



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Modelización de propiedades estructurales y
electrónicas en nano-agregados de cobre**

Autor: Eva López Rojo

Tutor/es: Andrés Aguado Rodríguez

RESUMEN

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado reside en la obtención de las estructuras de mínima energía de agregados de cobre en un gran rango de tamaños, entre $N = 3$ y 41 átomos. Además de los agregados neutros Cu_N , se estudian los agregados cargados positiva y negativamente (Cu_N^+ y Cu_N^-). Asimismo, se estudia la estabilidad y propiedades electrónicas de estas estructuras.

Para lograr este objetivo, se utiliza un método de optimización local de primeros principios que se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), el cual se aplica tras una optimización global de la superficie de energía potencial. Esto posibilita un rastreo exhaustivo de la superficie, lo cual permite que se hayan mejorado y ampliado los resultados teóricos realizados hasta la fecha. Más aún, se han reproducido satisfactoriamente las medidas experimentales de espectros de masa y fotoemisión, aportando fundamento a las conclusiones obtenidas.

ABSTRACT

The main objective of this Final Degree Project resides in obtaining the lowest energy structures of copper clusters of a wide range of sizes, from $N = 3$ to 41 atoms. Not only are the neutral clusters Cu_N studied, but also the ones with positive and negative charges (Cu_N^+ and Cu_N^-). Additionally, the stability and electronic properties are studied for these structures.

In order to achieve this aim, a first-principles local optimization method based on Density Functional Theory (DFT) is used, which is applied subsequent to a global optimization of the potential energy surface (PES). This enables a thorough exploration of the PES, allowing theoretical studies to date to be improved and extended. Furthermore, experimental results of mass and photoemission spectroscopy are reproduced satisfactorily, giving foundation to the conclusions obtained.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	III
Abstract	IV
1. Introducción	1
2. Modelo Teórico	3
2.1. Teoría del Funcional de Densidad (DFT)	5
2.2. La energía de intercambio y correlación	7
2.2.1. Aproximaciones para E_{xc}	10
2.3. Pseudo-potenciales	11
2.4. El modelo Jellium	14
3. Método computacional empleado	17
3.1. Método de optimización global	18
3.2. Método de optimización local <i>ab-initio</i>	20
3.2.1. Detalles técnicos adicionales	23
4. Resultados y discusión	25
4.1. Descripción de las estructuras	26
4.1.1. Agregados neutros	26
4.1.2. Agregados cargados Cu_N^+	32
4.1.3. Agregados cargados Cu_N^-	36
4.1.4. Comparación con resultados teóricos previos	41

4.2. Reproducción e interpretación de espectros de masas	43
4.2.1. Motivación	43
4.2.2. Indicadores de estabilidad	45
4.2.3. Comparación y análisis de espectros de masas	46
4.3. Estabilidad y propiedades electrónicas de los agregados	56
4.3.1. Potencial de ionización	56
4.3.2. Afinidad electrónica	57
4.3.3. GAP	59
4.3.4. Conclusiones del análisis electrónico	61
5. Conclusiones	62
A. Apéndice	64

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En esta era en la que nos encontramos, en la que la miniaturización juega un papel clave en el desarrollo tecnológico, la nanociencia y la ciencia de materiales se han vuelto un foco de atención para la comunidad científica. Particularmente, ha suscitado un deseo por comprender las propiedades de estructuras metálicas a escala nanométrica.

Debido a la gran fracción de átomos que forman parte de la superficie en este tipo de estructuras, y del impacto de la disposición geométrica particular que adquieran los átomos que la conforman, sus propiedades pueden diferir drásticamente de las correspondientes a la escala macroscópica. De hecho, estas pueden cambiar de forma muy acusada al modificar un sólo átomo de su estructura, siendo sus propiedades muy difíciles de predecir. Como contrapartida, esto ofrece un sinnúmero de oportunidades para la sintetización de nuevos materiales con propiedades muy específicas, y que podrían considerarse “a la carta”. El interés de estas pequeñas estructuras, denominadas agregados o clústers, no está limitado al campo tecnológico. Su estudio puede aportar una gran comprensión acerca de fenómenos fundamentales en la física atómica y molecular, que ayuden a ampliar la comprensión del mundo que nos rodea.

Aunque las investigaciones en este campo son cada vez más abundantes, no ha sido hasta los últimos años que el desarrollo de la computación y de nuevos modelos teóricos han permitido llevar a cabo estudios precisos. Para ello, la elaboración de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), por la que Walter Khon recibió el Premio Nobel de química en 1998, fue decisiva.

Este Trabajo Fin de Grado se va a centrar en el estudio de este tipo de agregados metálicos, en particular del cobre, elemento de transición del grupo Ib, con configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$. Dicho estudio se va a llevar a cabo por medio de cálculos de primeros principios que aplican la teoría DFT. Este proporcionará tanto las estructuras de mínima energía en función del tamaño del agregado, como distintas magnitudes que permiten la determinación de múltiples propiedades.

El caso del cobre puede ser especialmente interesante, pues su similitud en términos de configuración electrónica con los alcalinos, abre la pregunta de cuál será el papel de los orbitales d en el enlace y de hasta qué punto las propiedades de los elementos de agregados de ambos grupos pueden ser comparables.

A lo largo del texto, comprenderemos cómo a partir de las interacciones fundamentales entre núcleos y electrones se explican las distintas propiedades. Con esta finalidad se verá en primer lugar en el Capítulo 2 una breve exposición de los modelos teóricos en los que se ha basado el trabajo, centrándose principalmente en la DFT. El Capítulo 3 se centra en la técnica computacional empleada, exponiendo los resultados obtenidos en el Capítulo 4. Esto incluye una discusión y descripción de las estructuras de mínima energía obtenidas, así como de una serie de propiedades que caracterizan la estabilidad energética y electrónica de los agregados. El Capítulo 5 se reserva para recoger las principales conclusiones a las que se ha llegado tras la realización del trabajo.

CAPÍTULO 2

MODELO TEÓRICO

Toda la información de un sistema se encuentra en su función de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Por lo tanto, la resolución de un problema en mecánica cuántica se basa en, dado el Hamiltoniano del sistema, obtener la función de onda a través de la ecuación de Schrödinger, de la cual es solución.

Mientras que los núcleos atómicos son lo suficientemente masivos como para poder darles un tratamiento semi-clásico, esto no es así para los electrones, a los que es necesario describir cuánticamente. Esto hace que para sistemas multi-electrónicos, y más aún cuando están involucrados varios átomos, haya que resolver una gran cantidad de ecuaciones con enorme complejidad. Es debido a ello que la implementación de aproximaciones se vuelve esencial.

Dado que la velocidad a la que se mueven los electrones de valencia de la mayor parte de los elementos (incluyendo al cobre) es mucho menor que la velocidad de la luz es razonable que se les dé un tratamiento no relativista.

Adicionalmente, la gran diferencia de masas entre el núcleo y los electrones, hace que estos últimos respondan al movimiento nuclear casi instantáneamente. En esto se basa la aproximación de Born-Oppenheimer, que considera que se pueden separar los problemas nuclear y electrónico. Los núcleos se consideran fijos en una cierta disposición geométrica, que proporciona un cierto potencial electrostático en el que los electrones se mueven adiabáticamente. La parte principal de este estudio, y la que se desarrolla en esta sección, se centra en la resolución de la ecuación de Schrödinger de la parte electrónica.

El Hamiltoniano de un sistema de N electrones en la presencia de un potencial externo $v(\vec{r})$ es, en unidades atómicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (2.1)$$

\hat{T} denota la energía cinética de los electrones, \hat{V}_{ext} es el potencial externo que percibe el sistema y \hat{V}_{ee} es la repulsión electrón-electrón, que suma sobre los distintos pares de

electrones. Mientras que \hat{T} y \hat{V}_{ee} se definen igual para todo sistema multielectrónico, \hat{V}_{ext} depende de las posiciones nucleares y de cualquier otra fuerza externa.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un sistema en el que los electrones no interactúan pueden escribirse como un determinante de Slater de los orbitales monoeléctricos ocupados. Estos estados propios definen una base ortonormal completa del espacio de estados, en la cual se pueden expandir los estados propios del Hamiltoniano de un sistema en el que sí que existe interacción.

La ecuación de Schrödinger es equivalente al principio variacional de la función de onda: buscar los extremos del funcional $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ con la condición $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Consecuentemente, la energía del estado fundamental y la función de onda se obtienen minimizando $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$:

$$\delta \{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \} = 0 \quad (2.2)$$

La metodología tradicional para la resolución del Hamiltoniano 2.1 involucra el manejo de funciones de onda y se basa en las teorías de Hartree y Hartree-Fock. Sin embargo, el coste computacional asociado, incluso para estos esquemas tan sencillos en aproximación de electrones independientes, es alto para sistemas grandes.

En los últimos 30 años se ha optado por otra forma de abordar el problema: la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Esta teoría tiene la ventaja de ser capaz de tratar problemas de muchas partículas con gran precisión manteniendo un coste computacional razonable. Los principales principios de esta teoría tan potente, así como una deducción intuitiva de las ecuaciones de Kohn-Sham, en las que se fundamenta, se exponen a continuación [2, 12, 16, 22, 30, 34]. Asimismo, al final de este capítulo se incluye una breve descripción de un modelo mucho más sencillo, el modelo Jellium, pero que será de gran utilidad en la posterior discusión de los resultados.

2.1 TEORIA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT)

La función de onda, como se ha descrito, proporciona toda la información, pero dado que no toda ella suele ser necesaria, se obtiene una forma simplificada de resolver el sistema si se reemplaza dicha función de onda por la densidad electrónica como el objeto variacional básico:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (2.3)$$

donde N es el número de electrones del sistema, y por tanto,

$$\int d^3r n(\vec{r}) = N \quad (2.4)$$

El objetivo es entonces encontrar un funcional de densidad al que aplicar un criterio variacional análogo a (2.2). Esa ecuación dice que la energía del estado fundamental se puede obtener minimizando $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ sobre todas las funciones de onda antisimétricas y normalizadas del sistema de N electrones. A su vez, se puede obtener minimizando, en primer lugar, sobre todas las funciones de onda que llevan a la misma densidad $n(\mathbf{r})$, y a continuación, minimizando sobre todas las densidades. Es decir,

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_n \left\{ \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right\} = \quad (2.5)$$

$$= \min_n \left\{ \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \right\} = \min_n \left\{ F[n] + \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}, \quad (2.6)$$

donde:

$$\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

y habiendo definido el funcional universal¹:

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \langle \Psi_n^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min} \rangle \quad (2.8)$$

La ligadura de que el número de electrones N tiene que ser fijo se introduce a través de un multiplicador de Lagrange μ :

$$\delta \left\{ F[n] + \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \mu \int d^3r n(\vec{r}) \right\} = 0 \quad (2.9)$$

lo cual es equivalente a la ecuación de Euler:

$$\frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) = \mu, \quad (2.10)$$

¹“universal” en el sentido de que es válido para cualquier potencial externo.

La derivada funcional $\delta F/\delta n(\vec{r})$ está definida para todas las densidades $n(\vec{r})$ que provienen de las funciones de onda antisimétricas de N electrones del estado fundamental para un cierto potencial externo $v(\vec{r})$. Por tanto, el potencial externo $v(\vec{r})$ está unívocamente determinado por la densidad del estado fundamental.

Si se tuviera un problema de partículas independientes, \hat{V}_{ee} se anula y $F[n]$ se reduce a la energía cinética del sistema de electrones $T_S[n]$. La función de onda que minimiza este funcional para una cierta densidad es un único determinante de Slater ϕ_n^{min} :

$$T_S[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = \langle \phi_n^{min} | \hat{T} | \phi_n^{min} \rangle \quad (2.11)$$

Para un determinado potencial externo \hat{V}_S , se va a cumplir una ecuación análoga a (2.10):

$$\frac{\delta T_S}{\delta n(\vec{r})} + v_S(\vec{r}) = \mu \quad (2.12)$$

De haber alguna diferencia entre los μ para los sistemas de partículas dependientes e independientes, esta se vería absorbida en $v_S(\vec{r})$.

