experimentos se trabaja con agregados o moléculas en fase gaseosa, y la baja densidad del gas permite la extracción de propiedades correspondientes a una molécula aislada. Cada uno de los agregados, considerado como un sistema independiente, está “en fase sólida” (es decir, con una geometría bien definida) a temperatura suficientemente baja.

Las abundancias de los distintos tamaños  $N$  son proporcionales a la intensidad de la señal proporcionada por un detector tras la rejilla recolectora, lo que permite determinar las abundancias relativas como función de  $N$ . Y dichas abundancias están relacionadas con la estabilidad de los agregados. En efecto, en el proceso de formación los agregados no sólo se enfrían por colisiones con el gas inerte, sino también por procesos de evaporación. Por ejemplo, veremos que es más abundante el agregado  $Mg_{20}^+$  que el  $Mg_{21}^+$ , porque cuesta más energía disociar un átomo del  $Mg_{20}^+$  que del  $Mg_{21}^+$ ; en general, cuanto más baja sea la energía de evaporación de  $Mg_{N+1}^+$  y más alta la de  $Mg_N^+$ , más abundante será el tamaño  $N$  en el experimento. En otras palabras, la abundancia de un tamaño  $N$  viene determinada en primera aproximación por un balance entre los ritmos de disociación de los agregados con  $N$  y  $(N + 1)$  átomos. Si el tamaño  $N$  se puebla (por disociación desde el  $(N + 1)$ ) más rápido de lo que evapora hacia el tamaño  $(N - 1)$ , su abundancia será muy alta. Estos tamaños donde las abundancias son más altas corresponderán a los tamaños más estables, asociados a los números mágicos. La diferencia segunda de energías definida en apartados posteriores da cuenta de esto. Al fin y al cabo, dicho indicador es la expresión matemática de este balance de poblaciones.

Los agregados neutros no se pueden desviar eficientemente con un campo magnético, dado que no poseen carga. De todos modos, en la cámara de condensación los agregados se forman en estado neutro, con lo que a la salida de dicha cámara se han establecido las poblaciones de equilibrio correspondientes a agregados neutros. Tras la necesaria ionización, que

irremediablemente vuelve a calentar el agregado (la frecuencia del láser debe escogerse bastante por encima del umbral de ionización para que el proceso sea eficiente), el agregado comienza a describir su trayectoria hacia el detector, bajo la acción del campo magnético. Si el tiempo de vuelo fuese muy corto, y/o el recalentamiento producido por el láser no fuese muy importante, no habría eventos de disociación posteriores a la ionización, y las abundancias relativas medidas por el detector corresponderían aun a agregados neutros. Si, por el contrario, durante el tiempo de vuelo hacia el detector los agregados pueden disociar de manera eficiente, las abundancias medidas corresponderán a agregados cargados. Con las dimensiones típicas de estos aparatos, intensidades típicas de campo magnético, y las frecuencias láser escogidas para tener una señal medible, normalmente la segunda opción domina, y es imposible determinar las abundancias de agregados neutros.

### Indicadores de estabilidad

En el análisis de estabilidad de los agregados neutros trabajaremos con tres indicadores: la energía cohesiva, la energía de evaporación y la diferencia segunda en energías.

La energía cohesiva es la energía de enlace por átomo, que para agregados neutros de  $N$  átomos se define como:

$$E_{\text{coh}}(\text{Mg}_N) = \frac{NE_1 - E_N}{N},$$

donde  $E_1$  es la energía de un átomo de magnesio y  $E_N$  es la energía del agregado de  $N$  átomos en su configuración más estable. La energía cohesiva representa la estabilidad del agregado frente a la disociación total de su estructura. Cuantifica por tanto la estabilidad global del agregado: cuanto más alta sea esta energía, más estable es el agregado porque se requiere más energía para disociarlo totalmente.

Para agregados cargados la definición cambia ligeramente dado que debe conservarse la cantidad total de carga durante el proceso de disociación. Por ejemplo, el agregado  $\text{Mg}_N^+$  se disociará en  $N - 1$  átomos neutros más un catión  $\text{Mg}^+$ . La correspondiente expresión es:

$$E_{cohesiva}^+ = \frac{-E_N^+ + (N - 1)E_1 + E_1^+}{N} \quad (4.1)$$

Los aniones siguen una definición similar, cambiando la carga positiva por una negativa:

$$E_{cohesiva}^- = \frac{-E_N^- + (N - 1)E_1 + E_1^-}{N} \quad (4.2)$$

Finalmente, para dicaciones y dianiones asumimos que el agregado disocia en  $(N - 2)$  átomos neutros y dos iones en el cálculo de la energía cohesiva.

#### Energía de disociación o de evaporación

La energía de evaporación se define como la energía necesaria para arrancar un átomo del agregado:

$$E_{\text{evap}}(N) = (E_1 + E_{N-1}) - E_N,$$

donde  $E_1$  es la energía del agregado de un solo átomo de magnesio,  $E_N$  y  $E_{N-1}$  son la energía mínima de los agregados de  $N$  y  $N - 1$  átomos, respectivamente. Es ésta una medida más “local” de la estabilidad, en el sentido de que compara la estabilidad de dos agregados de tamaños consecutivos.

#### Diferencia segunda de energía $\Delta_2(N)$

Al igual que la energía de evaporación, la diferencia segunda de energía es una medida de la estabilidad local. Se define como:

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

Esta cantidad compara la estabilidad del agregado de  $N$  átomos,  $E_N$ , con la de sus dos tamaños vecinos  $E_{N+1}$  y  $E_{N-1}$ . Alternativamente, compara las energías de evaporación de dos tamaños consecutivos, y es por tanto la magnitud más adecuada de las tres para una comparación directa con las abundancias relativas determinadas en espectros de masas.

## 4.2.1. Comparación y análisis de espectros de masas para cationes

Se analizarán en primer lugar las estabildades de los cationes  $Mg_n^+$ , y se compararán con los resultados obtenidos en investigaciones experimentales [11].

Comenzamos con la representación de la energía cohesiva:

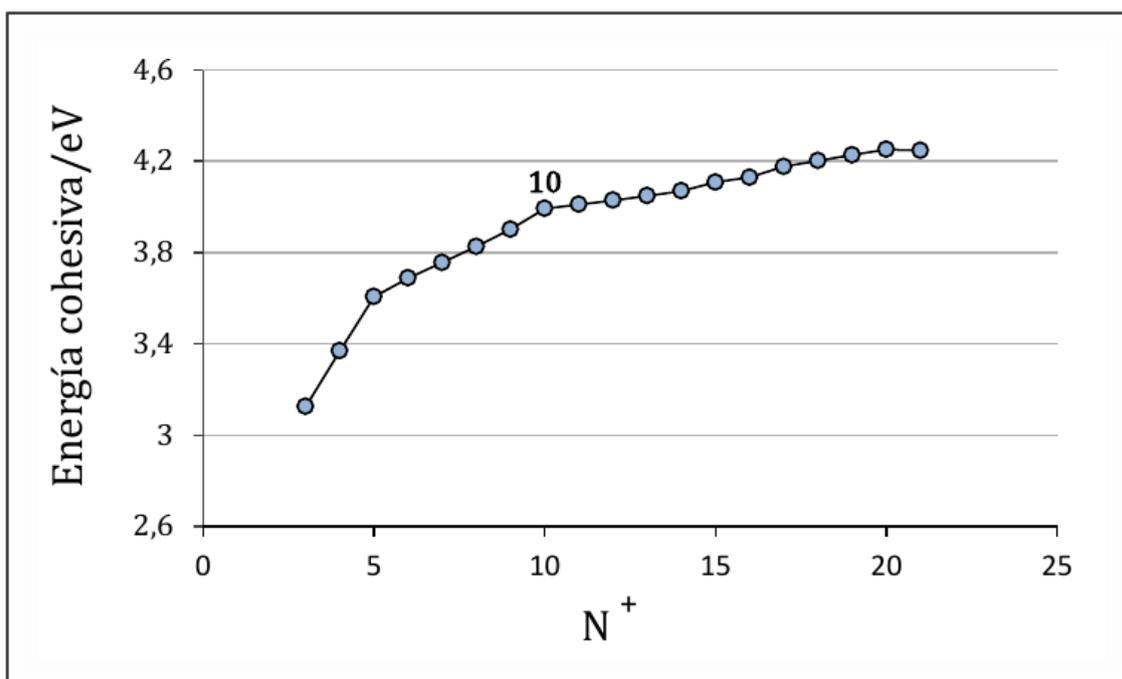


Figura 4.11: Energía cohesiva para cationes  $Mg_N^+$

Para los agregados  $Mg_N^+$  la tendencia general de la energía cohesiva es monótona creciente. Recordamos que una menor energía cohesiva corresponde a menor estabilidad. Entonces, en los agregados cargados se observa que según aumentamos el número de átomos el sistema se vuelve más estable. Comparando estos primeros resultados, en los experimentos se encontró que los agregados con  $N = 10$  y  $20$  eran los más estables. Si nos fijamos con más detalle en la figura, se observa un cambio de pendiente acusado precisamente en  $N = 10$  y otro menos pronunciado en  $N = 20$ . Estudiando los siguientes indicadores de estabilidad conseguiremos una interpretación más clara y de-

tallada.

Comenzamos representando la energía de evaporación :

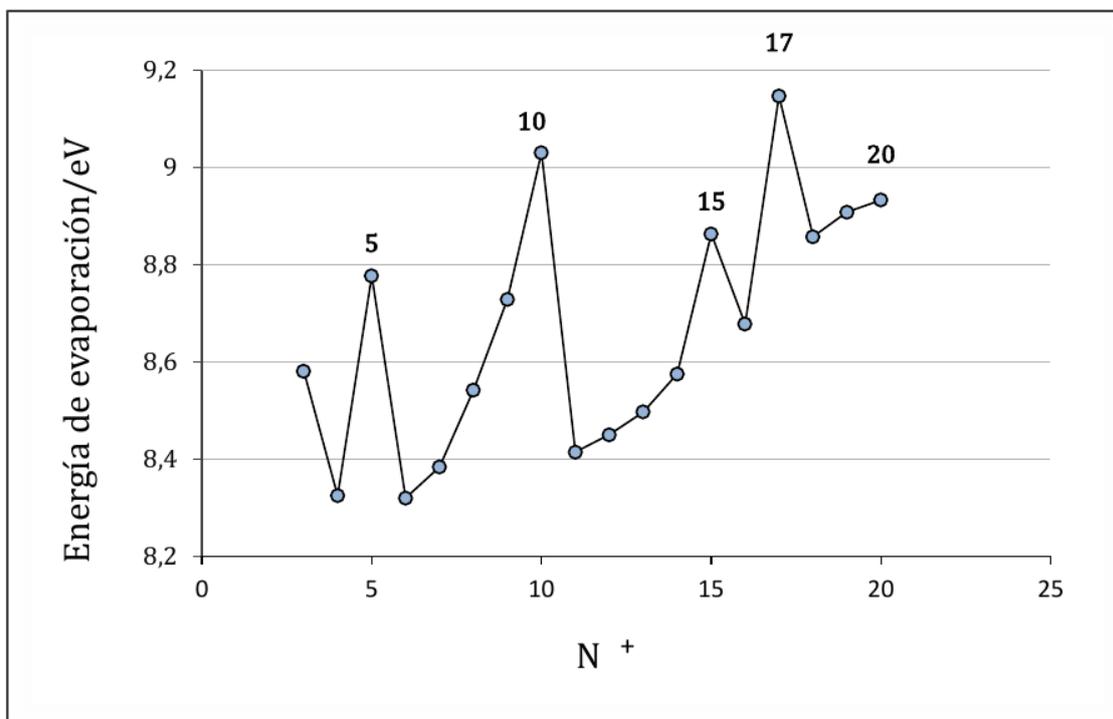


Figura 4.12: Energía de evaporación para cationes  $Mg_N^+$

La energía de disociación o evaporación ilustra con mayor claridad las estabildades locales. Se observan máximos pronunciados para  $N = 3, 5, 10, 15, 17, 20$  átomos, asociados con una mayor estabilidad de dichos agregados frente al canal de disociación de un átomo neutro.

Además se observa que aquellos agregados con un átomo más muestran un descenso abrupto en su energía de evaporación. A continuación comprobaremos si estos valores producen máximos en la segunda diferencia de energía para los mismos tamaños.

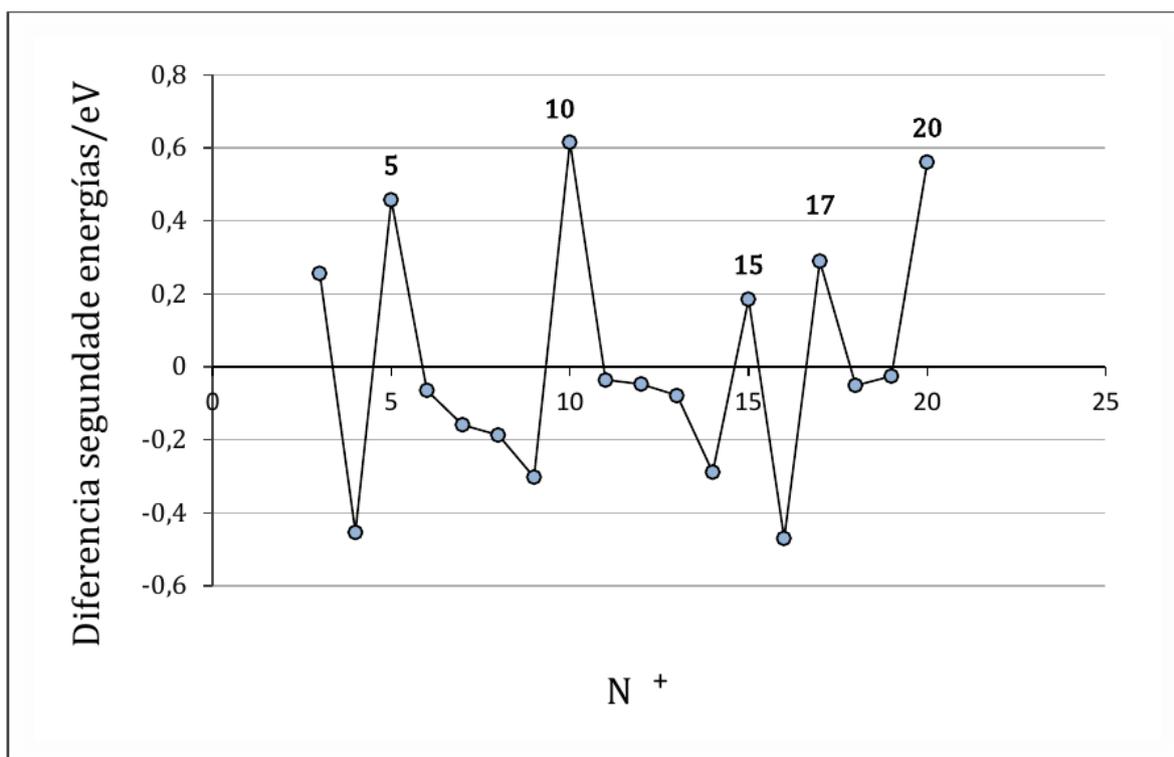


Figura 4.13: Diferencia segunda de energía para cationes  $Mg_N^+$

En la diferencia segunda de energías, los máximos locales indican que los correspondientes agregados deberían ser más abundantes. En nuestro caso, encontramos una gran estabilidad para agregados con  $N = 3, 5, 10, 15, 17, 20$ , siendo los más estables el 10 y 20. En el espectro de masas experimental [11] se obtienen máximos de abundancia claros para  $N = 3, 5, 10, 15, 20$ , en perfecto acuerdo con nuestros resultados.

El tamaño  $N = 17$  también es muy abundante en el experimento, pero el agregado  $Mg_{18}^+$  es ligeramente más abundante que  $Mg_{17}^+$ . El acuerdo entre experimento y teoría es por lo tanto casi completo, pero no del todo.

Es posible que no se haya encontrado la estructura más estable de  $Mg_{18}^+$  en nuestra búsqueda, o bien que sea necesario utilizar otro funcional de intercambio y correlación más preciso para poder explicar la pequeña discrepancia. Este problema queda de momento abierto y debería ser abordado en futuros estudios más completos que el presentado en este trabajo de fin de grado.

#### 4.2.2. Comparación y análisis de espectros de masas para agregados neutros

En realidad, el trabajo experimental que acabamos de mencionar [11] pretendió analizar las estabilidades de agregados neutros. Para ello, se utilizaron gotas de helio ultrafrías y de varios miles de átomos para atrapar a los agregados formados en estado neutro. La idea de este método es que el recalentamiento del agregado producido por la ionización láser necesaria para la discriminación de masas podría ser liberado evaporando los átomos de helio que forman la gota, manteniendo de ese modo frío el agregado catiónico de magnesio. Los autores de ese estudio admiten que los agregados que se reciben en el detector ya no contienen helio (el helio también pesa, y el espectro de masas puede distinguir agregados de magnesio puros de los que aun tienen algo de helio), es decir, que el sobrecalentamiento producido por el láser es suficiente al menos para evaporar toda la gota de helio, pero no tienen manera de determinar la energía interna del agregado de magnesio cargado, es decir, no están seguros de si están consiguiendo determinar las estabilidades de agregados neutros o catiónicos. En parte por eso nuestro estudio es tan interesante. La sección anterior demuestra que las estabilidades teóricas de  $Mg_N^+$  explican ya muy bien los resultados experimentales, lo que sugiere que en realidad están midiendo la estabilidad de cationes.

En esta sección analizaremos las estabilidades de los agregados neutros, y mostraremos que no se parecen nada a los resultados experimentales, lo que sugiere que es casi seguro que no se logró medir las estabilidades de agregados neutros.

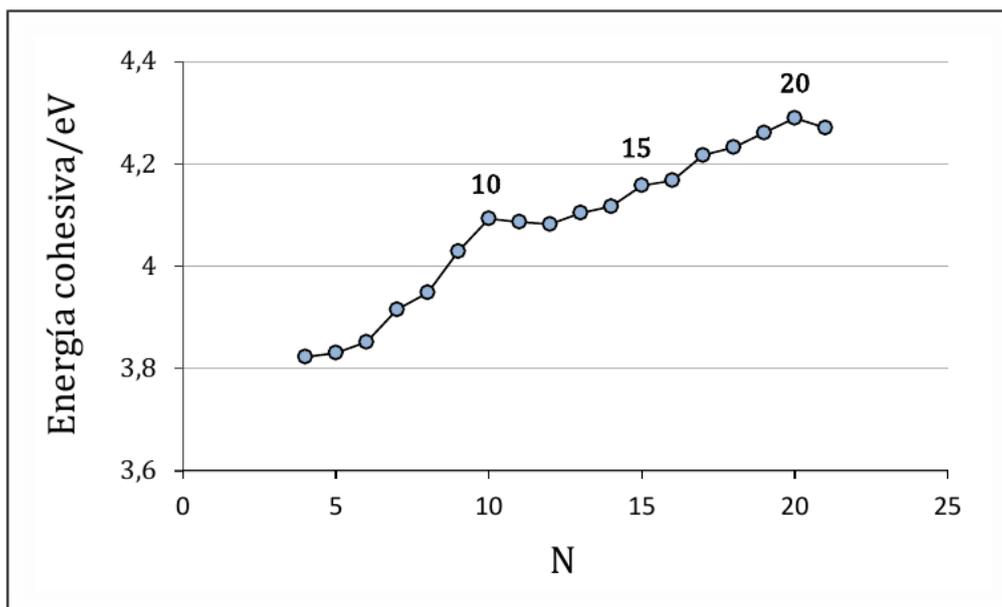


Figura 4.14: Energía cohesiva para agregados neutros  $Mg_N$

En la energía cohesiva tenemos una tendencia general creciente, esto implica que para los neutros se consiguen agregados más estables según vamos añadiendo átomos. Los únicos que parecen especialmente estables en esta figura son  $N = 10, 20$ , aunque  $N = 15$  también muestra una curvatura apreciable; seguimos estudiando los otros indicadores para verlo más en detalle.

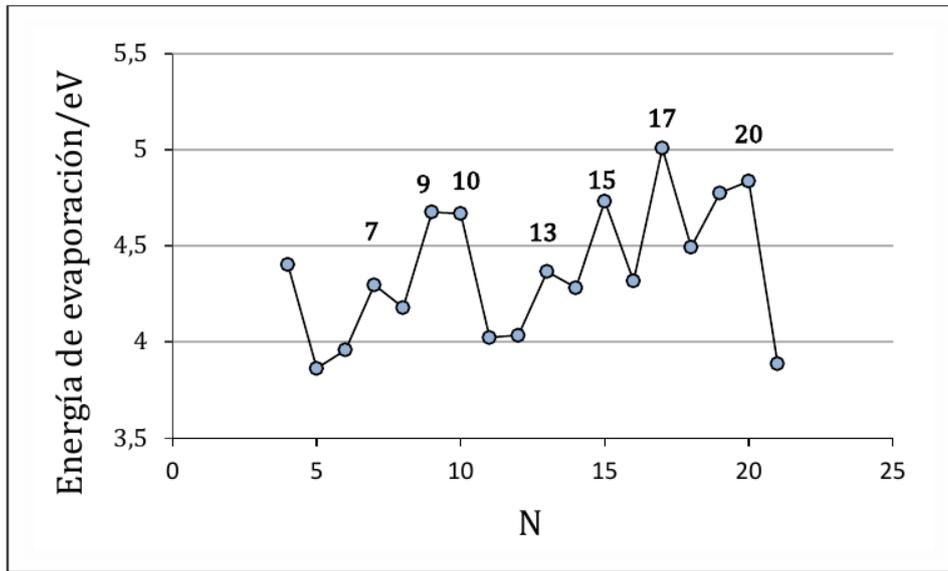


Figura 4.15: Energía de evaporación o disociación de agregados neutros  $Mg_N$

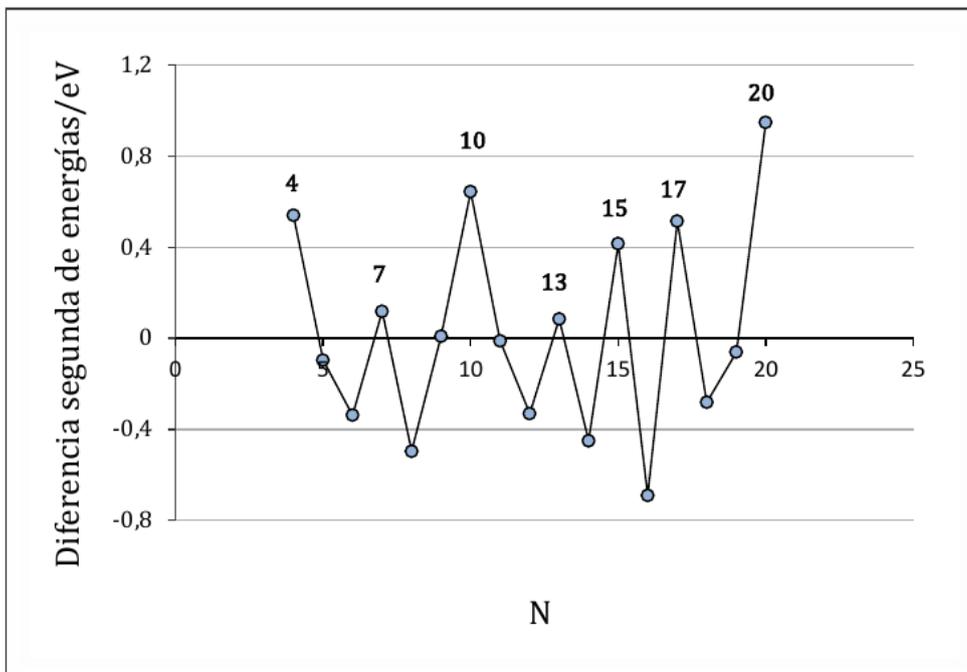


Figura 4.16: Diferencia segunda de energía para agregados neutros  $Mg_N$

En la energía de evaporación tenemos resultados más detallados que en la energía cohesiva. Detectamos tamaños especialmente estables para  $N = 7, 9 - 10, 13, 15, 17, 20$ .

En la diferencia segunda en energías vemos que los agregados más estables corresponden a  $N = 4, 7, 10, 13, 15, 17, 20$ , coincidiendo la mayoría con los resultados de la energía de evaporación. El agregado  $Mg_9$ , aun mostrando una energía de evaporación ligeramente más grande que  $Mg_{10}$ , tiene un valor de  $\Delta_2$  relativamente pequeño porque es mucho más difícil aumentar su población por evaporaciones de  $Mg_{10}$  que aumentar la población de éste último por evaporaciones de  $Mg_{11}$ , que es mucho menos estable. Por ello, cuanto más dure el tiempo de vuelo en el experimento, más abundante será  $Mg_{10}$  comparado con  $Mg_9$ .

En los resultados experimentales no se detecta ninguna abundancia relevante para  $N = 4, 7$  o  $13$ , por lo que concluimos que son los agregados cargados positivamente los que mejor explican el experimento.

## 4.2.3. Comparación y análisis de espectros de masas para aniones

Los espectros de masas publicados para aniones  $\text{Mg}_N^-$  [3] encuentran que los tamaños  $N = 4, 9, 10, 15$  y  $19$  son especialmente abundantes.

En primer lugar, se representa la energía cohesiva de los aniones:

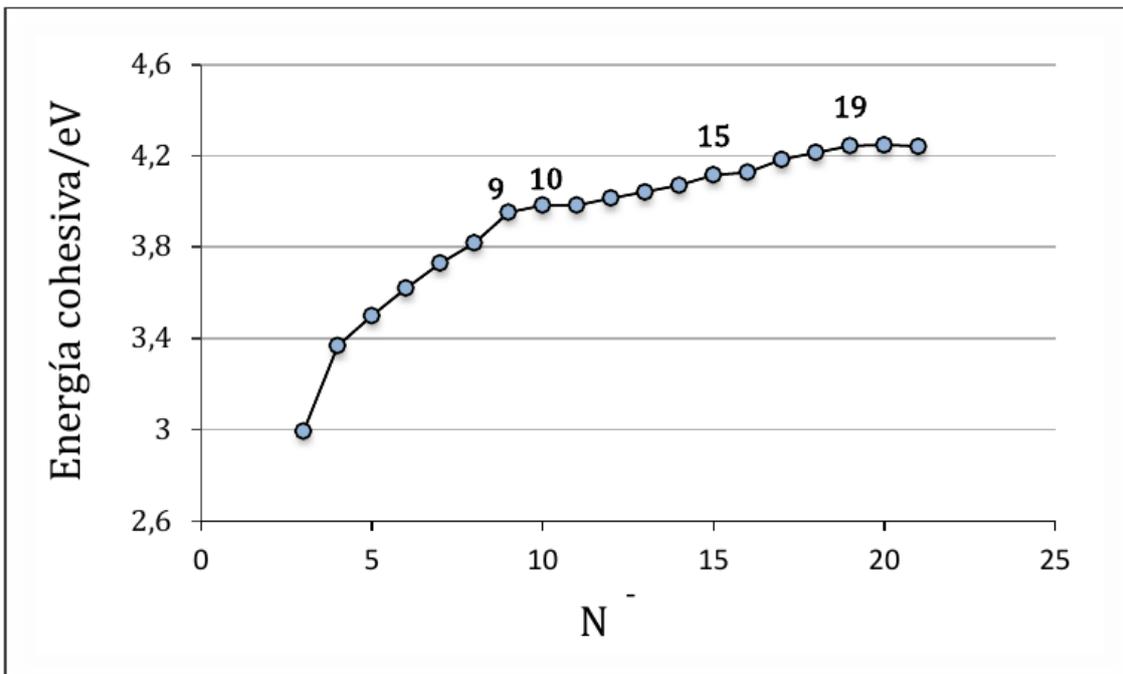


Figura 4.17: Energía cohesiva para aniones  $\text{Mg}_N^-$

Sobre la usual tendencia monótona creciente, observamos cambios de pendiente en los tamaños  $N = 9 - 10, 15$  y  $19$ . Como de costumbre, en este indicador no se llegan a observar con suficiente claridad todos los tamaños más estables, y es mejor considerar los indicadores locales.