Si ahora se define $E_{xc}[n]$ de forma que incluya todos los términos de energía de intercambio y correlación existentes si se tiene un sistema de partículas interactuantes, se obtiene que:

$$F[n] = T_S[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.13)$$

en donde $U_H[n]$ es la energía de Hartree de repulsión Coulombiana de la densidad de carga.

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.14)$$

Introduciendo (2.13) en (2.10), y teniendo en cuenta (2.12), se obtiene una expresión para el potencial $v_S(\vec{r})$:

$$v_S(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Lo que implica esta ecuación, que es la base del método Kohn-Sham, es que el problema de un sistema de partículas interactuantes es idéntico al correspondiente sistema de partículas independientes en el que se sustituye el potencial externo por el potencial efectivo $v_S(\vec{r})$ dado por (2.15). De poder obtener una expresión exacta para E_{xc} , el método Kohn-Sham sería exacto.

Sin embargo, no es factible la obtención exacta de esta energía, y es necesario recurrir a aproximaciones. A pesar de que $E_{xc}[n]$ representa una fracción muy pequeña de la energía total del átomo o molécula (del orden de un 1%), dado que las energías de enlace

inter-atómicas tienen este mismo orden de magnitud, un error de 1 % en la energía total equivale a un error de cerca del 100 % en la energía de enlace. En consecuencia, obtener una aproximación adecuada para esta magnitud es esencial para describir correctamente la química del sistema.

Las ecuaciones de Kohn-Sham (2.16) son una serie de ecuaciones diferenciales, acopladas y no lineales, debido a la dependencia funcional del potencial con la densidad, y las cuales se resuelven de forma iterada hasta la auto-consistencia.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_S[n](\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Para empezar los cálculos, se proporciona una densidad inicial, con la que se evalúa el potencial de Kohn-Sham (2.15). El potencial externo es el debido a los núcleos centrados en las posiciones atómicas, el potencial de Hartree viene dado por (2.14), y para el potencial de intercambio y correlación se usa una de las aproximaciones existentes, algunas de las cuales se discutirán en el siguiente apartado (2.2).

Una vez obtenido el potencial $v_S(\vec{r})$, se resuelve la ecuación (2.16), obteniendo una nueva densidad electrónica a partir de:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

Con la nueva densidad electrónica se vuelve a calcular el potencial $v_S(\vec{r})$, y se repite el proceso. El ciclo de auto-consistencia se para cuando la diferencia entre las densidades de dos iteraciones consecutivas es menor que una cierta tolerancia definida por el usuario.

Cabe mencionar que todo este desarrollo formal, llevado a cabo para la densidad total $n(\vec{r})$, es igualmente aplicable para las densidades de espín $n_{\uparrow}(\vec{r})$ y $n_{\downarrow}(\vec{r})$. Esta consideración es necesaria cuando el sistema está sometido a un potencial externo dependiente del espín y cuando, aunque este no lo sea, se desee describir la magnetización de espín en materiales magnéticos. También es útil cuando estas condiciones no se dan, pues las aproximaciones locales y semi-locales a la energía de intercambio y correlación proporcionan mejores resultados si se tienen en cuenta $n_{\uparrow}(\vec{r})$ y $n_{\downarrow}(\vec{r})$ por separado.

2.2 LA ENERGÍA DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN

La energía de Hartree trata incorrectamente a los electrones como una distribución continua de carga estática. Es la energía de intercambio y correlación la que da cuenta de este error en la energía del estado fundamental de un sistema multielectrónico.

La energía de intercambio y correlación se puede escribir como una suma de dos componentes:

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

donde las energías de intercambio $E_x[n]$ y correlación $E_c[n]$ se definen, respectivamente como:

$$E_x[n] = \langle \phi_n^{min} | \hat{V}_{ee} | \phi_n^{min} \rangle - U[n] \quad (2.19)$$

$$E_c[n] = \langle \Psi_n^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min} \rangle - \langle \phi_n^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \phi_n^{min} \rangle \quad (2.20)$$

Dado que Ψ_n^{min} es la función de onda que minimiza $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$, $E_c[n] \leq 0$

En el límite de electrones no interactuantes ($\hat{V}_{ee} = 0$ y $\Psi_n^{min} = \phi_n^{min}$), la energía de intercambio $E_x[n] = -U[n]$ y $E_c[n] = 0$. Por tanto, en este límite, la energía de intercambio y correlación se limita a cancelar la interacción de los electrones consigo mismos.

Para poder ver de una forma más intuitiva el significado físico que tienen estas energías en sistemas con interacción, conviene introducir lo que se denomina constante de acoplo λ . Se define $\Psi_n^{min,\lambda}$ como la función de onda antisimétrica y normalizada asociada a la densidad de carga $n(\vec{r})$ y que minimiza $\langle \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} \rangle$. Así, para $\lambda = 1$ (correspondiente al problema real) $\Psi_n^{min,\lambda} = \Psi_n^{min}$, tal y como se ha definido en apartados anteriores. Al contrario, $\lambda = 0$ corresponde al sistema de electrones no interactuantes, y por tanto $\Psi_n^{min,\lambda} = \phi_n^{min}$, un único determinante de Slater. Variar λ entre estos dos extremos para una $n(\vec{r})$ fija equivale a moverse entre el sistema real, para el cual se desea obtener la densidad y energía, y el sistema ficticio de KS de electrones no interactuantes.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.18), (2.19) y (2.20):

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= \left. \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle \right|_{\lambda=1} - \left. \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle \right|_{\lambda=0} - U[n] = \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle - U[n] = \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle - U[n] \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde se ha usado el teorema de Hellmann-Feynman para obtener la ultima igualdad.

La densidad de probabilidad de encontrar un electrón en un volumen d^3r' alrededor de \vec{r}' y otro electrón en d^3r alrededor de \vec{r} es el producto de la probabilidad de encontrar a un electrón en d^3r , $n(\vec{r}) d^3r$, y la probabilidad condicional de encontrar otro en d^3r' estando el primero en \vec{r} , $n_2(\vec{r}, \vec{r}') d^3r'$. Así, la interacción electrón-electrón se puede escribir como:

$$\langle \hat{V}_{ee} \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n_2(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.22)$$

$n_2(\vec{r}, \vec{r}')$ se puede interpretar como la densidad media de electrones en \vec{r}' , dado que haya otro electrón en \vec{r} . Por tanto,

$$\int d^3r' n_2(\vec{r}, \vec{r}') = N - 1 \quad (2.23)$$

Se deduce que va a haber una diferencia entre la densidad de probabilidad de presencia de electrones en \vec{r}' debido a la existencia de otro electrón en \vec{r} . A esta reducción de la probabilidad se la denomina hueco de intercambio y correlación, que para la función de onda $\Psi_n^{min,\lambda}$ es:

$$n_{xc}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}') = n_2(\vec{r}, \vec{r}') - n(\vec{r}') \quad (2.24)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.4) y (2.25), se obtiene:

$$\int d^3r' n_{xc}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}') = -1 \quad (2.25)$$

Si un electrón se encuentra con seguridad en \vec{r} , está ausente del resto del sistema. Esto implica que el efecto de intercambio y correlación produce un hueco de exactamente un electrón.

Teniendo todo esto en cuenta, se puede reescribir (2.21), obteniendo:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) [n_{xc}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}') + n(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) \int_0^1 d\lambda n_{xc}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) \bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{aligned} \quad (2.26)$$

en la cual se ha definido $\bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ como la densidad del hueco de intercambio y correlación promediado a la constante de acoplo.

Así, la energía de intercambio y correlación es la interacción electrostática entre cada electrón y el hueco de intercambio y correlación promediado que lo rodea. Este hueco está creado debido a tres efectos: (1) la corrección a la autointeracción ficticia que se introduce en la energía de Hartree, (2) el principio de exclusión de Pauli, que tiende a separar en el espacio a dos electrones con el mismo espín, debido a la naturaleza fermiónica de los mismos, y (3) la repulsión coulombiana, que hace que dos electrones se repelan independientemente de su espín, simplemente por ser partículas cargadas. Los efectos (1) y (2) son los responsables de la energía de intercambio E_x , la cual está presente incluso para $\lambda = 0$, mientras que el efecto (3), causante de la energía de correlación E_c , sólo aparece para $\lambda \neq 0$.

2.2.1 APROXIMACIONES PARA E_{xc}

Tal y como se mencionó en la sección 2.1, el método KS opta por aproximar $E_{xc}[n]$ y tratar $T_S[n]$ de manera exacta. Esta decisión está justificada por varias razones: (1) $T_S[n]$ suele constituir una gran parte de la energía total, mientras que $E_{xc}[n]$ es sólo una pequeña fracción, (2) $T_S[n]$ es mayormente responsable de las oscilaciones en la densidad de la estructura de capas electrónicas, las cuales se describen de manera precisa mediante el método KS, y (3) $E_{xc}[n]$ es más adecuado para las aproximaciones locales y semi-locales que $T_S[n]$.

Mientras que el método Hartree-Fock trata el intercambio de forma exacta, desprecia por completo las correlaciones. Sin embargo, la DFT considera ambas contribuciones, si bien de forma aproximada.

La aproximación más sencilla es la aproximación de densidad local o LDA (*Local Density Approximation*)

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.27)$$

donde $e_{xc}(n(\vec{r}))$ es la energía de intercambio y correlación de cada electrón en un gas de electrones uniforme de densidad n .

Dado que LDA es obviamente exacta para un gas de electrones uniforme ($n(\vec{r}) = n$), se espera que esta sea una buena aproximación sólo para densidades casi constantes o que varíen lentamente en el espacio, y para altas densidades donde la contribución de la energía cinética a la energía de cohesión es mucho más importante que la contribución de los efectos de intercambio-correlación. Aun así, se ha encontrado que la LDA proporciona resultados sorprendentemente buenos en una multitud de aplicaciones, a pesar de que no se satisfagan estas condiciones.

La generalización a sistemas en los que se permite polarización de espín da la aproximación LSD (*Local Spin Density*):

$$E_{xc}^{LSD} = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (2.28)$$

siendo $n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})$. La motivación de considerar la polarización de espín reside en que el hueco de intercambio y correlación es muy diferente para electrones con espines paralelos y antiparalelos.

Aproximaciones más sofisticadas se consiguen si se permite que e_{xc} dependa no sólo de las densidades locales, sino también del ritmo de cambio de estas, constituyendo las aproximaciones de gradientes generalizados o GGA (*Generalized Gradient Approximations*):

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})] \quad (2.29)$$

Al añadir esta dependencia con el gradiente de la densidad, el funcional ya no depende solamente de la densidad en un punto, y el funcional deja de ser estrictamente local. A estos funcionales se les denomina semi-locales.

De forma análoga al caso anterior, se puede hacer una generalización a sistemas con polarización de espín:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}n_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}n_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (2.30)$$

Las aproximaciones GGA producen descripciones más precisas para sistemas no homogéneos, como es el caso de agregados, y es por ello que es la que se considera en este estudio, tal y como se especificará más adelante.

2.3 PSEUDO-POTENCIALES

La resolución de la ecuación de Schrödinger para un problema multielectrónico, que tiene gran complejidad, se puede simplificar significativamente si sólo se tienen en cuenta los electrones de valencia del átomo. Los electrones del *core* están muy ligados al núcleo, de forma que las propiedades relacionadas con las interacciones interatómicas implican esencialmente sólo a los electrones de valencia. De esta forma, el átomo real se sustituye por un *pseudo-átomo*, cuyo “núcleo” (al que de aquí en adelante denominaremos “ión”), está formado por el núcleo del átomo real más los electrones del *core*, y cuyos electrones son únicamente los de valencia. Las funciones de onda de los electrones de valencia pasan a ser las funciones de onda electrónicas de este pseudo-átomo y por tanto las denominaremos *pseudo-funciones de onda*. La interacción entre el ion y los electrones será obviamente diferente, y vendrá dada por una interacción efectiva a la que se denomina *pseudo-potencial*.

La introducción de los pseudo-potenciales tiene claras ventajas a nivel computacional. En primer lugar, el considerar únicamente los electrones de valencia reduce notablemente el número de ecuaciones, disminuyendo drásticamente el coste de los cálculos. Adicionalmente, de esta forma se eliminan las oscilaciones de los orbitales de valencia en la zona del core, pues ya no hay electrones explícitos en esa zona, suprimiéndose así la condición de ortogonalización.

Dentro de los pseudo-potenciales *ab-initio* (los cuáles pretenden la obtención de información a partir de cálculos de primeros principios, sin introducir ningún parámetro empírico), se encuentran los llamados *norm-conserving* (es decir, que conservan la norma). Si se denota con el superíndice *AE* a lo referente al átomo con todos los electrones (*all*

electron), y con *PP* a lo referente al pseudo-átomo, para la obtención del pseudo-potencial se imponen tres condiciones:

- Se fuerza que las pseudo-funciones de onda coincidan con las verdaderas funciones de onda de los electrones de valencia a partir de una distancia r_l , así como que sus normas coincidan. Así,

$$R_l^{PP}(r) = R_{nl}^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_l \quad (2.31)$$

$$\int_0^{r_l} dr |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_l} dr |R_{nl}^{AE}(r)|^2 r^2 \quad \text{para } r < r_l \quad (2.32)$$

siendo $R_l(r)$ la parte radial de la función de onda correspondiente al momento angular l .

- Las pseudo-funciones de onda no pueden tener superficies nodales.
- Los autovalores del Hamiltoniano del pseudo-átomo son iguales a los correspondientes del átomo real:

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_{nl}^{AE} \quad (2.33)$$

El primer paso es resolver las ecuaciones radiales de Kohn-Sham teniendo en cuenta todos los electrones para una configuración de referencia, obteniendo así los autovalores y funciones de onda reales con los que poder establecer las condiciones anteriores.

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{KS}^{AE}[n^{AE}](r) \right] r R_{nl}^{AE}(r) = \varepsilon_{nl}^{AE} r R_{nl}^{AE}(r) \quad (2.34)$$

Usando la primera condición, se obtienen las pseudo-funciones de onda, cuya forma para $r < r_l$ es lo que diferencia unos pseudo-potenciales de otros. Esta parte “inventada”, no obstante, no es arbitraria, y adicionalmente a las condiciones arriba descritas, se definen de forma que sean lo más suaves posible, con buenas propiedades analíticas de continuidad y diferenciabilidad, siendo más conveniente a nivel computacional.

Finalmente, dado que esta pseudo-función no tiene nodos, se puede invertir la ecuación de Kohn-Sham obteniendo así el pseudo-potencial.

$$w_{l,scr}(r) = \varepsilon_l^{PP} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{PP}(r)] \quad (2.35)$$

El radio de corte r_l es uno de los parámetros que en la generación del pseudo-potencial es elegido por el usuario. Lo que define esta longitud es la región en la que el pseudo-potencial y el potencial real coinciden. Su menor valor posible está determinado por la posición de la superficie nodal más externa de las funciones de onda reales. Cuanto más cercano esté

r_l a este valor mínimo, más realista será el pseudo-potencial, pero menos favorable será computacionalmente. La elección del radio de corte ideal resulta del balance entre el coste computacional del cálculo y la precisión del potencial.

En vista de que cada uno de los pseudo-potenciales es una función local², la cual es diferente para cada valor del momento angular l , se dice que los pseudo-potenciales son semi-locales. Por añadidura, si uno tiene en cuenta la ecuación (2.33), queda claro que los pseudo-potenciales dependen de los niveles de energía de referencia con todos los electrones ε_{nl}^{AE} .³

El pseudo-potencial que se ha usado en este estudio es el de Troullier-Martins, para el que las pseudo-funciones de onda toman la forma:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & \text{para } r > r_l \\ r^l e^{p(r)} & \text{para } r < r_l \end{cases} \quad (2.36)$$

donde $p(r)$ es un polinomio en potencias pares de r cuyos coeficientes se ajustan de forma que cumplan la conservación de la norma, la continuidad de la pseudo-función de onda y su primera derivada en $r = r_l$ y el que el pseudo-potencial apantallado tenga curvatura nula en el origen.

Sin embargo, el potencial (2.35) aún incluye los efectos de apantallamiento debidos a los electrones de valencia. En consecuencia, para obtener realmente el pseudo-potencial, a $w_{l,scr}$ hay que restarle las componentes de Hartree y de intercambio y correlación asociados a los electrones de valencia.

$$w_l = w_{l,scr}(r) - v_H[n^{PP}](r) - v_{xc}[n^{PP}](r) \quad (2.37)$$

Mientras que la contribución de Hartree depende linealmente con la densidad, este no es el caso para el término de intercambio y correlación.

$$\begin{aligned} v_H[n^{AE}](r) &= v_H[n^{core}](r) + v_H[n^{PP}](r) \\ v_{xc}[n^{AE}](r) &= v_{xc}[n^{core} + n^{PP}](r) \neq v_{xc}[n^{core}](r) + v_{xc}[n^{PP}](r) \end{aligned} \quad (2.38)$$

En consecuencia, el des-apantallamiento no se puede realizar simplemente como en (2.37) a no ser que los orbitales de los electrones de valencia no solapen significativamente con los del core. En casos como en los metales de transición, en los que los orbitales

²en el sentido de que el efecto del potencial en un punto sólo depende de lo que vale el potencial en ese mismo punto

³Merece la pena enfatizar que esto no significa que el pseudo-potencial tenga como variable la energía del sistema: ε_{nl}^{AE} son simplemente parámetros que se calculan previamente a la definición del pseudo-potencial, y que son independientes de la energía del sistema concreto al que se aplique.

d solapan espacialmente con los p y s , no es una buena aproximación, y hay que incluir lo que se denominan *correcciones no lineales de core*. Lo que se hace en estos casos es redefinir el pseudo-potencial desapantallado como

$$\tilde{w}_l = w_{l,scr}(r) - v_H[n^{PP}](r) - v_{xc}[\tilde{n}^{core} + n^{PP}](r) \quad (2.39)$$

Como la forma exacta de la densidad de core no es necesaria, y realmente sólo interesa su correcta descripción en la zona en la que solapa con la densidad de los electrones de valencia, se lleva a cabo un proceso similar al que se realizó para la obtención de la pseudo-función de onda: se define una densidad parcial de core $\tilde{n}^{core}(r)$, la cual a partir de un cierto radio de corte r_{nlc} coincide con la densidad real $n^{core}(r)$, mientras que por debajo toma una forma suave. Esta densidad se proporciona junto con el pseudo-potencial.

Para saber si un determinado pseudo-potencial es adecuado para la descripción de un determinado sistema, es necesario evaluar su transferibilidad, siendo capaz de describir adecuadamente distintos entornos químicos, por lo que tiene que ser siempre previamente testado.

2.4 EL MODELO JELLIUM

Un modelo sencillo para el estudio de sistemas metálicos es el modelo Jellium. Pensado en principio para sólidos, pero probada su validez para ciertos agregados metálicos, describe el sistema electrónico y predice muchas de sus propiedades al utilizarse junto a teorías de campo medio como es la DFT [6, 34].

El modelo se basa en la idea presentada al inicio de la sección 2.3, por la cual los átomos se pueden separar en un core iónico y en sus electrones de valencia. Así, en metales en los que la banda de valencia sea sp , como es el caso de los alcalinos y los alcalinotérreos, los electrones de valencia se encuentran deslocalizados. En consecuencia, la estructura iónica simplemente conforma, en primera aproximación, un entorno en el que se mueven los electrones. En el modelo Jellium se asume que los detalles de esta distribución carecen de importancia, siendo su único efecto el de confinar a los electrones al volumen finito del agregado. Así, se sustituyen dichos iones por un fondo de carga positiva y con volumen finito, cuya densidad de carga ρ_J promedia a la de los cores iónicos que sustituye. Esta aproximación será válida si los pseudopotenciales no tienen singularidades y son funciones tales que la suma de todos ellos promedie a una función suave.

Esta densidad de carga genera un potencial $v_J(\vec{r})$ que sustituye al potencial externo real que perciben los electrones $v(\vec{r})$. De esta forma, el potencial de KS (2.15) pasa a ser:

$$v_S(\vec{r}) = v_J(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.40)$$

con

$$v_J(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho_J(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.41)$$

Una característica esencial del modelo Jellium reside en que, a temperatura nula, contiene un único parámetro: el radio de Wigner-Seitz r_s que caracteriza al metal. La densidad de carga Jellium, que suele tomarse como uniforme dentro del volumen, $\rho_J(\vec{r}) = \rho_{J0}$, se relaciona con este parámetro según:

$$\rho_{J0} = \left[\frac{4\pi}{3} r_s^3 \right]^{-1} \quad (2.42)$$

Normalmente se toma para r_s el valor correspondiente a la red iónica del cristal. Por lo demás, el modelo carece de parámetros y la densidad electrónica se determina de manera variacional.

La forma concreta que se asume para el agregado determina las distintas variantes del modelo. La más sencilla consiste en considerar un agregado esféricamente simétrico, modelizado mediante una densidad de carga uniforme dentro de una esfera. Si la densidad electrónica también se asume que tenga simetría esférica, el potencial total de Kohn-Sham será esférico y los estados $\psi_i(\vec{r})$ tendrán l como buen número cuántico. La resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham para este potencial resulta en la aparición de capas electrónicas similares a las que aparecen en átomos, las cuales se denotan con una notación similar a la de los orbitales nucleares: cada capa está caracterizada por el número cuántico radial n y el angular l , donde para un cierto l de energía más baja tiene $n = 1$. Así, un esquema de llenado típico será $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} \dots$, aunque el orden exacto de llenado dependerá de la forma específica del potencial radial efectivo.

Los agregados que tengan un número de electrones de valencia N_e tal que una de estas capas se complete, y exista un gran salto de energía o *gap* entre esa capa y la siguiente, se espera que sean especialmente estables. A estos números de electrones de valencia se les denomina números mágicos, y se han encontrado para $N_e = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, \dots$

Si se consideran distorsiones cuadrupolares en la forma del agregado, se tendrá un potencial con forma de elipsoide de revolución [9]. La suposición de un potencial esféricamente simétrico es razonable en agregados con capas cerradas, pero no dará buenos resultados cuando tengan capas abiertas, pues el teorema de Jahn-Teller implica que estos agregados se deben distorsionar. Cualitativamente se puede ver que, mientras que se espera que un agregado con configuración $1S^2$ sea esférico, uno $1S^2 1P_z^2$ tendrá (al igual que su potencial Jellium) forma alargada (prolate), pues el orbital P_z es el único ocupado. Del mismo modo, un agregado $1S^2 1P^4$ tendrá forma achatada (oblate), ya que tanto los orbitales P_x como P_y están ocupados. Un agregado $1S^2 1P^6$ se espera que tenga, de

nuevo, forma esférica. Al igual que el modelo esférico, el modelo elipsoidal predice mayor estabilidad para los agregados de capas cerradas, aunque adicionalmente se espera que las distorsiones causen cierres de subcapas que también se reflejen en la estabilidad.

Si no se impone ninguna restricción a la forma de este potencial, y simplemente se le permite relajarse y tomar la forma que minimice su energía, se llega al modelo Jellium deformable (o *Ultimate Jellium model*) [23]. La energía mínima se obtiene cuando la densidad de carga Jellium iguala exactamente a la densidad electrónica en cada punto del espacio, dando lugar a una densidad de carga total nula en cada punto y a la ausencia de energía coulombiana. Por lo tanto, la cohesión en este modelo proviene por completo de la energía de intercambio y correlación.

Debido a la simplicidad del modelo, no puede competir cuantitativamente con cálculos *ab-initio* como los empleados en este trabajo (y que se describen en el siguiente capítulo). Sin embargo, el modelo Jellium suele ser de utilidad en el estudio cualitativo de agregados metálicos, pues permite observar tendencias y mecanismos que podrían verse enmascarados en cálculos con mayor nivel de detalle.