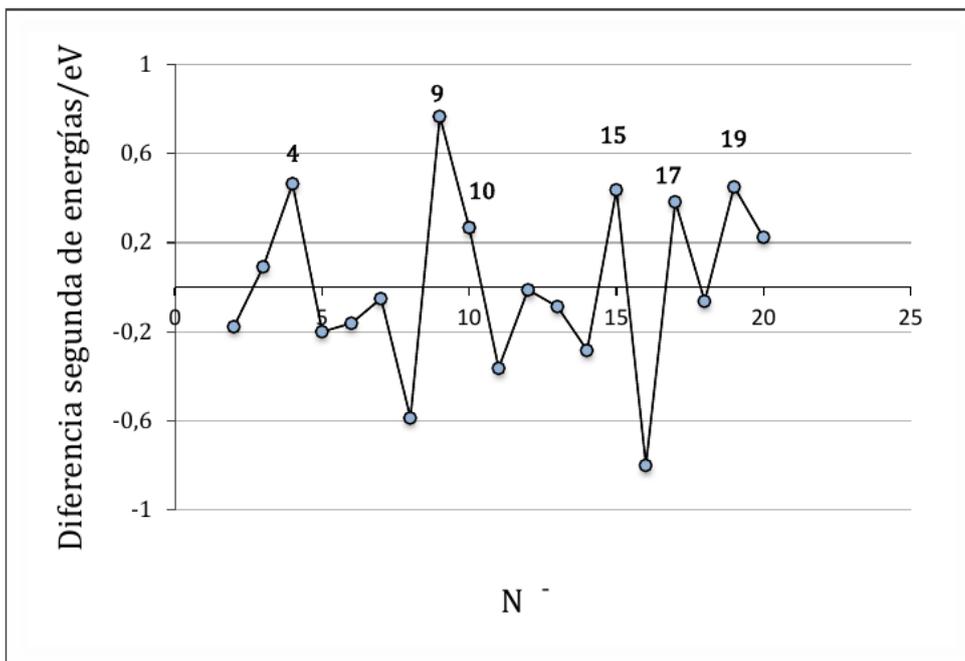


Figura 4.19: Diferencia segunda de energía para aniones  $Mg_N^-$

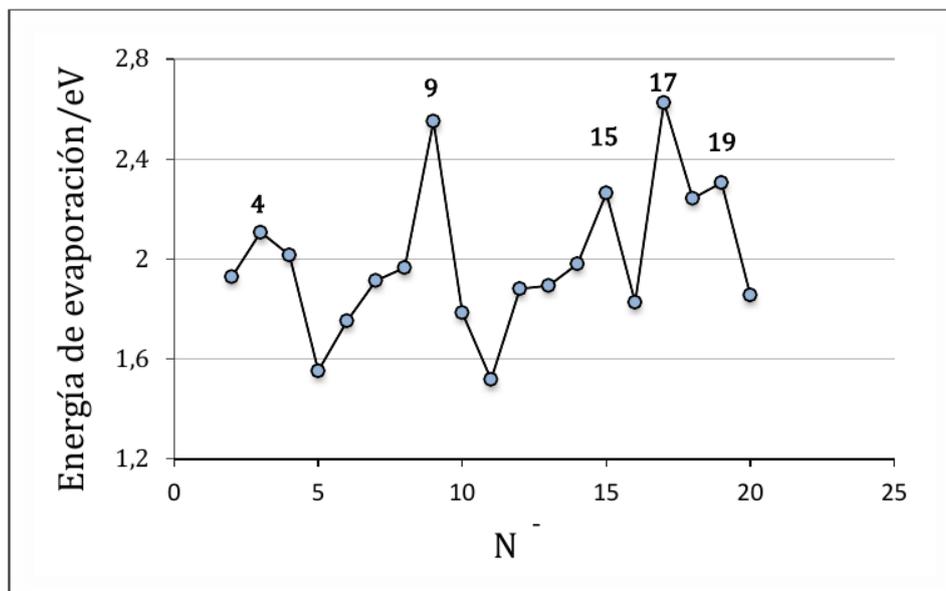


Figura 4.18: Energía evaporación para aniones  $Mg_N^-$

Los agregados aniónicos de los que es más difícil arrancar un átomo son los de tamaño  $N = 9, 15, 17, 19$ . Tres de ellos ( $N = 9, 15, 19$ ) son especialmente abundantes en el experimento. Como siempre, pasaremos ahora a discutir la segunda diferencia de energías que proporcionará información más detallada.

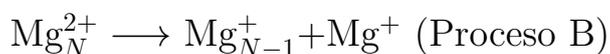
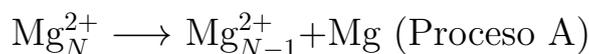
Valores altos y positivos de  $\Delta_2$  ocurren para  $N = 4, 9 - 10, 15, 17, 19$ . De nuevo todos ellos excepto  $N = 17$  coinciden con las medidas experimentales. Al igual que en el caso de los cationes, la abundancia del agregado  $\text{Mg}_{17}^-$  es bastante alta pero comparable a la del agregado  $\text{Mg}_{18}^-$ . En definitiva, parece claro que tenemos algún problema en los cálculos para el tamaño  $N = 18$ , ya que los cálculos subestiman sistemáticamente la estabilidad de dicho agregado, tanto para cationes como para aniones. Aparte de ese posible error que deberá estudiarse en el futuro, el acuerdo con el experimento es perfecto.

## 4.2.4. Comparación y análisis de espectros de masas para dicaciones y dianiones

Los agregados doblemente cargados son objetos con un interés adicional. Muchos de estos sistemas finitos no son capaces de almacenar cargas altas en un volumen tan pequeño, y son inestables frente al proceso denominado como explosión coulombiana. En un proceso de este tipo, por ejemplo, un agregado con carga total  $+2$  se rompe espontáneamente en dos fragmentos, cada uno con carga  $+1$ , reduciendo así la repulsión de Coulomb en el proceso. En espectros de masas sobre agregados doblemente cargados, típicamente se observa un tamaño crítico mínimo (denominado tamaño de aparición) por debajo del cual las poblaciones son nulas. Por encima de dicho tamaño crítico se pueden obtener espectros de masas usuales, observar números mágicos, etc.

Aunque estudiaremos tanto dicaciones como dianiones, hemos encontrado resultados experimentales sólo para dicaciones [11]. Estos experimentos revelan que los agregados  $\text{Mg}_N^{2+}$  con  $N = 11, 16, 18$  y  $21$  átomos son especialmente abundantes. Además, dentro de la ventana temporal de los experimentos, el dicación más pequeño detectado fue  $\text{Mg}_5^{2+}$ . Trataremos a continuación de reproducir los números mágicos experimentales. Los cálculos los hemos comenzado en  $N = 7$  por lo que no podemos determinar si  $N = 5$  es el tamaño de aparición.

En el análisis teórico de los agregados doblemente cargados, un primer paso importante es identificar el canal de disociación más probable. Por ejemplo, para un dicación  $\text{Mg}_N^{2+}$  consideraremos los dos canales de disociación que pueden considerarse como preferentes, teniendo en cuenta que se debe conservar la carga total en el proceso:



En el primer proceso el dicación evapora un átomo neutro, mientras que en el segundo evapora un catión  $\text{Mg}^+$ . Nótese que para agregados con carga  $+1$  no consideramos la competición entre estos dos procesos, ya que el potencial de ionización del átomo de magnesio es mucho más grande que el de agregados de magnesio (de hecho, como veremos en la sección de propiedades electrónicas, el potencial de ionización tiende a decrecer con el número de átomos para un agregado metálico). En otras palabras, para esos agregados estaba claro de antemano que la carga positiva se quedaría preferentemente

energías Mg <sup>2+</sup>		
N	Proceso A	Proceso B
8	4,364787	0,459185
9	4,290841	0,429726
10	4,756006	0,678645
11	4,856578	0,726298
12	4,287136	0,820657
13	4,250582	0,842882
14	4,374619	0,94215
15	4,392305	0,980956
16	4,796623	1,135743
17	4,593364	1,272973
18	4,938861	1,286077
19	4,563519	1,213574
20	4,657059	1,213574
21	4,754179	1,226902

Cuadro 4.1: Energías de disociación de dicaciones Mg<sub>N</sub><sup>2+</sup> asociadas con los procesos A y B

en el agregado y no en el átomo evaporado. Pero en dicaciones el descenso en repulsión coulombiana puede compensar la energía necesaria para crear un catión Mg<sup>+</sup>, y ya no está tan claro qué canal de disociación se preferirá.

Para el cálculo de las energías de disociación correspondientes, necesitamos las energías de Mg<sub>N</sub><sup>2+</sup>, Mg<sub>N-1</sub><sup>+</sup> y Mg<sup>+</sup>. Todas estas energías ya están calculadas, con lo cual, para determinar cuál de los dos caminos es el que tomaría nuestro agregado realizaremos un simple cálculo comparando la energía final e inicial de los dos procesos, comprobando así cuál de los dos se daría. Se representan dichas diferencias de energías en la siguiente tabla:

Observando la tabla de datos superior, se puede apreciar que las energías del proceso B son siempre más bajas, con lo que se seguirá el segundo proceso en la disociación de los agregados cargados Mg<sub>N</sub><sup>2+</sup>.

Esta conclusión teórica tiene un impacto inmediato sobre la forma en que deben interpretarse los experimentos para dicaciones. En el experimento [11], los dicaciones se generaron usando un proceso de ionización más agresivo a la salida de la cámara de condensación (se consiguió con ionización por impacto electrónico y también con un pulso intenso láser cuya duración es del orden de un femtosegundo). Cada uno de esos procesos puede en principio tener una sección eficaz distinta y por lo tanto puede afectar a las abundancias finales, pero en ese trabajo se menciona que las abundancias observadas son muy similares con los dos procesos de ionización. En cualquier caso, si durante el

tiempo de vuelo hacia el detector todos los agregados  $\text{Mg}_N^{2+}$  evaporaran un catión  $\text{Mg}^+$ , no se detectaría dicación alguno. Siendo éste el canal de evaporación más probable, casi todos los eventos de evaporación tienden a disminuir la población de los dicaciones. En otras palabras, los dicaciones que se observan en el experimento deben ser aquéllos que han “sobrevivido” a eventos de evaporación, es decir, cuyo tiempo de vida es más largo que la ventana temporal del experimento, y que su abundancia sea apreciable implica que los eventos de evaporación no son muy frecuentes. Bajo estas condiciones, no es de esperar ya que las abundancias observadas sean consecuencia de un balance en ritmos de evaporación. Más bien, los dicaciones más abundantes deben ser simplemente aquéllos agregados con una sección eficaz mayor para el proceso de ionización, que se formarán de manera preferente, posiblemente debido a su mayor estabilidad global.

Los indicadores de estabilidad para dicaciones son:

Energía cohesiva:

$$E_{\text{coh}}(\text{Mg}_N^{2+}) = \frac{E(\text{Mg}_N^{2+}) - (N - 2)E(\text{Mg}) - 2E(\text{Mg}^+)}{N}$$

Energía de evaporación o disociación:

$$E_{\text{evap}}(\text{Mg}_N^{2+}) = E(\text{Mg}_{N-1}^+) + E(\text{Mg}^+) - E(\text{Mg}_N^{2+})$$

Diferencia segunda en energías:

$$\Delta_2(\text{Mg}_N^{2+}) = E(\text{Mg}_{N-1}^{2+}) + E(\text{Mg}_{N+1}^{2+}) - 2E(\text{Mg}_N^{2+})$$

Nótese que para agregados doblemente cargados el indicador  $\Delta_2$  así definido ya no es igual a las diferencias de energías de evaporación así definidas. En efecto, mientras que éstas últimas involucran a agregados con carga +1,  $\Delta_2$  está enteramente definida con energías de agregados de carga +2.

Hemos decidido no mostrar ya la energía cohesiva porque ésta no ofrece información suficientemente detallada. Los otros dos indicadores de dibujan en las siguientes gráficas:

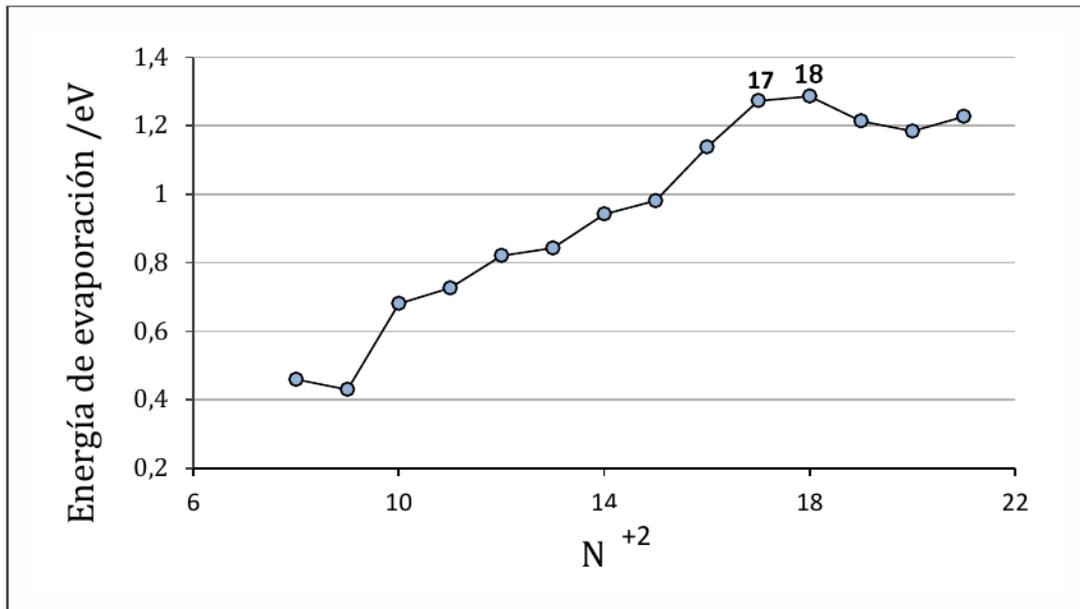


Figura 4.20: Energía de evaporación de dicaciones  $Mg_N^{+2}$

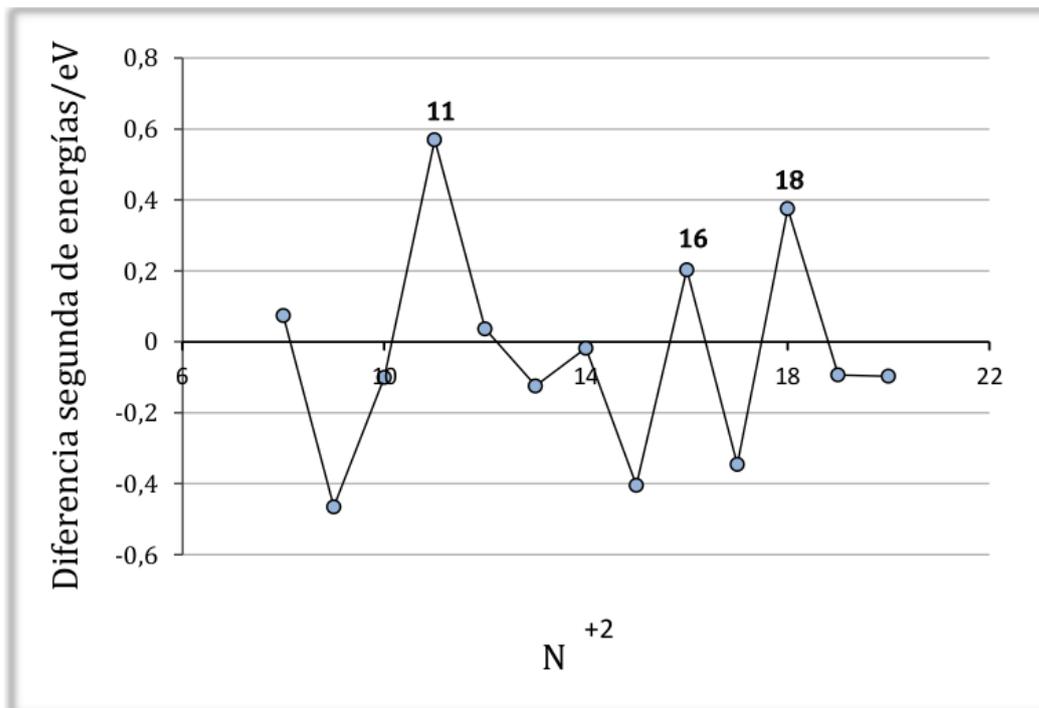


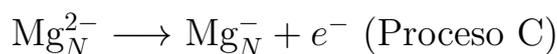
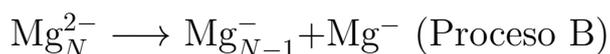
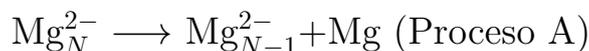
Figura 4.21: Diferencia segunda en energías para dicaciones  $Mg_N^{+2}$

Como era de esperar a tenor de la discusión anterior, las energías de eva-

poración de un catión  $\text{Mg}^+$  no explican bien las abundancias experimentales. Ciertamente se aprecian máximos locales para  $N = 18$  y  $21$  (siendo estrictos, al no haber calculado explícitamente  $\text{Mg}_{22}^{2+}$ , no estamos seguros del todo de un máximo local en  $N = 21$ . Ese cálculo es otra de las cosas que debe completarse en estudios futuros). Pero no se aprecia nada en  $N = 11$  o  $N = 16$ , y parece que  $N = 17$  es casi tan estable como  $N = 18$ .

Sin embargo, cuando observamos la gráfica de  $\Delta_2$ , inmediatamente apreciamos valores grandes y positivos para  $N = 11, 16$  y  $18$ , en perfecto acuerdo con el experimento. Además reproducimos mínimos muy acusados en las abundancias de los tamaños  $N = 15, 17, 19$  y  $20$ , y un ligero máximo en  $N = 8$  que también aparece en el experimento. De nuevo, al no haber calculado  $\text{Mg}_{22}^{2+}$  no tenemos Traducción el valor de  $\Delta_2$  para  $N = 21$ , pero el excelente acuerdo alcanzado nos hace prever que obtendríamos también un máximo acusado en  $N = 21$ . Que sólo la gráfica de  $\Delta_2$  esté en buen acuerdo con el experimento sugiere que la interpretación teórica de las abundancias experimentales dada más arriba es la correcta.

De modo similar a los dicaciones, para los dianiones  $\text{Mg}_N^{2-}$  se presentan los procesos de decaimiento más probables:



Vemos que para dianiones hay un camino adicional muy probable, que consiste en la ionización del agregado, es decir, la “evaporación” de un electrón. La energía umbral asociada con ese proceso ocurre cuando el electrón queda sin energía cinética adicional, y es igual a la afinidad electrónica del anión  $\text{Mg}_N^-$ .

Con el mismo razonamiento del caso anterior, se procede a observar cuál de los tres procesos es el que debemos tomar como adecuado comparando sus energías de disociación:

En el caso de los agregados de carga  $-2$ , el tercer proceso es tan favorable que es exotérmico para todos los tamaños estudiados, es decir, los di-aniones

Energías $Mg_N^{2-}$			
N	Proceso A	Proceso B	Proceso C
8	4,36	0,46	-1,62
9	4,29	0,43	-1,49
10	4,76	0,68	-1,48
11	4,86	0,73	-1,27
12	4,29	0,82	-1,17
13	4,25	0,84	-1,15
14	4,37	0,94	-1
15	4,39	0,98	-0,92
16	4,80	1,14	-0,76
17	4,59	1,27	-0,90
18	4,94	1,29	-0,64
19	4,56	1,21	-0,46
20	4,66	1,18	-0,65
21	4,75	1,23	-0,57

sufren espontáneamente un proceso de auto-ionización y por lo tanto ninguno es estable. Aunque no hemos encontrado experimentos sobre di-aniones, nuestros cálculos sugieren que el tamaño mínimo para la aparición de di-aniones estables es mayor que 21, el máximo tamaño aquí estudiado. Extrapolando de manera algo burda la evolución de las afinidades electrónicas, podemos proporcionar un tamaño de aparición aproximado de  $N \approx 26$ . Este es un resultado crucial en el análisis de los di-aniones,  $N \approx 26$  es el tamaño mínimo donde se espera encontrar estructuras estables. Puesto que en este estudio solo se ha llegado a estudiar hasta el agregado  $N = 21$ , habría que concluir esta hipótesis en investigaciones posteriores.

#### 4.2.5. Estabilidad y propiedades electrónicas de los agregados

Las abundancias relativas de los agregados pueden ser causa de dos factores. Por una parte, por los efectos de cierre de capas geométricas: los números mágicos se explicarían por estructuras muy compactas y “perfectas” (sin vacantes o átomos poco coordinados en su superficie), que serían favorables a la energía. Por otra parte, por los efectos de cierre de capas electrónicas, que suelen dominar en agregados de tamaño pequeño y con electrones de valencia deslocalizados. Precisamente son éstos últimos los únicos efectos visibles en el modelo Jellium, donde por ejemplo el modelo esférico predice números mágicos cuando el número de electrones del agregado es  $N_e = 2, 8, 18, 20, 34, 40, \dots$

No es siempre sencillo interpretar si la estabilidad viene dominada por las propiedades geométricas o las electrónicas. Generalmente, es una combinación de ambas, y sólo en algunos casos uno de los dos factores dominará claramente en la estabilidad. En esta sección, seguiremos analizando otros indicadores de estabilidad, pero esta vez correspondientes a las estabilidades electrónicas. De esta manera, se verá en qué casos correlaciona la estabilidad electrónica con la estabilidad energética total.

En este trabajo, consideraremos tres indicadores de estabilidad electrónica: el potencial de ionización, la afinidad electrónica y el GAP.

#### Potencial de ionización

El potencial de ionización es la energía que cuesta arrancar un electrón del sistema. Para un agregado neutro, se define como:

$$PI(N) = E_N^+ - E_N,$$

donde  $E_N$  es la mínima energía del agregado neutro y  $E_N^+$  la correspondiente mínima energía del agregado catiónico. Como vimos, en general el agregado no tiene la misma geometría de equilibrio en estado neutro y cargado, y por lo tanto esta definición nos proporciona un potencial de ionización adiabático.

Un potencial de ionización elevado implica que el agregado tiene una estructura electrónica muy estable. Esto suele ocurrir, en particular, cuando el número de electrones es el exacto para completar una capa electrónica.

A continuación se presenta el potencial de ionización de los agregados

neutros:

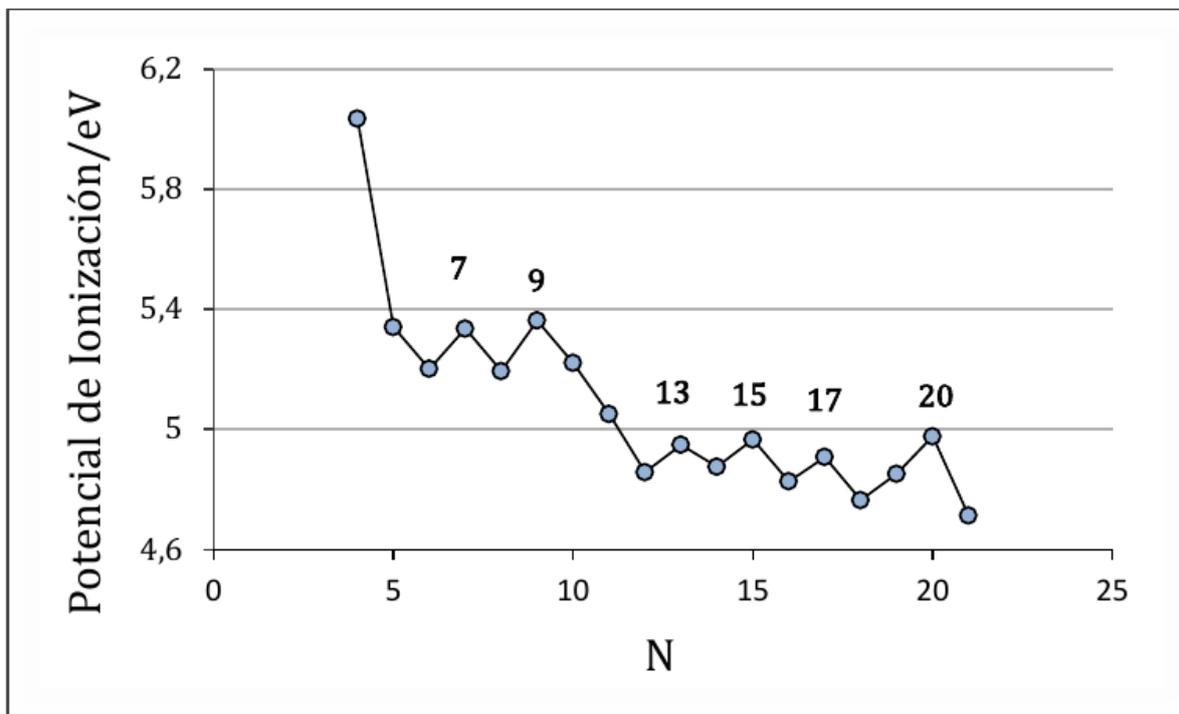


Figura 4.22: Potencial de ionización de agregados  $Mg_N$

En la curva del potencial de ionización se aprecia una tendencia general decreciente según aumentamos el tamaño; superpuesto a esa tendencia general, se observan máximos locales para los tamaños  $N = 7, 9, 13, 15, 17$  y  $20$ , que se corresponden con un número de electrones de valencia  $N_e = 14, 18, 26, 30, 34$  y  $40$ . Tres de los cuales ( $N_e = 18, 34, 40$ ) coinciden con cierres de capas electrónicas en el modelo Jellium esférico. Los otros ( $N_e = 14, 26, 30$ ) coinciden con cierres secundarios (de subcapas electrónicas) en modelos jellium esferoidales. Todos estos tamaños muestran una gran estabilidad, bien en la energía de evaporación, bien en el indicador  $\Delta_2$ . Teniendo esto en cuenta podemos concluir que las estabilidades discutidas en la sección anterior para agregados neutros tienen un origen principalmente electrónico, y concuerdan con la alta estabilidad esperada para estos tamaños en el modelo Jellium.