De los 11 electrones de valencia que tiene el cobre, 10 de ellos pertenecen a la capa $3d$, por lo que están muy localizados y no se espera que queden bien descritos por el modelo Jellium. El electrón de la capa $4s$, sin embargo, está deslocalizado por todo el volumen, por lo que sí que se podrá describir con el modelo. A pesar de la aparente limitación de su aplicación para los metales de transición, puede ser interesante su consideración.

CAPÍTULO 3

MÉTODO COMPUTACIONAL EMPLEADO

Se recuerda que el objetivo principal de este estudio es la obtención de las estructuras de mínima energía de agregados de cobre. Tal y como se mencionó anteriormente, la aproximación de Born-Oppenheimer permite la separación de los problemas nuclear y electrónico. El desarrollo de la sección anterior muestra una forma de obtener la energía mínima de la parte electrónica para una determinada disposición de los núcleos, que proporciona un cierto potencial. Sin embargo, distintas distribuciones nucleares proveerán, como es lógico, potenciales distintos en los que se moverán los electrones, y el cálculo electrónico tiene que ser repetido para cada conjunto de posiciones nucleares, que define la superficie de energía potencial que determina la dinámica nuclear. En consecuencia, si se desea obtener la energía mínima del sistema, es necesario encontrar el mínimo global sobre esta superficie de potencial, la cual tiene $(3N - 6)$ dimensiones, una por cada grado de libertad vibracional del sistema.

Idealmente, esta optimización respecto de las posiciones atómicas se basaría en un estudio de primeros principios (o *ab-initio*). No obstante, esto supondría un cálculo demasiado costoso a nivel computacional, especialmente para los agregados más grandes, si se tiene en cuenta que el número de mínimos locales aumenta exponencialmente con el número de átomos [32].

Es por esta razón que la obtención de estas estructuras se divide en dos etapas: una primera de optimización global, en la que se toma una superficie de potencial aproximada con la que obtener una serie de posibles estructuras, seguida de una posterior optimización local sobre estas estructuras, esta sí *ab initio*.

3.1 MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN GLOBAL

Los metales de transición están caracterizados por tener estados d parcialmente llenos (en el caso del cobre, totalmente). Esto da lugar a una banda electrónica estrecha con una alta densidad de estados, frente a la banda ancha y con baja densidad de estados que producen los electrones s y p . Como la banda de valencia tiene, por consiguiente, un carácter marcado por los electrones d , que están localizados, es adecuada la descripción de la banda electrónica mediante el modelo *tight binding* (TB) o de enlace fuerte, ya que este toma las funciones de onda electrónicas como combinación lineal de los orbitales atómicos monoeléctricos localizados alrededor de los átomos que conforman el sistema.[28]

Dentro de este modelo se enmarca el potencial semiempírico de tipo Gupta, que es el que se ha utilizado en esta fase [10]. Este potencial describe la interacción percibida por los electrones como formada por dos componentes, un término atractivo con interacciones a muchos cuerpos:

$$E_i^a = -B \sqrt{\sum_{j \neq i} e^{-2q((r_{ij}/r_0)-1)}} \quad (3.1)$$

y un término de corto alcance y repulsivo entre pares de átomos:

$$E_i^r = \sum_{j \neq i} C e^{-p((r_{ij}/r_0)-1)} \quad (3.2)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , y p , q , r_0 , C y B son parámetros ajustables, que normalmente se ajustan para reproducir propiedades experimentales del cristal (energía cohesiva, constante de red, constantes elásticas, etc.).

Así, la energía potencial total del sistema es:

$$V = \frac{U}{2} \sum_i \left(\sum_{j \neq i} A e^{-p((r_{ij}/r_0)-1)} - \sqrt{\sum_{j \neq i} e^{-2q((r_{ij}/r_0)-1)}} \right) \quad (3.3)$$

con $U = 2B$ y $A = C/B$.

Definiendo así la energía potencial, donde la energía de un átomo i depende sólo de las distancias r_{ij} y no de ninguna otra propiedad de dicho átomo, siempre que estas distancias sean iguales dos átomos tendrán la misma energía, independientemente de si un átomo es interno o pertenece a la superficie. Esta suposición, razonable para sólidos, obviamente no va a ser cierta para agregados. Eliminarla supondría el establecer constantes B y C distintas para cada átomo (B_i , C_i) en (3.1) y (3.2). Esto aumentaría enormemente la cantidad de parámetros a ajustar, y ya que los cálculos de esta fase simplemente sirven

como punto de partida para un posterior cálculo *ab initio*, tomar la aproximación está completamente justificado.

Una vez definida la superficie de potencial aproximada, se procede a describir el método de optimización global empleado, denominado *Basin Hopping* (BH). [32, 35]

La superficie de potencial original se puede visualizar como una serie de cuencas de atracción, cada una de ellas definidas por un cierto mínimo local. El algoritmo BH consiste en asociar a cada punto de la superficie de energía potencial la energía del mínimo más cercano alcanzable por medio de una optimización local, de modo que todos los puntos de una cierta cuenca de atracción toman el valor del mínimo correspondiente. Así, se obtiene una superficie de potencial simplificada con forma escalonada, tal que:

$$\tilde{E}(\vec{R}) = \min \{ E(\vec{R}) \} \quad (3.4)$$

La exploración de la superficie modificada se realiza con un rastreo de Monte-Carlo mediante desplazamientos aleatorios de las posiciones atómicas. Esta exploración se hace mucho más eficiente gracias a la definición de la superficie escalonada, ya que se eliminan las barreras de potencial existentes entre los mínimos¹, manteniendo no obstante todos los mínimos locales de la superficie original.

Dado que el muestreo de la superficie se realiza mediante saltos entre diferentes cuencas de atracción, las modificaciones de las distancias interatómicas permitidas son mucho mayores en el método BH que en el Monte-Carlo estándar, contribuyendo a una mayor exploración de la superficie de potencial y en consecuencia, una mayor tasa de éxito en la localización del mínimo global.

La regla que determina si un desplazamiento es aceptable es el criterio de Metrópolis. Si la energía de la nueva configuración es menor o igual que la actual, se acepta siempre, pero si es mayor, se la acepta con una probabilidad asociada a la distribución de Boltzmann:

$$P_{acc}(r) = \begin{cases} 1 & \text{para } \Delta E \leq 0 \\ e^{-\Delta E/k_B T} & \text{para } \Delta E > 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

T es una temperatura fijada por el usuario, y que es común tomar ligeramente por debajo de la temperatura de fusión, pues es la que maximiza la eficiencia del código.

El *output* del algoritmo proporciona todos los mínimos locales hallados. Cada uno de estos mínimos es una estructura o isómero candidato de ser el de mínima energía, los cuáles conforman el *input* de la siguiente fase del método de optimización. Tener una gran diversidad de estructuras iniciales es clave para asegurar el éxito del proceso.

¹salvo las propias diferencias de energía entre mínimos sucesivos

Esta primera etapa de optimización global no ha sido parte de este TFG, que se ha centrado en la re-optimización local desarrollada en la siguiente sección. En consecuencia, un conjunto de estructuras suficientemente diversas para los distintos tamaños de agregados fueron proporcionadas al alumno previamente.

3.2 MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN LOCAL *ab-initio*

Para llevar a cabo la segunda fase de optimización local se usa el código SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [4, 33]. Este es un código de primeros principios que, escrito en Fortran 95, resuelve las ecuaciones autoconsistentes de Khon-Sham. El cálculo provee la energía total del isómero (magnitud de interés principal, ya que es la que permite la identificación de la estructura de mínima energía), así como otras magnitudes relevantes como el momento dipolar eléctrico, el espín neto, fuerzas sobre los átomos, autovalores electrónicos, etc.

El método de optimización local utilizado es el denominado de gradientes conjugados (CG). Partiendo de la estructura inicial, se calcula tanto su energía, como el gradiente asociado, y se mueve a lo largo de la superficie potencial hacia el mínimo local más cercano. Es en consecuencia esencial el tener gran diversidad de geometrías iniciales que propicien la obtención del mínimo global.

Para el funcional de intercambio y correlación, se opta por la aproximación de gradientes generalizados (GGA), más específicamente el denominado AM05, propuesto por Armiento y Mattson [3]. La elección de este potencial resulta de una evaluación previa del desempeño de varios potenciales, comparando los resultados con los datos experimentales de la distancia de enlace y la energía de cohesión del dímero, así como de la energía cohesiva y la constante reticular del sólido (*bulk*).

Como pseudopotencial, se ha usado el de Troullier-Martins, cuyos fundamentos se desarrollaron en el primer capítulo de este trabajo. Este pseudopotencial se provee al programa en un fichero con extensión .psf.

A pesar de que el cobre tiene el orbital $3d$ completo, y este ser mucho más interno que el orbital $4s$, su contribución en las interacciones moleculares no es despreciable, por lo que se les describe explícitamente como parte de la capa de valencia. De esta forma el cobre tendría la configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$, con 11 electrones de valencia.

Las funciones base que usa el código SIESTA están dentro de la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Su parte angular está siempre dada por los armónicos esféricos, pero su parte radial puede ser cualquier función localizada

alrededor de las posiciones atómicas, con la única condición de que sean de soporte finito, es decir, que se hagan estrictamente cero a partir de una cierta distancia al núcleo r_c definida por el usuario. Así,

$$\Psi(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.6)$$

La parte radial se genera resolviendo al pseudo-átomo dentro de una caja infinita de potencial, asegurando así la condición de que sea de soporte finito (pues la función de onda se anula en los bordes de la caja). Así, el radio de corte a partir del cual la función de onda se anula corresponde con la anchura de la caja de potencial. La energía mínima correspondería a la resolución del átomo en una caja de anchura infinita, mientras que la reducción de esta anchura implica que el átomo se comprima y aumente su energía. De esta forma, el procedimiento seguido por el código para establecer el radio de corte consiste, en lugar de proporcionar directamente su valor (que también es posible), en establecer el aumento de la energía respecto del vacío al colocar al átomo en esta caja de potencial. Este parámetro se denomina *EnergyShift*, y su introducción permite la generación de una base compensada, dado que así el error energético cometido para los distintos orbitales es el mismo.

El tamaño de la base va a definir la precisión de los cálculos realizados. El procedimiento consiste en aumentar el tamaño de la base hasta que la energía obtenida no varíe apreciablemente. El mínimo conjunto base (denominado *single- ζ* o SZ) está formado por una función radial por cada orbital de valencia ocupado. En el caso del cobre, correspondería a 6 funciones base por átomo de cobre, 1 de tipo *s* y 5 de tipo *d*. A fin de aumentar la libertad variacional de la parte radial, se puede añadir una función más por orbital ocupado, constituyendo el conjunto base *double- ζ* (DZ). Así, se tendrían 12 funciones por átomo de cobre, 2 de tipo *s* y 10 de tipo *d*. De forma análoga se puede seguir aumentando la flexibilidad de la parte radial, obteniendo conjuntos *triple- ζ* (TZ), etc.

Para obtener el conjunto DZ, la primera función ζ se complementa con un orbital numérico que reproduce la cola del orbital original a partir de un radio de corte, y continúa de manera suave hacia el origen. Este radio de corte, parámetro que hay que definir para cada orbital ampliado, puede ser introducido manualmente por el usuario o calculado automáticamente por SIESTA proporcionando un valor para el parámetro *SplitNorm*. Este parámetro define la fracción de la cola del orbital original, que suele tomarse del 15%. De esta forma, una de las funciones describe mejor la parte interna y la otra mejor el decaimiento exponencial de la función de onda.