Es interesante resaltar que existe un descenso más acusado del potencial

de ionización justo después de  $N = 9$ . En el rango de tamaños  $N = 9 - 12$  el agregado  $Mg_9$  es el más estable electrónicamente, pero  $Mg_{10}$  sería de todos modos más abundante debido a la gran inestabilidad de  $Mg_{11}$  y  $Mg_{12}$ , que parece ser debida también a efectos electrónicos a tenor de los resultados de la figura 22.

### Afinidad electrónica

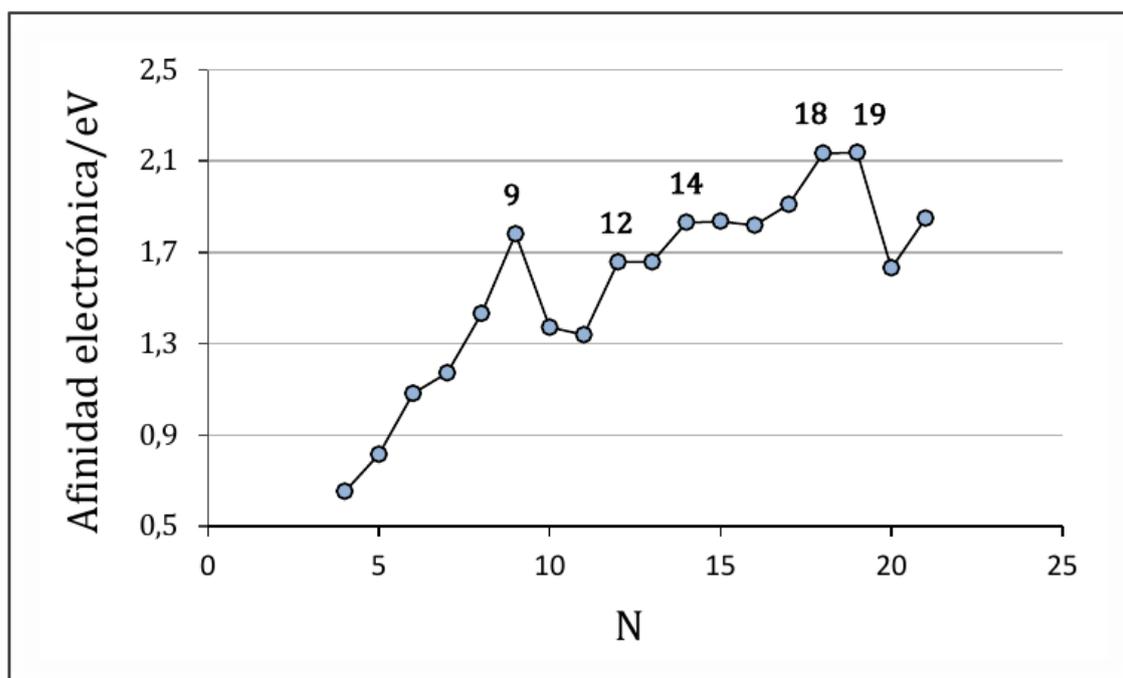
La afinidad electrónica es la energía que gana el sistema cuando se le añade un electrón. Para un agregado neutro se define como:

$$AE(N) = E_N - E_N^- \quad (4.3)$$

donde  $E_N^-$  corresponde a la energía del agregado aniónico. De nuevo, utilizamos las energías de mínima energía en el cálculo, con lo que la afinidad electrónica es también una magnitud adiabática. Por supuesto, una afinidad negativa implicaría que cuesta energía añadir un electrón al agregado.

Al contrario que el potencial de ionización, la afinidad electrónica no es una medida directa de estabilidad electrónica. Sin embargo puede ser también reveladora de la estructura de capas electrónica de un agregado. Por ejemplo, se espera observar una afinidad electrónica alta en agregados a los que les falta un electrón para llenar capa. En un agregado con capas completas, normalmente existe un gap grande entre el último orbital ocupado y el primero desocupado y, si eso ocurre, se verá un mínimo acusado en la afinidad electrónica en los cierres de capas. Pero nótese que nada prohíbe en principio que un agregado sea muy estable electrónicamente (PI alto) y tenga también una afinidad electrónica alta (eso puede ocurrir si el primer orbital desocupado tiene también una energía muy estable).

A continuación se presenta la afinidad electrónica de los agregados neutros:

Figura 4.23: Afinidad Electrónica de agregados  $Mg_N$ 

Analizando la figura superior, observamos una tendencia general creciente, al contrario que en el potencial de ionización. Esto implica que la estabilización energética al añadir un electrón es mayor en estructuras con  $N$  mayor. Superpuesto a esa tendencia general, observamos descensos acusados para  $N = 10$  y  $20$ , justamente los dos cierres de capas principales. Esos agregados, con  $20$  y  $40$  electrones respectivamente, deben tener pues un gap grande en acuerdo con el modelo jellium. Es interesante que  $Mg_{11}$ , con dos electrones por encima del cierre de capas, tenga una afinidad electrónica aun menor que  $Mg_{10}$ , lo que indica que no quiere electrones adicionales y posiblemente correlaciona con el brusco descenso en estabilidad electrónica en el rango  $N = 10 - 12$  observado en el potencial de ionización.

Para tamaños próximos a cerrar capa observamos máximos en la afinidad electrónica, por ejemplo para  $N = 9$  y  $N = 18 - 19$ .  $Mg_9$  es pues un ejemplo de sistema con un potencial de ionización alto (por el cierre de capas para  $N_e = 18$  electrones) y al mismo tiempo una afinidad electrónica alta (por la proximidad del siguiente cierre de capas en  $N_e = 20$  electrones).

## GAP

El denominado GAP fundamental se corresponde con la energía de excitación más baja del sistema, y se calcula restando la afinidad electrónica del potencial de ionización:

$$GAP(N) = PI(N) - AE(N) \quad (4.4)$$

En general, cuanto mayor es el GAP menos reactivo será el agregado, porque más le costará tanto ceder como admitir electrones; en cambio, cuanto menor sea el GAP tendrá más facilidad para reaccionar. Cuando existe un cierre acusado en la estructura de capas electrónica, se espera observar un máximo en el valor del GAP, al igual que ocurre con los átomos inertes de la última columna de la tabla periódica. Seguidamente presentamos la energía de GAP fundamental en función del número de átomos en el agregado:

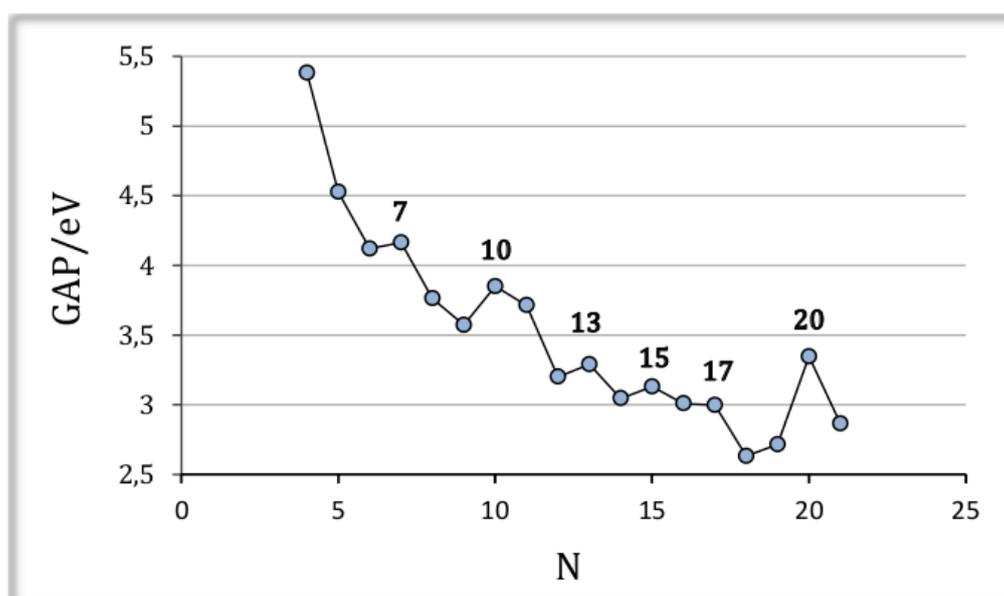


Figura 4.24: Gap fundamental de agregados  $Mg_N$

El GAP fundamental disminuye según aumentamos el número de átomos en el agregado, por ello observamos una tendencia decreciente en la figura superior. Sin embargo, los agregados con  $N = 7, 10, 13, 15, 17$  y  $20$  son estructuras especialmente estables comparando con su tamaños vecinos. Recalcamos que  $N = 10$  y  $N = 20$  corresponden al número de electrones de valencia necesarios para completar una capa electrónica, y estos resultados

confirman su gran estabilidad. Nótese también que  $Mg_9$  no muestra un gap muy acusado debido a su valor muy elevado de la afinidad electrónica, con lo que la gráfica del gap correlaciona casi perfectamente con las estabilidades observadas en el indicador  $\Delta_2$ .

La tendencia decreciente del gap va de la mano con una creciente metalicidad en el agregado (en el límite metálico el gap se cerraría por completo). Vemos que los cierres de capas son tamaños donde el gap vuelve a re-abrirse debido a la estructura de capas electrónicas esféricas, y justo después de los gaps se produce un cierre más acusado del gap.

### **GAP HOMO-LUMO**

Se denomina HOMO (por “Highest Occupied Molecular Orbital”) al último nivel ocupado y LUMO (por “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”) al primer nivel desocupado. Restando ambos niveles energéticos se obtiene el denominado GAP HOMO-LUMO. Al contrario que el gap definido en la sección anterior, que era una magnitud adiabática, el GAP HOMO-LUMO se corresponde con un proceso vertical, en el que la geometría del agregado no cambia después de transferirse un electrón de un orbital a otro. Es pues un indicador puramente electrónico, mientras que los anteriores incluían aun efectos de relajación geométrica.

Los agregados con un número de electrones tal que la última capa ocupada esté completa, tendrán generalmente un GAP HOMO-LUMO grande. Veamos los resultados obtenidos:

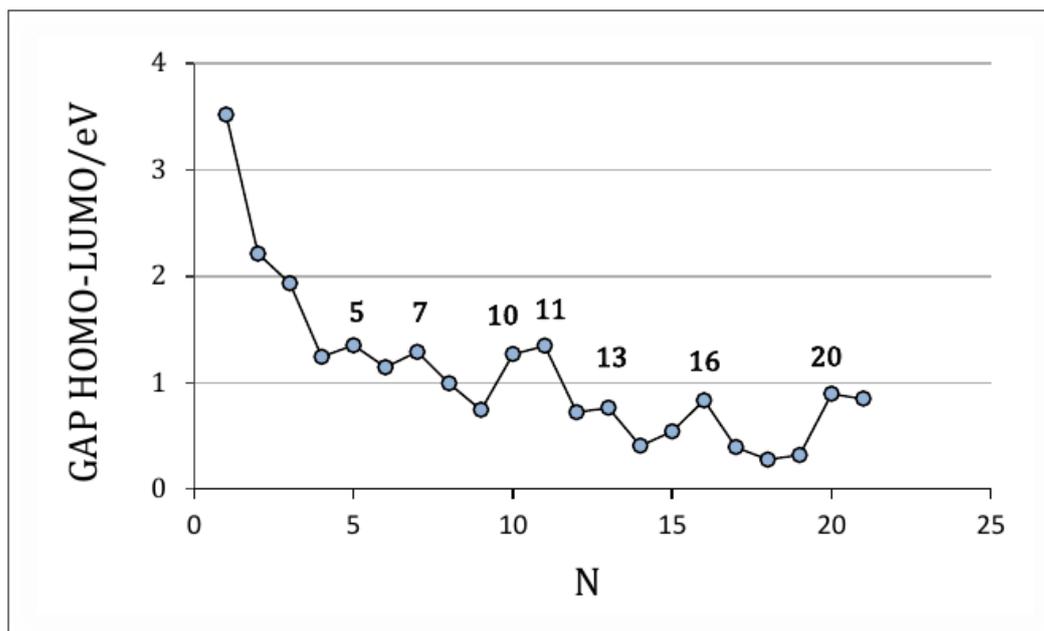


Figura 4.25: Gap HOMO-LUMO de agregados  $Mg_N$

La tendencia general decreciente es la misma en el GAP HOMO-LUMO y en el GAP fundamental. Muchos de los máximos valores observados en los dos gaps también correlacionan, pero existen algunas diferencias relevantes. Por ejemplo, el gap puramente electrónico es algo mayor en  $Mg_{11}$  que en  $Mg_{10}$ . Es éste un resultado extraño pues el cierre de capas ocurre para 20 electrones y no 22. Además observamos un máximo local para  $N = 16$  en vez de  $N = 15$ , lo que demuestra que la mayor estabilidad energética de  $Mg_{15}$  no es un efecto puramente electrónico, sino que influyen también efectos de empaquetamiento atómico.

#### 4.2.6. Conclusión del análisis electrónico

Para concluir con el análisis electrónico, aunque el modelo Jellium explica en gran parte los números mágicos obtenidos en los espectros de masas, los agregados de magnesio no satisfacen todas las predicciones de dicho modelo. Es cierto que gran parte de la estabilidad analizadas son de origen electrónico, pero aún se debe de analizar en más detalle la evolución de la metalicidad y la validez del modelo Jellium. La siguiente sección abordará este estudio analizando el espectro de autovalores con la secuencia de llenado Jellium.

## Capítulo 5

# Análisis de la metalicidad

En esta sección se realizará un estudio sobre la evolución de la metalicidad en agregados de Magnesio; para ello, se analizarán las densidades de estados electrónicos, comparando dichos resultados con los esperados en el modelo Jellium explicado en apartados anteriores. Solamente se estudian los agregados neutros para discutir si el modelo es coherente con nuestros resultados. Se podría realizar el mismo procedimiento para agregados cargados pero no se ha considerado necesario.

## 5.1. Análisis de la densidad de estados electrónicos

Este estudio se basa en los espectros de autovalores electrónicos obtenidos en el cálculo computacional (el código SIESTA escribe dichos autovalores en un fichero con extensión .EIG). El código incluye también una utilidad externa, el programa DOS (por “Density Of States”), que lee el archivo .EIG y escribe en un fichero la correspondiente densidad de estados. Esencialmente, lo único que hace este código externo es centrar una gaussiana, de anchura elegida por el usuario (en nuestro caso, 0.04 eV), alrededor de cada uno de los autovalores para así ensanchar las líneas y obtener un espectro más similar al que se observaría en una medida experimental de foto-emisión. El usuario también puede escoger el número total de puntos de la gráfica resultante (en nuestro caso, 1000 puntos son suficientes para obtener figuras suaves). La densidad de estados está normalizada de modo que integre al número total de electrones. De esta manera, se obtienen las gráficas de las siguientes figuras, donde mostramos las densidades de estados frente a la energía. Se analizarán los picos y se comprobará que son bastante compatibles con las predicciones de los modelos jellium.

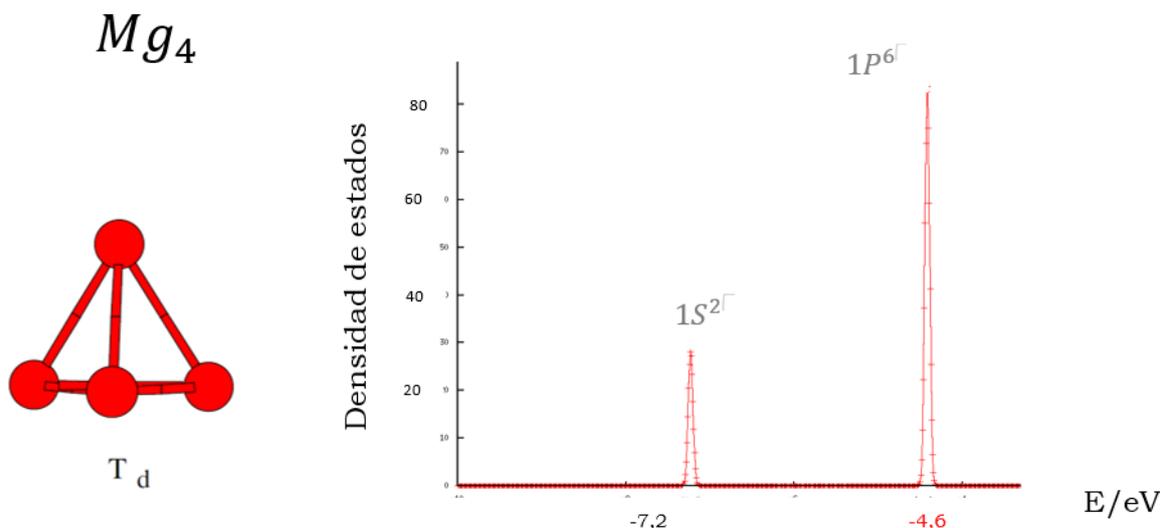
Si dos autovalores son muy próximos, es decir, si están cuasidegenerados, contribuirán a un único pico de la densidad de estados debido al ensanchamiento de las líneas. Pero dado que están normalizados y la integral de la curva sobre los niveles ocupados nos proporciona el número de electrones, se diferenciará dicha degeneración por la altura del pico. Es decir, el área debajo del pico representa el número de electrones que contiene y simula el ensanchamiento de línea que se observa en espectros fotoelectrónicos.

Se mostrarán sólo los resultados más representativos, es decir para unos pocos tamaños concretos, dado que el objetivo de este apartado es entender si los resultados obtenidos son compatibles con las predicciones del modelo Jellium, y para este fin no es necesario mostrar todos los resultados. La notación para designar a los orbitales moleculares es similar a la que se utiliza en los átomos, con la diferencia de utilizar letras mayúsculas en vez de minúsculas y que no hay restricciones al número cuántico principal dado que el potencial no es Coulombiano. El esquema de llenado teórico y en el que nos basaremos para designarlos en los diagramas es el proporcionado por el modelo de jellium esférico:  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} 2D^{10} 3S^2 1H^{22} \dots$ . Al igual que en átomos, éste es el ordenamiento observado en la mayoría de los casos, pero puede haber agregados con un orden de llenado distinto, ya que

el orden de llenado depende de la forma del potencial radial efectivo. Nos fijaremos en los cierres de capas y en el orden de llenado, así como en las rupturas de degeneración resultantes de una forma no esférica del agregado.

En efecto, sabemos que los números mágicos del modelo esférico ocurren para  $N_e = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, \dots$ . Pero en los casos en los que el desdoblamiento energético dentro de una capa sea lo suficientemente grande, pueden generarse nuevos gaps y en consecuencia nuevos números mágicos. Por ejemplo, los modelos jellium elipsoidales predicen un número mágico secundario para  $N_e = 30$  electrones si la forma del agregado es muy alargada (prolate). Para ese valor de  $N_e$ , el esquema de llenado anterior da una capa de valencia  $1F^{10}$ . Si la forma del fondo positivo jellium es muy prolate (alargada a lo largo del eje  $z$ ), los dos orbitales  $1F$  con  $M = \pm 3$  serán muy poco estables, lo que abre un importante gap HOMO-LUMO en la densidad de estados.

En cuanto a la degeneración de los picos observados, podremos encontrar degeneraciones esenciales, que son causa de la simetría de la molécula (definida por el grupo puntual), o también se puede encontrar degeneraciones accidentales, las cuales previamente no se habían predicho. En las figuras que siguen se diferenciará, para una mejor comprensión, las energías degeneradas y no degeneradas, mostrando en color negro los picos no degenerados y en color rojo los degenerados. En dichas representaciones, también se indican los orbitales asignados a cada pico en la densidad de estados. Se debe enfatizar que estas interpretaciones tienen un carácter orientativo; estrictamente haría falta una visualización explícita de los orbitales para corroborar que la asignación de los picos es la correcta. Sin embargo, este apartado nos ofrece un análisis completo del espectro de autovalores.

Figura 5.1: Densidad de estados de  $Mg_4$ 

La primera representación de densidad de estados corresponde al agregado  $Mg_4$ , que contiene 8 electrones de valencia. La estructura electrónica se corresponde exactamente con la del modelo Jellium esférico:  $1S^21P^6$ . Recordemos que  $Mg_4$  tiene simetría  $T_d$  al ser un tetraedro regular, donde los tres momentos de inercia principales son exactamente iguales. En otras palabras, el grupo  $T_d$  respeta la degeneración esencial de los orbitales  $P$ , y puede considerarse “esférico” en ese sentido.  $N_e = 8$  es uno de los números mágicos que predice el modelo jellium, y nuestros cálculos *ab initio* acuerdan con esta predicción, incluyendo un valor alto del GAP. Esta estructura es la más simétrica de todas las analizadas, y por ello concuerda tan bien con el modelo Jellium esférico. Por último, aunque no se muestran los orbitales desocupados en la figura, hemos comprobado que el orbital  $2S$  es el LUMO en  $Mg_4$ , en vez del  $1D$ . Aparentemente esto se debe a la pequeñez de este agregado y al carácter más penetrante de los orbitales  $S$ , es decir, el máximo radial de los orbitales  $1D$  desocupados se sitúa en una zona externa al tetraedro debido al efecto de repulsión centrífuga. Sin embargo, como veremos a continuación con un ejemplo, en el rango de tamaños  $N = 5 - 9$  puede ser la capa  $1D$  la que se va llenando antes que la  $2S$ , es decir, los niveles  $1D$  se van estabilizando conforme van siendo ocupados por electrones ya que el tamaño del agregado también crece, lo que crea una interesante competición entre las capas  $1D$  y  $2S$ .

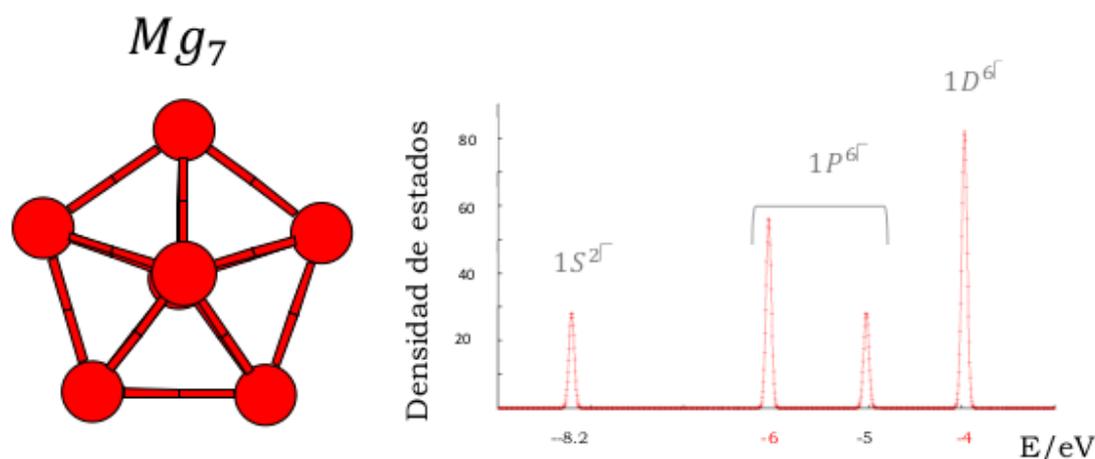


Figura 5.2: Densidad de estados de  $Mg_7$  en su configuración  $D_{5h}$

A continuación mostramos la densidad de estados del  $Mg_7$ . Recordamos que esta estructura corresponde a una bipirámide de base pentagonal con simetría  $D_{5h}$ , un grupo que admite representaciones irreducibles doblemente degeneradas como máximo. Este agregado es mucho menos esférico que el anterior, de hecho tiene una forma claramente oblate, y en consecuencia encontramos una mayor fragmentación de cada capa en varias subcapas. Además, y al contrario que en el caso anterior, la última capa no está llena, ya que faltarían 4 electrones para poder tener una capa  $1D$  completa. La distorsión oblate provoca que los orbitales  $P_x$  y  $P_y$  sean más estables que el  $P_z$ , y la alta simetría  $D_{5h}$  explica la degeneración (esencial) de los orbitales  $P_x$  y  $P_y$ . Además el siguiente pico, que tentativamente hemos asignado como  $1D^6$ , contiene 6 electrones. Bajo el grupo  $D_{5h}$ , la capa  $1D$  debería desdoblarse en tres representaciones irreducibles distintas, correspondientes a  $M = \pm 2$ ,  $M = \pm 1$  y  $M = 0$ , con lo que este sistema muestra una cuasidegeneración accidental. Claramente, debido a la forma oblate de la estructura, los niveles  $1D$  con  $M = \pm 2$  serán los más estables, y eso explica 4 de los 6 electrones.

Sin visualizar explícitamente los orbitales, no estamos seguros de si los otros 2 electrones ocupan un orbital  $1D$  con  $M = 0$  o la capa  $2S$ , es decir,

no sabemos si la asignación correcta de ese pico es  $1D^6$  o  $1D^42S^2$ . A falta de estudios futuros, hemos escogido la primera opción a efectos prácticos en la figura.

En cualquier caso el acuerdo con modelos jellium elipsoidales sigue siendo muy bueno. Este es un ejemplo de capa incompleta y forma no esférica.