Sin embargo, en muchas ocasiones se obtiene una mejora más significativa del conjunto base aumentando la libertad angular en lugar de continuar ampliando la parte radial. Esto se consigue añadiendo funciones de polarización, que por definición, son funciones base

cuyo número cuántico l es una unidad mayor que el último orbital de valencia ocupado. La justificación de la necesidad de incorporar estas funciones reside en que, mientras que para un sólo átomo en el vacío los únicos orbitales ocupados son los que aparecen en la configuración electrónica, al formar parte de un sistema constituido por varios átomos, el átomo pasa a estar en una mezcla estadística en lugar de en un estado puro, siendo entonces posibles los números de ocupación fraccionales, y existiendo una probabilidad no nula de encontrar electrones en el siguiente orbital desocupado. Otra forma de justificar la introducción de funciones de polarización está en que los vecinos de un átomo crean campos eléctricos que inducen en él dipolos. Esta inducción de dipolos generalmente implica la necesidad de introducir armónicos esféricos con un número cuántico l distinto.

Efectuando esta ampliación al conjunto DZ, se obtiene el DZP. Para el cobre significaría añadir 3 funciones por átomo asociadas a los orbitales $4p$. Al igual que ocurre para la parte radial, la libertad angular se podría aumentar aún más añadiendo dos funciones de polarización por orbital en lugar de una, constituyendo los conjuntos DZP2.

Para calcular los orbitales de polarización, el código utiliza dos procedimientos alternativos. Por una parte, resuelve mediante teoría de perturbaciones el pseudo-átomo dentro de la caja de potencial con la anchura correspondiente al radio de corte mayor en presencia de un campo eléctrico. Por otra parte, se toman directamente las funciones radiales de los orbitales desocupados, en ausencia de campo eléctrico.

SIESTA genera automáticamente bases hasta DZP por medio de los parámetros Split-Norm y EnergyShift, las cuales se pueden mejorar optimizando estos dos parámetros. Adicionalmente, se pueden introducir conjuntos base de mayor tamaño manualmente con facilidad.

Mientras que las ondas planas son el conjunto base óptimo para el cristal, pues no tiene zona de vacío, es un método poco eficiente para la descripción de sistemas finitos como clusters. Es por ello que, aunque las ondas planas son un conjunto matemáticamente completo, se necesita un número de funciones mucho mayor que para un conjunto base formado por orbitales atómicos para una precisión comparable, aumentando significativamente el tiempo de cálculo. La desventaja es que, mientras que para las ondas planas aumentar el conjunto base es muy sencillo (simplemente hay que aumentar el *cutoff*), no existe una forma sistemática para el caso del método LCAO. SIESTA proporciona un programa auxiliar para la optimización del conjunto base, aunque este procedimiento se puede también llevar a cabo manualmente, que es como se ha realizado en este caso.

La optimización local de las estructuras realizada en este TFG se llevó a cabo en dos etapas. En primer lugar, se realizaron los cálculos correspondientes a todos los isómeros de

partida proporcionados por la optimización global para una base de menor tamaño. Así, se pudieron identificar los isómeros que proporcionaban una menor energía, a los cuáles se les volvió a aplicar la optimización local, esta vez con una base de mayor tamaño. De este modo se consiguió reducir el tiempo de cálculo notablemente sin sacrificar la precisión de estos.

3.2.1 DETALLES TÉCNICOS ADICIONALES

El conjunto base, el potencial de intercambio y correlación elegido, y el resto de detalles necesarios para la ejecución del cálculo, se incluyen dentro de un archivo con extensión `.fdf`, algunos de los cuales se describen a continuación, y un ejemplo de este fichero se encuentra en el Apéndice A.

La base de menor tamaño utilizada está constituida por funciones DZP para los orbitales $4s$, DZ para los $3d$ y además se introdujeron explícitamente los orbitales de polarización, de tamaño DZ. De esta forma se están en realidad introduciendo 9 funciones tipo p . La ventaja de introducir estas funciones de ambas formas es que, dado que la forma de obtenerlas es diferente, suelen ser funciones bastante distintas, contribuyendo así a una mayor libertad variacional. La base de mayor tamaño, y por tanto más precisa, se compone de funciones TZP para los orbitales $4s$, TZ para los $3d$, y de nuevo se introdujeron explícitamente funciones DZ para los orbitales $4p$.

Dado que el código SIESTA está diseñado para el cálculo de cristales, con una periodicidad definida por la constante reticular (`LatticeConstant`), la deficiencia de este parámetro es necesario. Como el cálculo que concierne a este estudio es de clusters, que carecen de dicha periodicidad, se le da a esta magnitud un valor lo suficientemente grande como para que no haya solapamiento entre las densidades de las réplicas periódicas.

Cabe destacar que se considera la polarización de espín (`SpinPolarized`) a la hora de realizar los cálculos, pues así se pueden describir los agregados que tienen un número impar de electrones.

Para el cálculo de algunas integrales y para la representación de las densidades de carga y los potenciales, SIESTA define una malla 3D en el espacio recíproco. Esta permite realizar transformadas de Fourier rápidas (FFTs) y así calcular ciertas propiedades en el espacio recíproco en vez de en el espacio real. Lo fina que sea esta malla viene dado por el parámetro `MeshCutoff`. Todas las ondas planas periódicas con energía cinética menor que las determinadas por este parámetro se pueden representar con la rejilla sin solapamiento o *aliasing*. Esto rompe la simetría traslacional, pues la densidad y el potencial sí que

tienen componentes de Fourier por encima de este cutoff, pudiendo ocasionar un efecto denominado *eggbox-effect*. Sin embargo, estableciendo un valor no demasiado pequeño para este parámetro hace que su impacto sobre la energía total sea despreciable.

Con el objetivo de ayudar a la convergencia de los cálculos, se establece un valor pequeño, pero no nulo, de la temperatura electrónica.

El método usado para determinar la estructura electrónica del sistema es mediante la diagonalización del Hamiltoniano. `NumberOfEigenStates` permite reducir el número de autoestados que se calculan, reduciendo de manera significativa el coste de la diagonalización, y en consecuencia disminuyendo el tiempo de cálculo. No obstante, al tener una temperatura electrónica no nula hay que dejar suficientes autoestados disponibles, pues el número de estados parcialmente ocupados aumenta.

Otros parámetros que se definen en el archivo `.fdf` son el número de átomos, el elemento químico, la carga del agregado y las coordenadas de la estructura de partida (que se leen de un fichero externo). También se establecen variables de control del ciclo autoconsistente, como el número máximo de iteraciones (`MaxSCFIterations`), el grado de mezcla de las componentes de Fourier de la densidad de carga (`DM.MixingWeight`) y la tolerancia sobre la matriz densidad (`DM.Tolerance`). Asimismo, se establecen el máximo número de pasos a realizar en el proceso de optimización (`MD.NumCGsteps`), el máximo desplazamiento de las coordenadas entre iteraciones (`MD.MaxCGDispl`) y la tolerancia de las fuerzas sobre los iones para detener el proceso de optimización (`MD.MaxForceTol`). En nuestro caso, consideramos una geometría convergida cuando todas las fuerzas son menores que 0.01 eV/\AA

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es lógico pensar que las propiedades físicas y químicas de agregados atómicos pequeños estén gobernadas por su estructura electrónica y geométrica. En consecuencia, un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas es el punto de partida apropiado en el estudio de este tipo de agregados.

La primera sección de este capítulo se centrará en mostrar y describir las estructuras de mínima energía para los distintos tamaños obtenidas de los cálculos descritos en el capítulo anterior. La determinación experimental de la estructura geométrica es compleja, y en el caso de agregados de cobre no se han encontrado publicaciones al respecto. Sin embargo, gran número de estudios teóricos han sido desarrollados, siguiendo diferentes teorías y niveles de cálculo [11, 13, 15, 17, 18, 25, 26, 27, 29, 36, 37, 38], ofreciendo una gran oportunidad para contrastar nuestros resultados.

Existen, no obstante, numerosos trabajos experimentales que estudian su estabilidad y propiedades electrónicas [7, 8, 19, 20, 21, 24, 31]. Un análisis de algunos de estos indicadores se llevará a cabo en los apartados posteriores, aprovechando el valor que aporta una comparación con resultados experimentales, además de la comprensión que proporcionan acerca del comportamiento y la naturaleza de estos agregados.

4.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

En esta sección se muestran y describen las estructuras de mínima energía y los isómeros cuasi-degenerados de agregados de cobre neutros con $N = 3 - 41$ átomos, así como los correspondientes cargados positiva y negativamente.

Se ha considerado que un isómero está cuasi-degenerado cuando la diferencia de energía con respecto a la del mínimo global es de aproximadamente 50 meV^1 . En estos casos, debido a posibles imprecisiones en el cálculo provenientes, entre otros factores, de tomar una energía de intercambio y correlación aproximada, no se puede saber con certeza que la estructura hallada corresponda realmente con el mínimo global. Más aún, incluso si se tuviera esta certeza, dichos isómeros posiblemente coexistan en una muestra gaseosa experimental, por lo que es adecuada su consideración.

4.1.1 AGREGADOS NEUTROS

En las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran estas estructuras, así como su grupo puntual de simetría y la diferencia de energía de los isómeros cuasi-degenerados con el mínimo global. A continuación se describen en detalle dichas estructuras. En la Figura 4.1 se muestran, para mayor claridad, algunos de los poliedros que aparecen de forma recurrente en las estructuras de este trabajo.

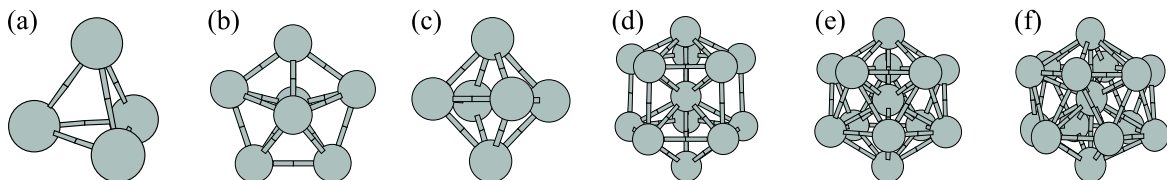


FIGURA 4.1: Algunos de los poliedros base que aparecen en las estructuras de este trabajo: (a) tetraedro, (b) decaedro de 7 átomos, (c) octaedro, (d) decaedro de 13 átomos, (e) icosaedro de 13 átomos o ICO13 y (f) poliedro Z14 de Frank-Kasper.

Se encuentran estructuras planas para los agregados neutros hasta $N = 6$. Los átomos de Cu_3 forman un triángulo isósceles, los de Cu_4 un rombo, y los de Cu_5 una estructura en forma de W, compuesta por tres triángulos, el central equilátero y los exteriores isósceles. La estructura Cu_6 también está formada por triángulos, esta vez constituyendo

¹Por brevedad, no se incluyen las estructuras de isómeros que son muy similares a las ya mostradas y que no aportan nueva información. Esto ocurre para los agregados Cu_{18}^+ , Cu_{30}^+ y Cu_{33}^+ .