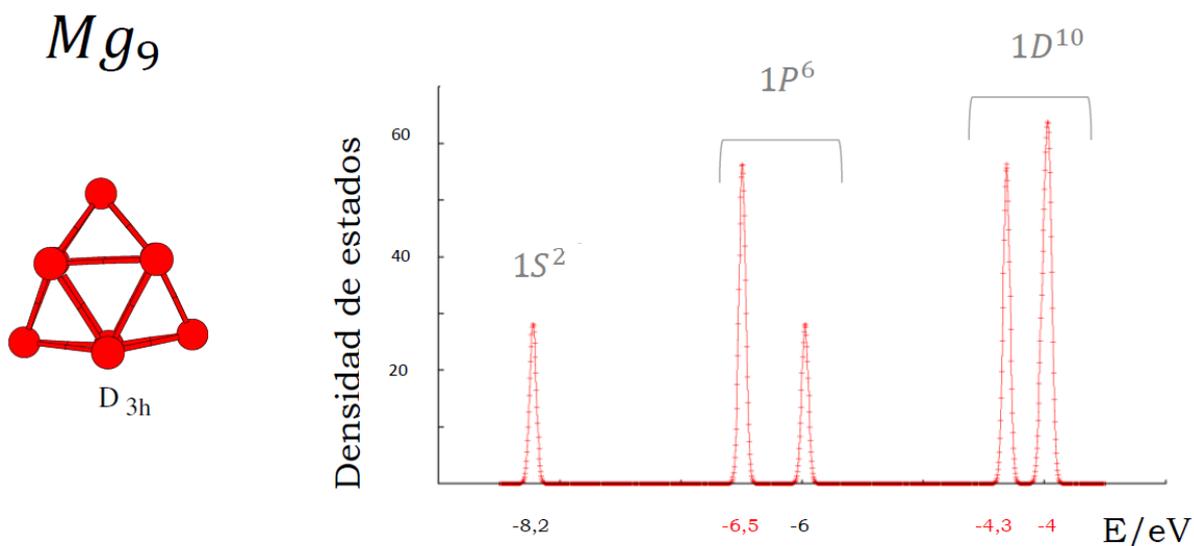


Figura 5.3: Densidad de estados de  $Mg_9$  en su configuración  $D_{3h}$

El siguiente ejemplo es  $Mg_9$ , que contiene 18 electrones y cuya estructura se basa en un prisma trigonal que pertenece al grupo  $D_{3h}$ . Los tres átomos que cubren las caras ecuatoriales del prisma provocan de nuevo una distorsión oblate, explicando así la mayor estabilidad de  $P_x, P_y$  frente a  $P_z$ . En el último orbital ocupado volvemos a tener una cuasidegeneración accidental, ya que el último pico contiene 6 electrones. De nuevo no podemos estar del todo seguros de si la asignación correcta de los dos últimos picos es  $1D^{10}$  o  $1D^82S^2$ . Lo que sí está claro es que el pico más estable de los dos se corresponde con los orbitales  $1D$  con  $M = \pm 2$ , y que el pico menos estable contiene a los orbitales  $1D$  con  $M = \pm 1$ , pero los dos electrones adicionales podrían ocupar el  $1D$  con  $M = 0$  o el  $2S$ . En la figura hemos anotado tentativamente la configuración  $1S^21P^61D^{10}$  correspondiente al número mágico de 18 electrones, lo que concuerda con la alta estabilidad del agregado.

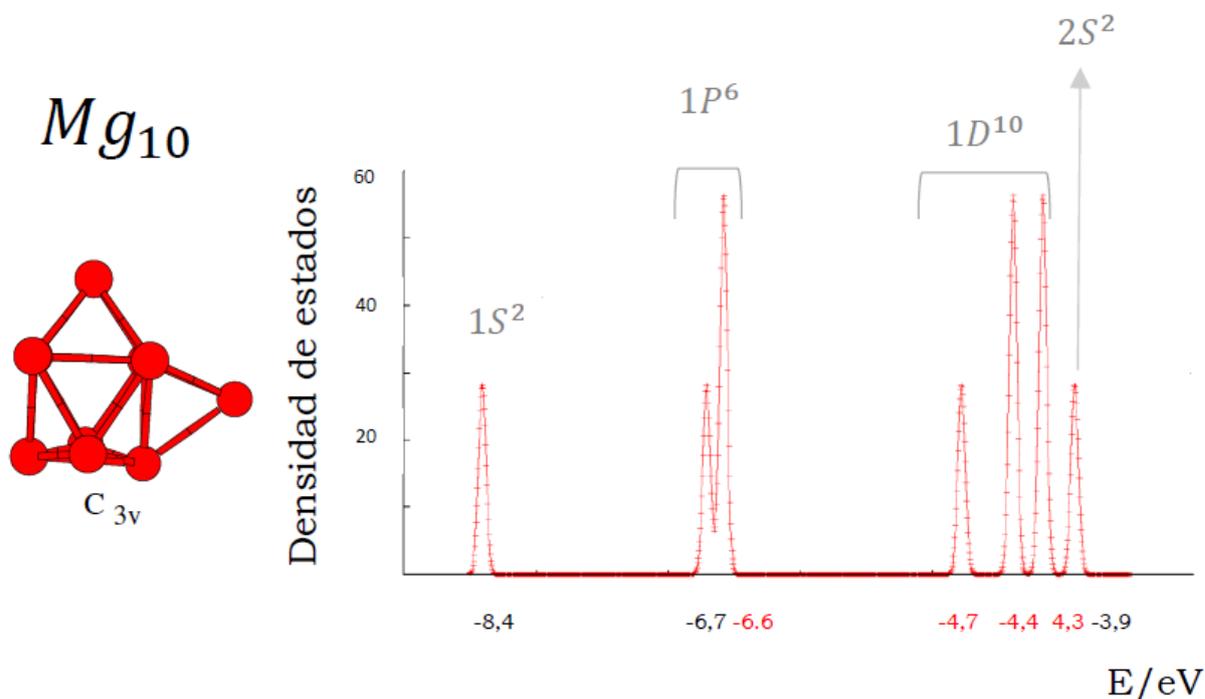


Figura 5.4: Densidad de estados de  $Mg_{10}$  en su configuración  $C_{3v}$

El agregado mágico  $Mg_{10}$  se obtiene añadiendo un átomo a  $Mg_9$  a lo largo del eje  $z$ , lo que cambia el carácter de la distorsión hacia una forma prolate. Así, vemos que ahora  $P_z$  es más estable que  $P_x, P_y$ . Además ahora hay menos dudas en la asignación de los demás picos, al fijarnos en el patrón de degeneraciones. El pico a  $-4.7$  eV contiene sólo 2 electrones y debe corresponder al orbital  $1D$  con  $M = 0$ , que es ahora el más estable de la capa  $1D$  debido a la distorsión prolate. Por lo tanto, no hay duda de que el último orbital ocupado es el orbital  $2S^2$ . La configuración electrónica *ab initio* está en perfecto acuerdo con las predicciones jellium una vez se tiene en cuenta la forma no esférica del agregado.

La estructura de  $Mg_{15}$  es similar a la de  $Mg_9$ , un prisma trigonal sólo que más alargado al tener una capa más de átomos a lo largo del eje  $z$ . Constituye un ejemplo extremadamente revelador de lo acertadas que son las predicciones de modelos jellium elipsoidales en agregados con electrones deslocalizados. Como explicamos más arriba, estos modelos predicen que una forma muy prolate del agregado estabilizará mucho la estructura electrónica, pudiendo generar un número mágico secundario como de hecho ocurre en nuestros resultados *ab initio*. El desdoblamiento en las capas  $1P$  y  $1D$  es el esperado para una forma prolate y ha sido discutido en los tamaños previos: niveles con mayor valor absoluto de  $M$  son menos estables. Respecto de la capa  $1F^{10}$  incompleta, ocurre exactamente lo mismo. Los subniveles con  $M = 0, \pm 1$  están cuasidegenerados, y los dos subniveles con  $M = \pm 2$  forman el HOMO del agregado, creando un gap grande con los niveles  $1F$  y  $M = \pm 3$  que solaparían muy poco con la densidad de carga positiva de los iones.

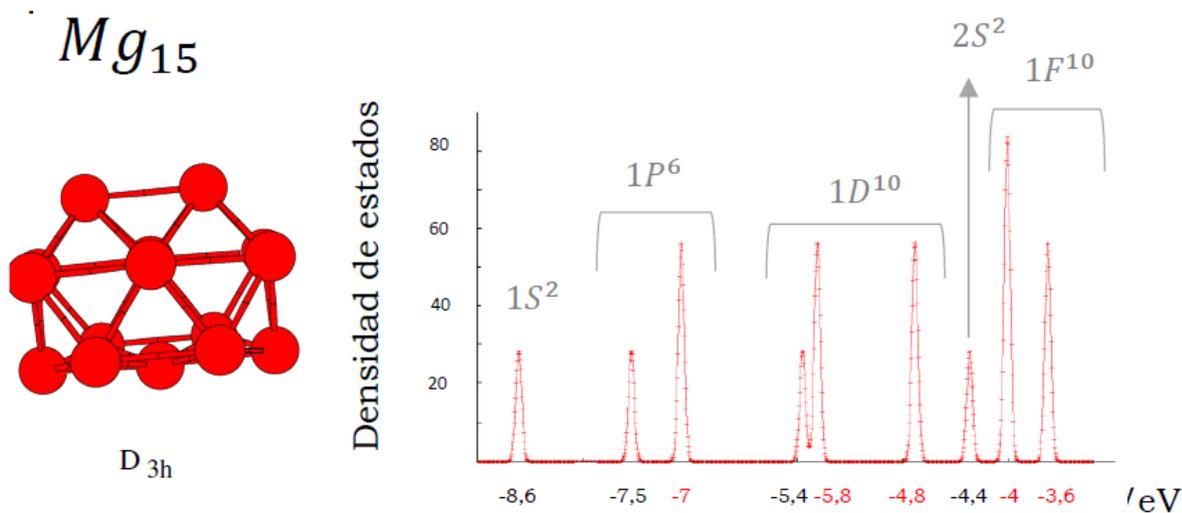
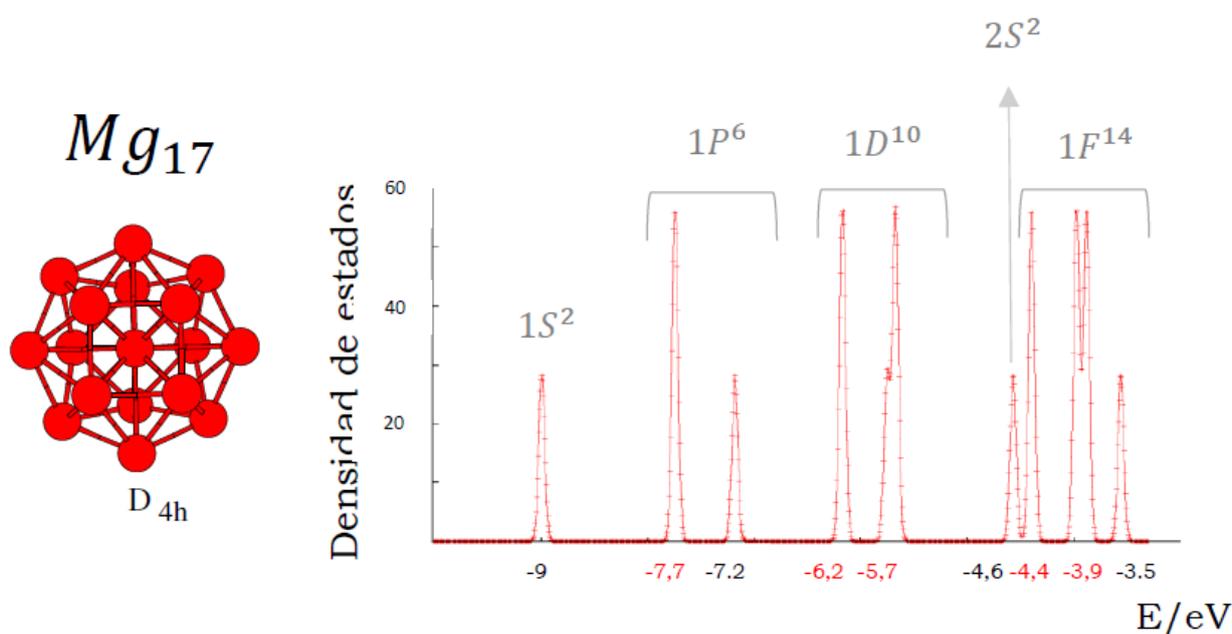
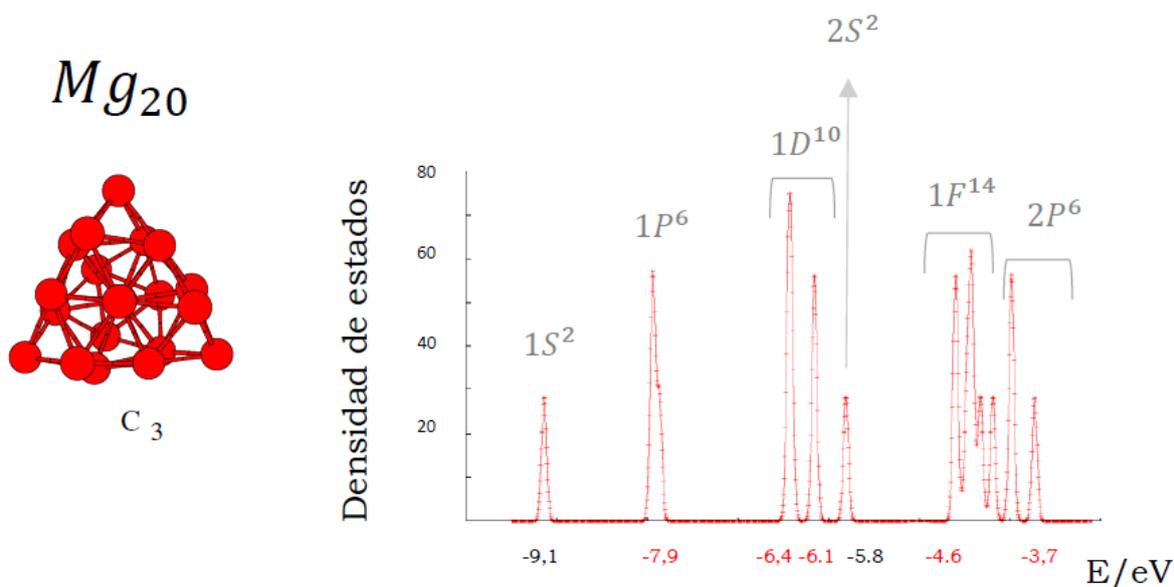


Figura 5.5: Densidad de estados de  $Mg_{15}$  en su configuración  $D_{3h}$


 Figura 5.6: Densidad de estados de  $Mg_{17}$  en su configuración  $D_{4d}$ 

$Mg_{17}$  pertenece al grupo  $D_{4d}$  y muestra una ligera distorsión oblate. Posee 34 electrones, uno de los números mágicos en el modelo jellium esférico. La densidad de estados es de nuevo perfectamente compatible con la asignación jellium  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14}$ , una vez se tiene en cuenta la ligera distorsión oblate de la estructura.


 Figura 5.7: Densidad de estados de  $Mg_{20}$  en su configuración  $C_3$ .

$Mg_{20}$ , correspondiente al grupo de simetría ( $C_3$ ), posee una estructura piramidal simétrica y su densidad de estados se ajusta a lo esperado para un número mágico de 40 electrones.

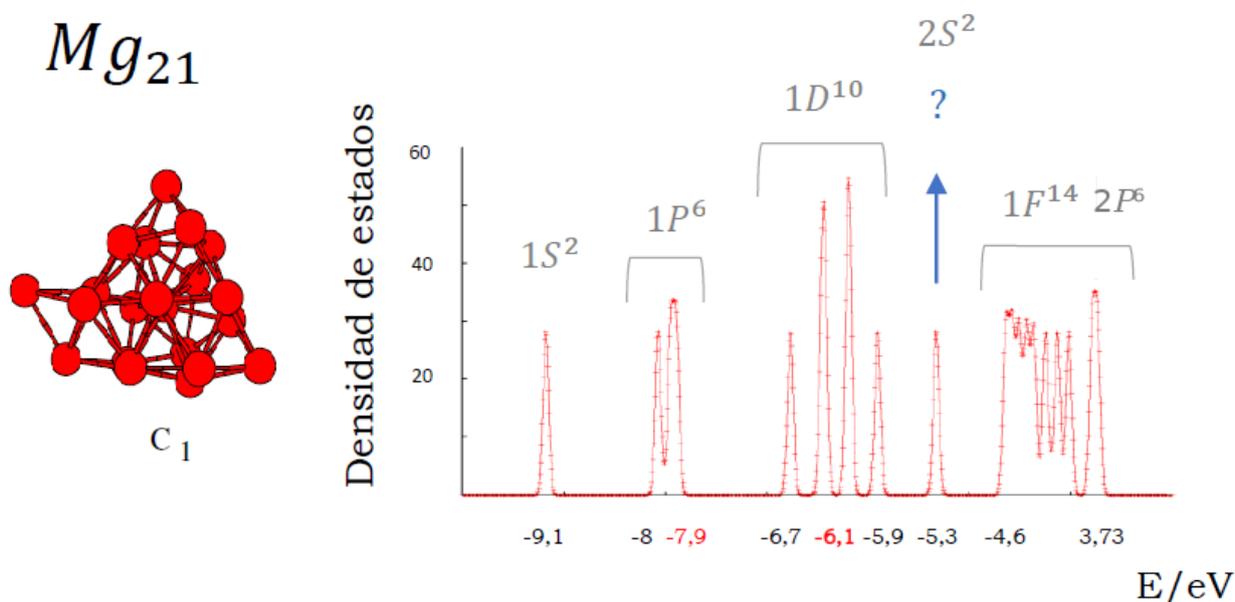


Figura 5.8: Densidad de estados de  $Mg_{21}$  en su configuración  $C_1$ .

$Mg_{21}(C_1)$  se basa en la estructura del  $Mg_{20}$  añadiéndole un átomo sobre una arista. Esto rompe todas las simetrías y causa que el espectro de densidades de estados cambie. Comparándolo con el anterior caso, el orbital  $1P^6$  se desdobla en 3 picos distintos, los cuales se encuentran muy próximos entre sí. El orbital  $1F^{14}$  se desdobla en picos con dos electrones cada uno, y sólo quedan algunas cuasidegeneraciones accidentales. Pero aparte de los desdoblamientos producidos por una menor simetría, la mayoría de los picos aparecen en el mismo rango de energías que en  $Mg_{20}$ . La única diferencia realmente sustancial es la aparición de un nuevo pico a  $-5.3\text{eV}$ . Aunque este pico no se puede asignar con certeza sin visualizarlo explícitamente, su energía es extraña. Es de esperar que los dos electrones adicionales en  $Mg_{21}$  poblasen el LUMO de  $Mg_{20}$ , y que por lo tanto el pico adicional fuese el de menor energía. Que aparezca a una energía más profunda que las “bandas”  $1F$  y  $2P$  nos recuerda a los niveles de impurezas localizadas en materiales extensos, que suelen ubicarse en los gaps prohibidos de energía de la densidad de estados del huésped. Como se puede observar, en este agregado la teoría del modelo Jellium no va a ofrecer buenas predicciones, porque el último electrón

del vértice de la estructura no está deslocalizado por el metal, si no que está localizado. Esto contradice las condiciones del modelo de que los electrones deben estar deslocalizados, por lo que en este caso particular, la representación de densidades de estados nos ofrece un espectro detallado de donde se encuentran los electrones.

## Capítulo 6

# Conclusiones

En este último apartado, se exponen los principales resultados obtenidos a lo largo del trabajo, englobando las distintas conclusiones que se han venido desarrollando en el capítulo anterior.

Se han calculado estructuras de mínima energía a partir del método de primeros principios junto con un correcto funcional de intercambio y correlación y un número adecuado de electrones de valencia que garantiza la validez de las formas obtenidas.

En el estudio de la estructura geométrica, se ha estudiado el comportamiento del patrón de crecimiento. Y se ha visto en qué medida la ausencia de un electrón afecta a la estructura, entre otras cosas. En general, los cationes tienen estructuras menos estables que los agregados neutros, con la excepción del  $Mg_{21}^+$ , que posee una estructura más compacta que para el caso neutro. Comparando el comportamiento de los cationes con el de los agregados con carga  $q=+2$ , vemos que para este segundo caso se da un comportamiento similar al primero, pero mucho más pronunciado. En general, en los agregados con carga positiva va siendo más cercano a los agregados neutros.

En cambio, para el caso de los agregados  $Mg_N^-$  se oponen al comportamiento de los agregados con carga positiva, y no se aprecia una tendencia hacia una baja coordinación, es más, existen bastantes casos donde la estructura del anión es más compacta que la del neutro. En los agregados  $Mg_N^{-2}$ , al tener más carga negativa, en  $N$  pequeños dominan los efectos electrónicos sobre el efecto de empaquetamiento atómico de las estructuras. Dado que existe una

gran concordancia entre los resultados obtenidos por nosotros y los aportados por la bibliografía, tenemos certeza de que son correctos, y gracias a esto se ha podido afirmar que los resultados en los que no teníamos bibliografía, de la misma manera son también correctos.

Por otra parte, estudiando los indicadores de estabilidad y comparando con los espectros de masas experimentales, se observa que los datos concuerdan satisfactoriamente con la bibliografía en  $\text{Mg}_N^+$ ,  $\text{Mg}_N^-$  y  $\text{Mg}_N^{+2}$ . Se ha observado que en los cationes según aumenta el tamaño  $N$  el agregado se hace más estable. Pero aunque en general estos resultados están en buen acuerdo con los experimentos, se debe de puntualizar que en el agregado  $\text{Mg}_{18}^+$  no se ha podido encontrar la estructura correcta. Esto se puede discutir con mayor precisión utilizando otro funcional de intercambio y correlación más preciso, dejando este punto abierto para futuros estudios. Quitando esta excepción, nuestros datos explican muy bien los resultados, por lo que se puede afirmar que sí que se están midiendo los cationes, verificando a los autores [11], los cuales no estaban seguros si los resultados eran agregados neutros o cationes (por las condiciones del experimento), por lo que esa duda queda concluida.

En las estructuras neutras se ha visto que los resultados no se parecen a los de la bibliografía, lo que ha sugerido que en realidad se está midiendo estabilidades catiónicas.

En cuanto a los agregados  $\text{Mg}_N^{-2}$ , el camino que sigue es el de la "evaporación" de un electrón. Es decir, sufre un proceso de autoionización, y por lo tanto ninguno es estable. Un resultado importante es que se ha extrapolado que empieza a ser estable para  $N \simeq 26$ . Pero esta hipótesis será necesario validarla en investigaciones posteriores.

Luego, en cuanto a la estabilidad electrónica, se ha llegado a la conclusión de que en los agregados neutros la estabilidad tiene un origen principalmente electrónico y esto concuerda con el modelo Jellium.

La afinidad electrónica nos ha enseñado que la estabilización energética al añadir un electrón es mayor en las estructuras con un  $N$  mayor. El GAP se correlaciona casi perfectamente con las estabilidades observadas en el in-

---

dicador  $\Delta_2(N)$ . Y es que el GAP tiene una creciente metalicidad. Por otro lado, otra de las magnitudes estudiadas en el trabajo es el GAP HOMO-LUMO, donde se han obtenido varias conclusiones, pero la más importante es que nos ha permitido demostrar que el agregado de Mg15 tiene una mayor estabilidad. Sin embargo, esta estabilidad no viene dada por un factor puramente electrónico, sino que también se ve afectada por el empaquetamiento atómico.

Finalmente, el último apartado, se ha realizado para discutir si los resultados obtenidos son coherentes con los datos bibliográficos basándonos en el estudio de los autovalores obtenidos. De esta manera, se ha llegado a la conclusión de que existe una gran concordancia entre los datos obtenidos mediante cálculos ab-initio y aquellos obtenidos a partir del modelo Jellium. Aunque como se esperaba, los datos de ambos modelos discrepan para el último agregado estudiado ( $N=21$ ), donde el último átomo no está localizado por el metal, y por lo tanto, no puede ser bien descrito a partir del modelo Jellium.

Como conclusión final, a lo largo de todo nuestro trabajo, se ha realizado un estudio exhaustivo y detallado de las propiedades asociadas a las distintas formas de organización de los átomos de magnesio. No se han estudiado solo los sistemas neutros, sino también sistemas con carga positiva y negativa. Esto ha permitido comparar los distintos sistemas entre si y estudiar como varían las características del mismo al variar la carga. Nuestro estudio por lo tanto supone una verificación de los datos previos; lo cual valida el método empleado en nuestro trabajo, y los resultados obtenidos, que sirven para corregir algunos experimentos en los cuales los resultados no eran fiables; además de mejorar y completar las conclusiones existentes, y añadir nueva información que todavía no había sido estudiada. Esto por lo tanto abre la puerta a la aparición de multitud de nuevas investigaciones.



---

## Capítulo 7

# Apéndice

```
SystemName          Mg4
SystemLabel         Mg4

NumberOfAtoms       4
NumberOfSpecies     1

%block ChemicalSpeciesLabel
  1 12 Mg
%endblock ChemicalSpeciesLabel

PAO.BasisType       split
%block PAO.BasisSizes
  Mg DZP
%endblock PAO.BasisSizes
PAO.EnergyShift     100.0 meV
PAO.SplitNorm       0.15
%block PAO.Basis
  Mg 3 # Define Basis set
  # Species label, number of l-shells
  # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
  n=3 0 2 P 2
  9.316 6.341
  1.000 1.000
  n=3 1 2 # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
  9.316 6.341
  1.000 1.000
  n=3 2 2
  9.316 6.341
  1.000 1.000
%endblock PAO.Basis

NetCharge           0
AtomicCoordinatesFormat Ang
LatticeConstant     30.0 Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies < fort.15

XC.functional       GGA
XC.authors          PBE
SpinPolarized       false

MeshCutoff          180.0 Ry

MaxSCFIterations    200
DM.MixingWeight     0.2
DM.NumberPulay      3
DM.Tolerance        1.d-4

SolutionMethod      diagon
DivideAndConquer    true
ElectronicTemperature 200.0 K
#NumberOfEigenStates 100

MD.TypeOfRun        CG
MD.NumCGSteps       200
MD.MaxCGDispl       0.1 Bohr
MD.MaxForceTol      0.01 eV/Ang

WriteCoorInitial    true
WriteCoorStep       true
WriteForces          true
WriteDM              true
WriteCoorXmol       true
WriteMDXmol         true
WriteMDHistory       false
```

Figura 7.1: Fichero .fdf

# Bibliografía

- [1] Jones, R. O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, **61**, 689 (1989)
  
- [2] 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)*
  
- [3] Owen C. Thomas, Weijun Zheng, Shoujun Xu, and Kit H. Bowen, Jr. Department of Chemistry, Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland ; Onset of Metallic Behavior in Magnesium Clusters (2002)
  
- [4] Núñez, S. Thermal and structural properties of nanoclusters and nanoalloys. *Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica (2010)*
  
- [5] KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Modern Physics* **61**, 689 (1989)
  
- [6] Brack, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semi-classical approaches. *Reviews of Modern Physics*, **65**, 667. (1993)
  
- [7] DE HEER, W.A. The physics simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics* **65**, 611 (1993)

- 
- [8] M. Koskinen, P.O. Lipas, and M. Manninen, *Z. Phys. D* **35**, 285-297 (1995).
- [9] “Numerical Recipes”, W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, Cambridge University Press 1997.
- [10] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [11] DIEEDERICH, TH.; DÖPPENER, T; FENNEL, TH; TIGGESBÄUMKER, J; MEIWES-BROER, K.-H.; Shell structure of magnesium and other divalent metal clusters *Physical Review A*, **72**(2005)
- [12] Metallic evolution of small magnesium clusters J. Akola a , K. Rytönen, and M. Manninen Department of Physics, University of Jyväskylä, P.O. Box 35, FIN-40351 Jyväskylä, Finland Received 15 November 2000
- [13] Julius Jellinek\* and Paulo H. Acioli ‡; Magnesium Clusters: Structural and Electronic Properties and the Size-Induced Nonmetal-to-Metal Transition , ,60439 (2002)
- [14] IDEN HEIDARI; HEIDARI; SANDIP DE; S. M. GHAZI, STEHAM GOEDECKER, D. G. KANHERE; Structural Properties of Mg N (N = 10 56) Clusters: Density Functional Theory Study
- [15] The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models Walt A. de Heer