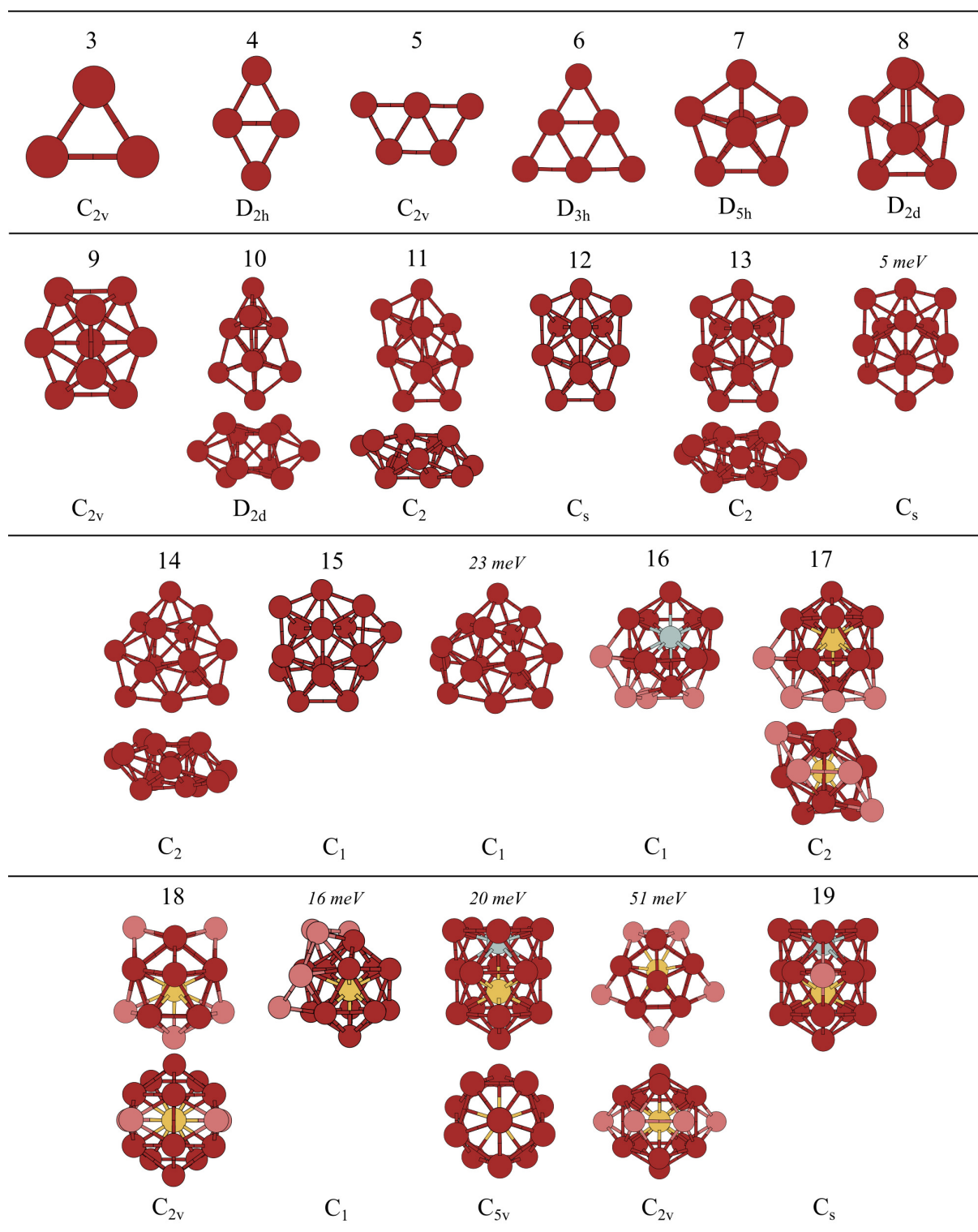


FIGURA 4.2: Estructuras de mínimo global e isómeros cuasi-degenerados para agregados neutros Cu_N con $N = 3 - 19$. Se muestra su grupo puntual de simetría, la diferencia de energía entre cada isómero y el mínimo global correspondiente y para algunas, en vertical, dos vistas diferentes de las mismas. Sombreado en amarillo están los átomos internos, en azul los átomos pseudo-internos y en rosa los ad-átomos.

un triángulo equilátero, en el que el central es también equilátero, pero los que le rodean son isósceles.

Cu_7 es la primera estructura tridimensional, aunque aún muy oblate. Se trata de un decaedro perfecto de 7 átomos, o alternativamente, una bi-pirámide pentagonal. Cu_8 es un deltaedro, en particular el denominado *snub disphenoid*. Cu_9 y Cu_{10} están formados por dos bi-pirámides pentagonales interpenetradas, aunque de modo distinto. Son estructuras sin átomos internos que forman parte del crecimiento icosaédrico que se hace más claro en estructuras posteriores, y que gobierna hasta $N = 31$. Las estructuras entre Cu_{11} y Cu_{15} continúan este patrón de crecimiento, aún sin átomos internos, y pueden verse como compuestos por varias unidades Cu_7 interpenetradas.

Cu_{16} sigue sin tener átomos internos, pero tiene lo que se puede denominar un átomo pseudo-interno. Se trata de un icosaedro de 12 átomos con 4 átomos sobre su superficie (a los que se suele referir como *ad-átomos*). Cu_{17} completa el icosaedro de 13 átomos (ICO13), por lo que tiene ya un átomo interno. Cabe destacar que es aquí donde aparece la unidad ICO13 por primera vez, y no para $N = 13$, donde todavía el agregado no quiere tener un átomo interno. El mínimo global (MG) de Cu_{18} opta por el decaedro de 13 átomos, con 5 de sus caras cubiertas por ad-átomos, al igual que el isómero con simetría C_{2v} . Sin embargo, los otros dos isómeros vuelven a preferir basarse en la unidad ICO13. De hecho, el isómero con simetría C_{5v} es un doble icosaedro con una vacante. Cu_{19} aún evita tener dos átomos internos, añadiendo un átomo en la superficie en lugar de formar el doble icosaedro, el cual no aparece hasta Cu_{21} , y que es el primer agregado con dos átomos internos.

Cu_{20} tiene dos isómeros cuasi-degenerados, ambos siguiendo el crecimiento poli-icosaédrico². El primero es una estructura quiral basada en una unidad ICO13, mientras que en el segundo vuelve a ser un doble icosaedro incompleto. Curiosamente, Cu_{22} vuelve a preferir tener sólo un átomo interno, constituyendo un ICO13 rodeado de 9 ad-átomos alrededor del eje C_3 , de ahí su alta simetría.

Cu_{23} vuelve a estar basado en un doble icosaedro de 19 átomos, mientras que Cu_{24} ya tiene 3 átomos internos, constituyendo el triple icosaedro, que podría haber aparecido por primera vez para $N = 23$. Los dos isómeros de Cu_{25} están formados por 3 unidades ICO13 interpenetradas, así como Cu_{26} , sólo que este último tiene ya un cuarto átomo que sería pseudo-interno. Entre $N = 27$ y $N = 29$ compiten estructuras con cuatro y cinco unidades ICO13, siendo una zona de gran entropía configuracional.

²Este patrón de crecimiento consiste en la combinación de unidades ICO13 de modo que comparten átomos, quedando interpenetradas. Un buen ejemplo es el doble icosaedro que aparece en Cu_{21} , o el triple icosaedro en Cu_{24} (salvo ad-átomos).

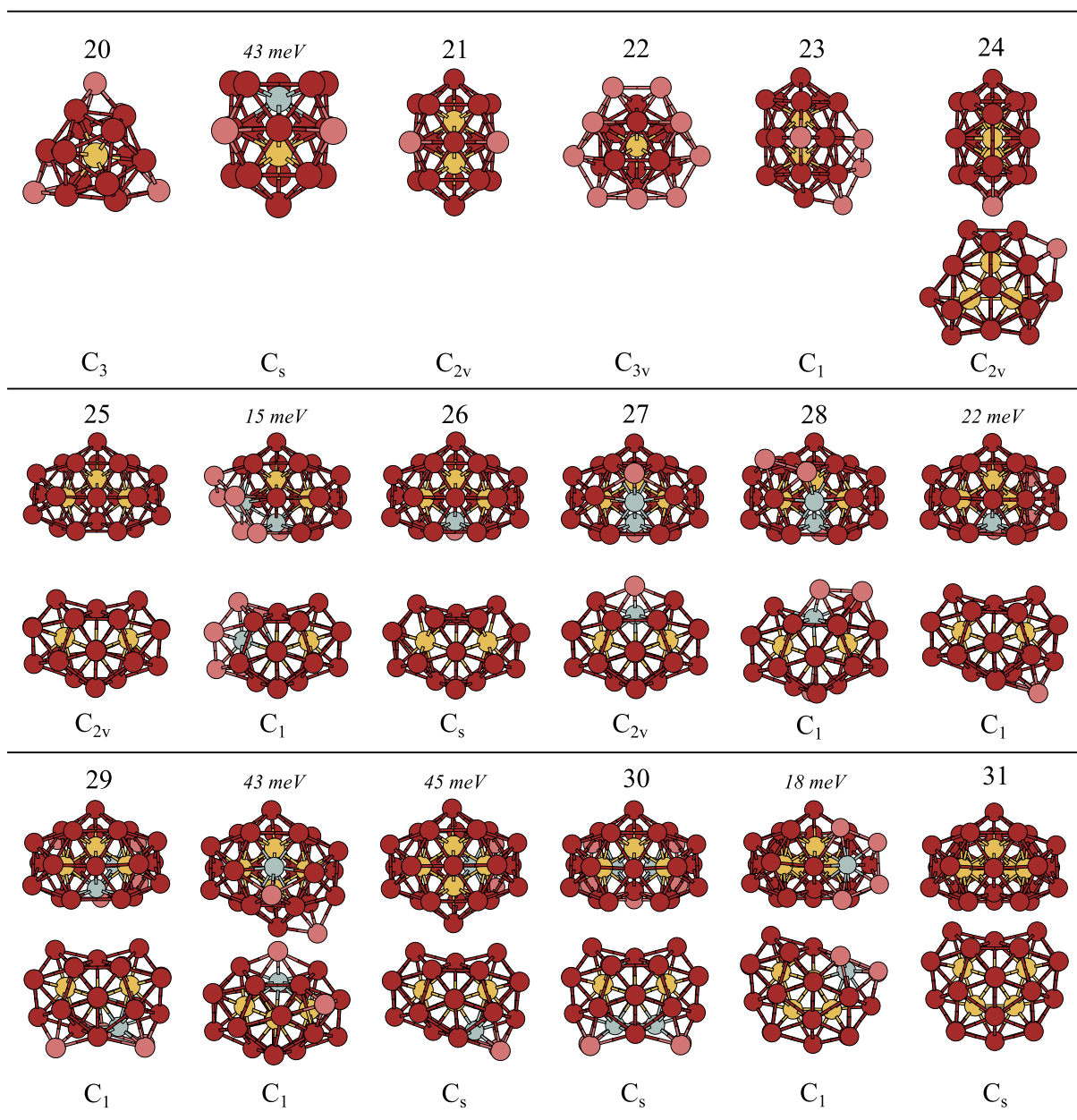


FIGURA 4.3: Continuación de la Figura 4.2, para agregados Cu_N con $N = 20 - 31$.

Cu_{28} y el MG de Cu_{29} tampoco tienen aún el cuarto átomo interno, pero los otros dos isómeros sí. Ambos agregados están compuestos por 5 unidades ICO13, aunque algunas incompletas. El mínimo global de Cu_{30} vuelve a tener sólo 3 átomos internos, pero 2 pseudo-internos, y se puede ver como tres unidades doble-icosaedro de 18 átomos interpenetradas. El isómero cuasi-degenerado es de la misma familia pero con 4 átomos completamente internos. Cu_{31} tiene ya 5 átomos internos, y al igual que Cu_{30} , crece hacia una estructura con 7 centros ICO13 y simetría D_{5h} que podría conseguirse con 34 átomos.

Sin embargo, esa estructura perfectamente simétrica no llega a alcanzarse, pues para $N = 32$ se rompe el patrón de crecimiento que ha prevalecido hasta este punto. Aunque el

mínimo global de Cu_{32} es bastante amorfo, en la corteza se aprecian anillos hexagonales que no aparecen en los icosaedros. Si se cuentan los átomos pseudo-internos, el core es una bi-pirámide trigonal. Lo mismo ocurre en el isómero C_2 , pero con algo más de simetría. El isómero C_3 , esta vez con un tetraedro claro de 4 átomos como core, enfatiza el crecimiento poli-tetraédrico³ que se da en tamaños sucesivos. Cu_{33} continúa este crecimiento, con una bipirámide trigonal de 5 átomos como core.

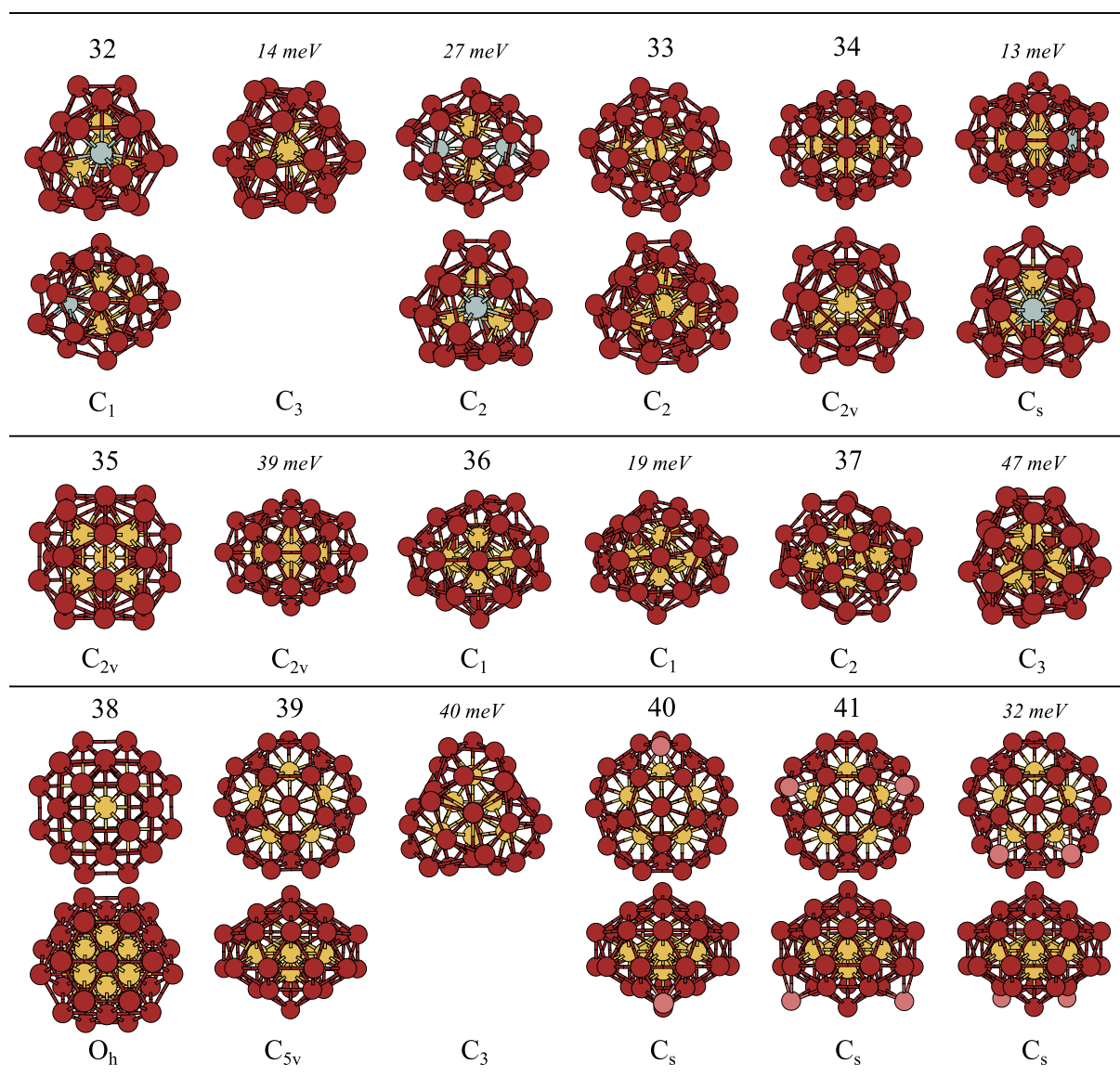


FIGURA 4.4: Continuación de las Figuras 4.2 y 4.3, para agregados neutros Cu_N con $N = 32 - 41$.

³El crecimiento poli-tetraédrico se basa en el empaquetamiento de tetraedros. Por tanto, engloba al poli-icosaédrico, al igual que a los poliedros de Frank-Kasper que aparecen en estructuras posteriores.

Cu_{34} constituye una geometría compacta y sin defectos apreciables, aunque no presenta la estructura con 7 centros ICO13, pues evita tener aún 7 átomos internos. Los 5 átomos que forman el core abarcan 2 unidades ICO13 y 3 poliedros Z14 de Frank-Kasper, continuando el empaquetamiento poli-tetraédrico. El isómero cuasi-degenerado es de la misma familia, así como el de Cu_{35} . Sin embargo, el MG de Cu_{35} se sale del patrón, al tener como core una pirámide de base cuadrada. Con Cu_{36} y con el MG de Cu_{37} empiezan a aparecer 6 átomos internos, y aún se pueden apreciar algunos vértices pentagonales en la superficie. En el isómero cuasi-degenerado el core pasa a ser un octaedro, manteniendo la estructura el eje C_3 .

Cu_{38} constituye un octaedro truncado perfecto, de ahí su grupo de simetría O_h . Se puede ver como una porción de una red FCC (red cúbica centrada en las caras). Es la única estructura de este trabajo donde el agregado opta por seguir la geometría propia del sólido.

El mínimo global de Cu_{39} muestra una estructura curiosa. El core es una bi-pirámide pentagonal de 7 átomos, con patrones de crecimiento distintos en la parte superior e inferior de este core. A las nanopartículas con esta característica se las denomina “estructuras Janus”. De acuerdo a la orientación en la que se muestra en la Figura 4.4, la parte superior tiene un crecimiento de tipo Mackay, creándose decaedros de 13 átomos alrededor del átomo core superior y de los 5 centrales, mientras que la parte inferior es tipo anti-Mackay, formándose una unidad ICO13 alrededor del átomo core inferior. Así, la parte superior Mackay conduce a un empaquetamiento poli-decaédrico y la parte inferior anti-Mackay conduce a uno poli-icosaédrico. En la Figura 4.5 se pueden ver los icosaedros de tipo Mackay y anti-Mackay perfectos, en los que se hace evidente los dos tipos de crecimiento descritos.

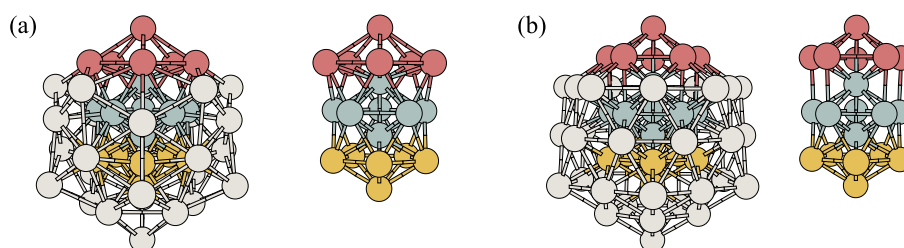


FIGURA 4.5: (a) Icosaedro de tipo anti-Mackay con $N = 45$, en el que está extraído su core ICO13 y uno de los icosaedros ICO13 que se forman alrededor de los átomos de dicho core. (b) Icosaedro tipo Mackay con $N = 55$ con su core ICO13 y uno de los decaedros de 13 átomos que se generan alrededor de los átomos del core.

Esta geometría intermedia encaja con un comportamiento que es común encontrar en agregados metálicos que muestran crecimiento icosaédrico. En el camino entre $N = 13$ y $N = 55$, se empieza prefiriendo un tipo anti-Mackay, pues es más compacto, pero se produce una transición hacia un crecimiento Mackay que tensiona menos los enlaces. Así, en esta estructura se hace clara la transición entre el crecimiento poli-icosaédrico (anti-Mackay) que prevalece hasta $N = 31$, y un crecimiento Mackay.

Cu_{39} tiene un isómero cuasi-degenerado con simetría C_3 y también 7 átomos en disposición tetraédrica. Seis de estos siete átomos tienen un entorno ICO13, aunque algo distorsionado como suele ocurrir en las estructuras quirales, pero el séptimo no tiene un entorno reconocible. Finalmente, Cu_{40} y Cu_{41} vuelven al patrón comenzado en el mínimo global de $N = 39$, pues se forman añadiendo uno y dos ad-átomos respectivamente a dicha estructura.

De mantenerse este patrón de crecimiento para agregados posteriores, se llegaría al ICO55 con simetría I_h mostrado en la Figura 4.5 (b), con un core de 13 átomos formando un ICO13. De hecho, las estructuras $N = 39 - 41$ se pueden ver como un fragmento de dicho poliedro.

4.1.2 AGREGADOS CARGADOS Cu_N^+

En las Figuras 4.6-4.8 se muestran las estructuras correspondientes a los cationes Cu_N^+ . Se procede a una descripción y comparación de las mismas con las correspondientes neutras, analizando así el efecto que tiene el déficit de un electrón en la geometría del agregado.

Las estructuras para $N = 3$ y $N = 4$ son prácticamente iguales a las neutras, sólo que ahora Cu_3^+ es un triángulo equilátero, ya que no existe distorsión de Jahn-Teller al no haber degeneración electrónica, y los enlaces de Cu_4^+ son más iguales. Para $N = 5$ las estructuras ya empiezan a ser tridimensionales, formándose una bi-pirámide trigonal. Cu_6^+ es el decaedro de 7 átomos con una vacante, que se completa para $N = 7$, y que con ad-átomos forma las estructuras para Cu_8^+ y el MG de Cu_9^+ , ambas distintas a las neutras. El isómero cuasi-degenerado de Cu_9^+ es el denominado *tri-capped trigonal prism* (TTP): un prisma trigonal con sus tres caras rectangulares cubiertas por un átomo.

Cu_{10}^+ es igual que el neutro, pero Cu_{11}^+ se forma añadiendo un átomo a esta estructura. Solo a 3 meV de diferencia está de nuevo el TTP con dos ad-átomos. Esta unidad, muy recurrente en otros agregados metálicos como Zn o Cd [1], no vuelve a aparecer en las estructuras estudiadas de Cu.

En el intervalo $N = 12 - 15$ aparecen estructuras distintas que en los correspondientes

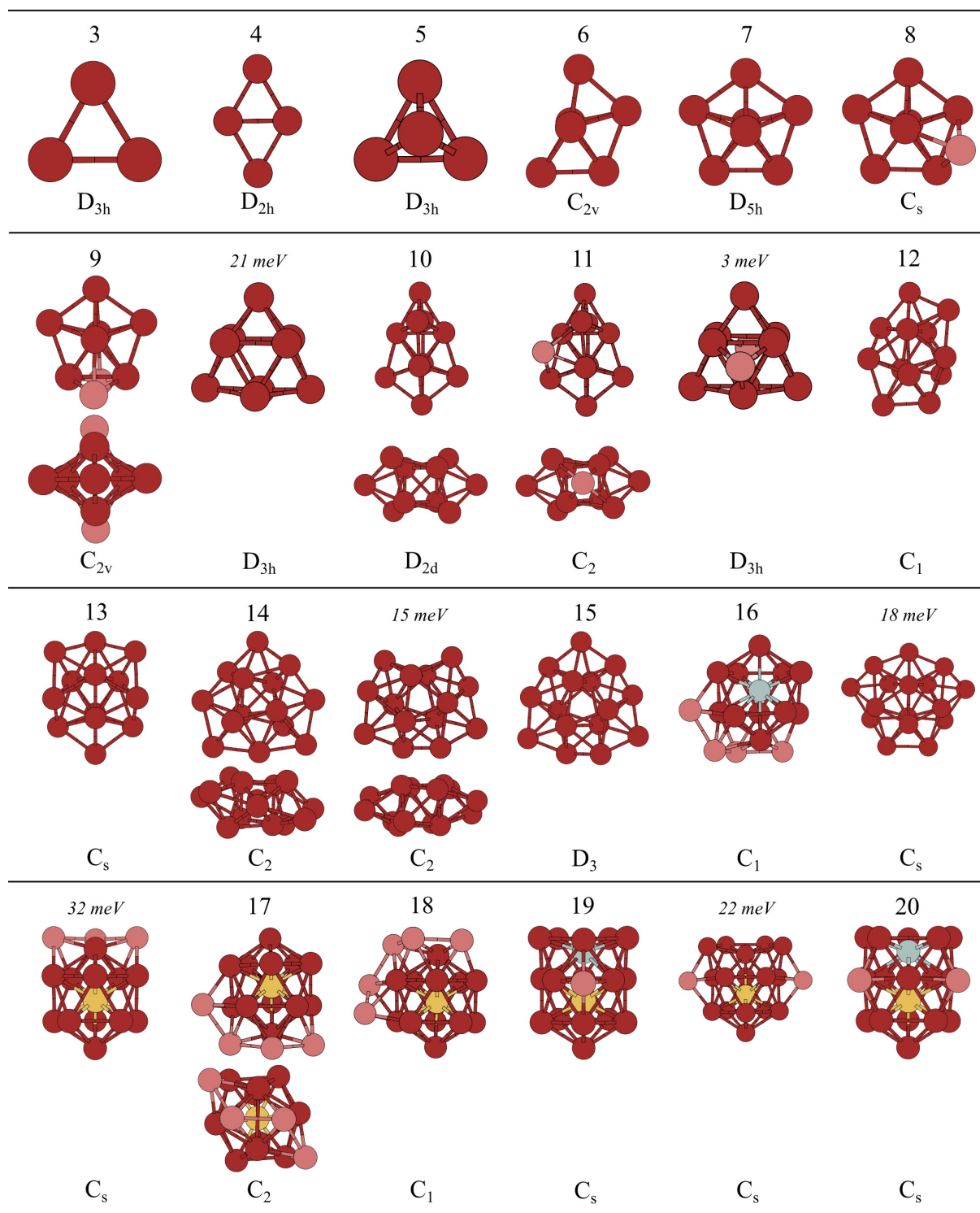


FIGURA 4.6: Estructuras de mínimo global e isómeros cuasi-degenerados para agregados de carga positiva Cu_N^+ con $N = 3 - 20$. Se muestra su grupo puntual de simetría, la diferencia de energía entre cada isómero y el mínimo global correspondiente y para algunas, en vertical, dos vistas diferentes de las mismas. Sombreado en amarillo están los átomos internos, en azul los átomos pseudo-internos y en rosa los ad-átomos.

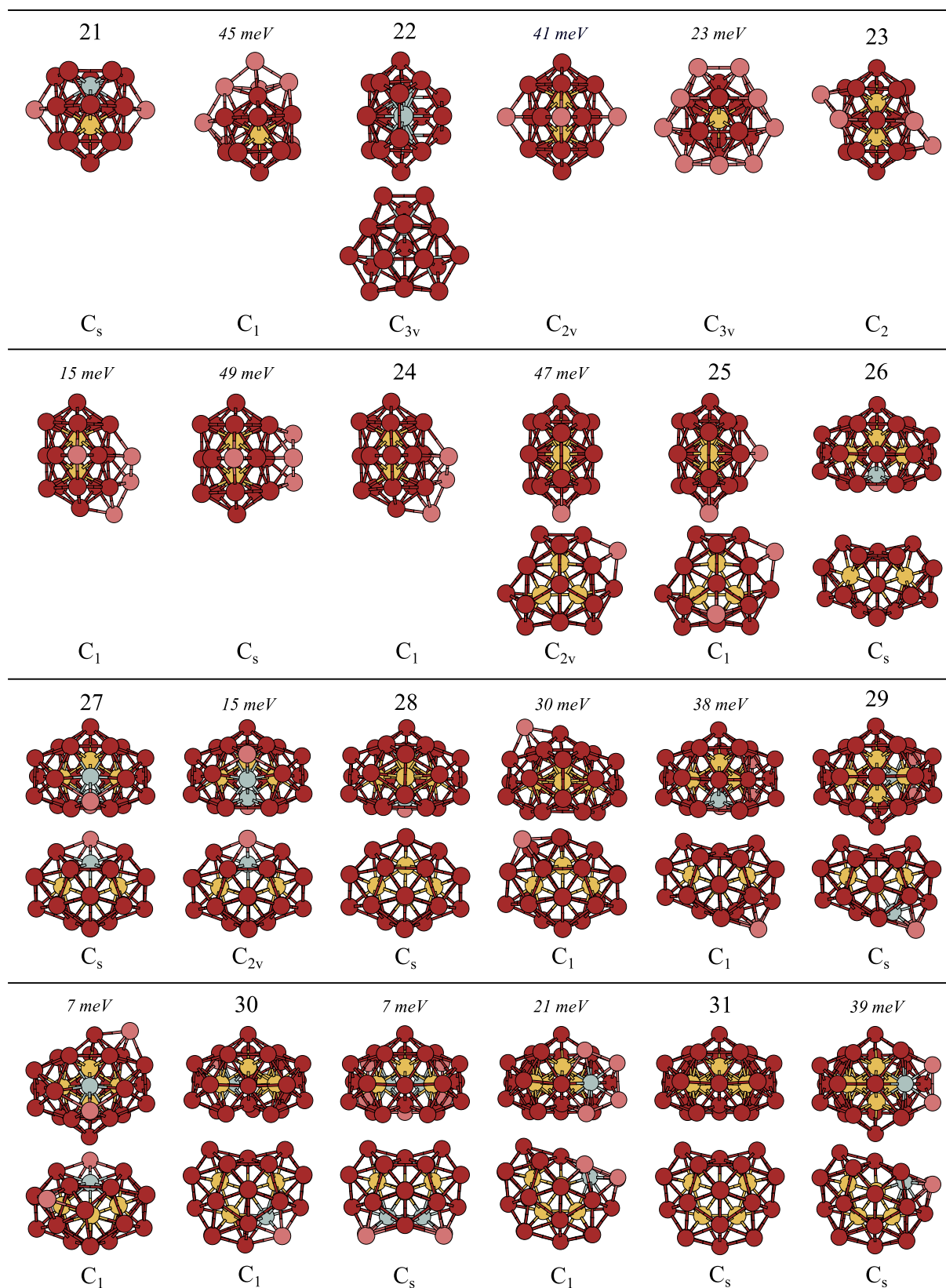
agregados neutros, pero siguen siendo de la misma familia de deltaedros. De hecho, Cu_{15}^+ constituye un deltaedro con gran simetría (D_3). El MG de Cu_{16}^+ coincide con el neutro, pero compite con otro deltaedro aún sin átomos internos, y con un ICO13 con ad-átomos. A partir de este punto, y hasta $N = 32$, la preferencia por el crecimiento poli-icosaédrico es evidente. La mayoría de las estructuras son iguales o suponen ligeras desviaciones de las neutras, aunque hay algunos aspectos a destacar.

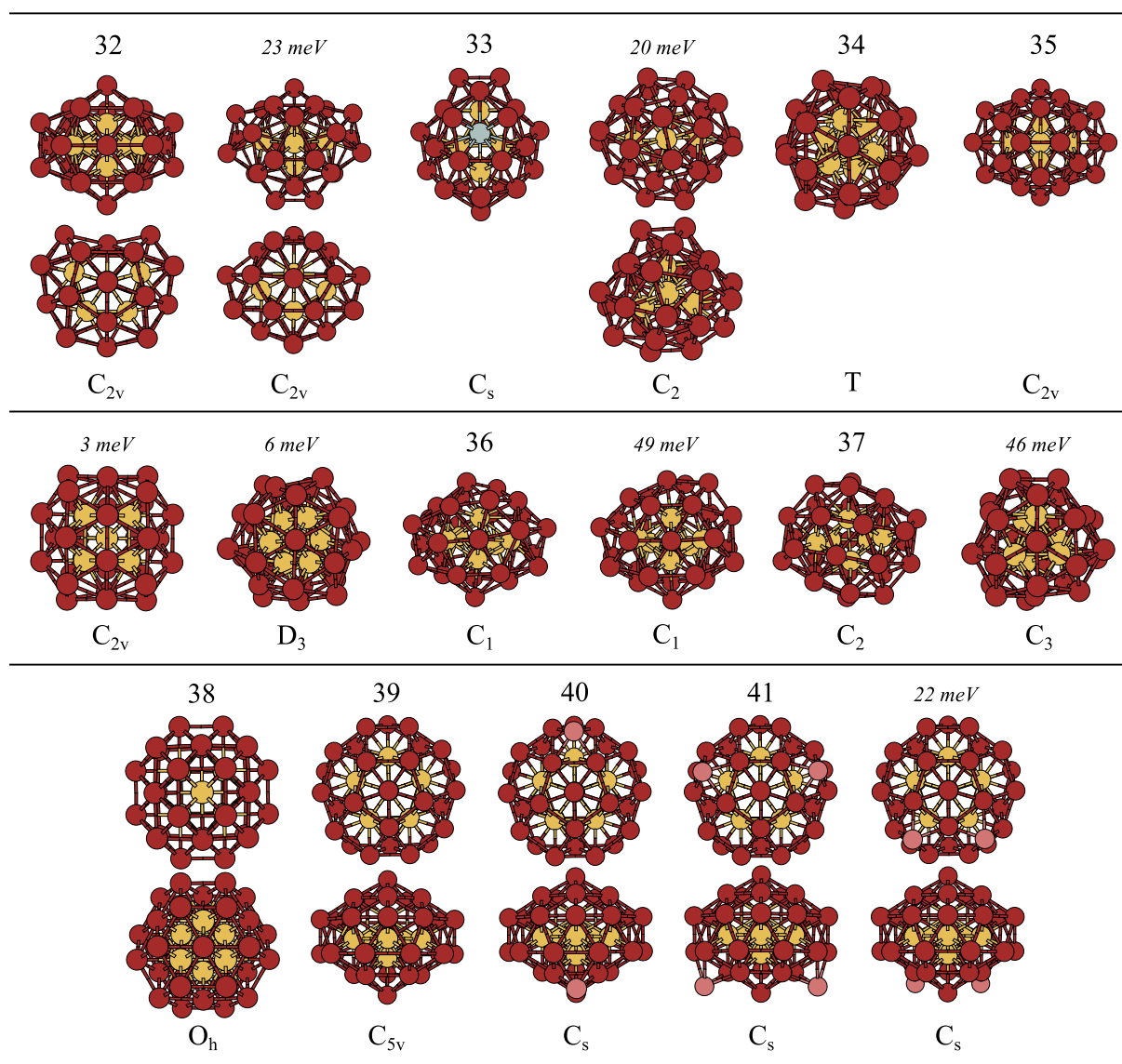
Mientras que en Cu_{18} competían el decaedro y el icosaedro, el catión se decanta por el icosaedro. El segundo átomo interno no aparece hasta el isómero cuasi-degenerado de $N = 22$ en vez de para $N = 21$. De igual manera se retrasa el tercer átomo interno, pero el cuarto aparece antes en los cationes. El MG de Cu_{22}^+ es distinto y muy curioso. Tiene 3 átomos pseudo-internos formando un triángulo con dos patrones de crecimiento distintos a ambos lados: por un lado sigue un empaquetamiento que conduciría a un doble icosaedro, pero por el otro opta por una estructura menos compacta alrededor de un prisma trigonal. Está degenerado con la estructura del neutro y con un doble icosaedro con 3 ad-átomos ecuatoriales.

Cu_{32}^+ , al contrario que Cu_{32} , se mantiene en el patrón poli-icosaédrico. Tiene 6 unidades ICO13 completas y sólo le faltan 2 átomos para conseguir la estructura de simetría perfecta con 7 centros ICO13. Sin embargo, esta es la última estructura con este crecimiento. De hecho, la estructura cuasi-degenerada ya se sale del patrón y sigue a las neutras, pues en lugar de formarse en torno a un doble icosaedro, lo hace en base a una estructura con anillos hexagonales formada por dos unidades Z14 de Frank-Kasper interpenetradas. El mínimo global de Cu_{33}^+ también es distinto, pero de la misma familia con crecimiento poli-tetraédrico y también con una bi-pirámide trigonal como core. El siguiente isómero cuasi-degenerado coincide con el MG del neutro.

Cu_{34}^+ es muy diferente, con un core de 6 átomos formando un octaedro y con una corteza superficial redondeada y sin defectos, con simetría tetraédrica. Cada átomo core tiene 12 vecinos en una configuración intermedia entre icosaedro y decaedro. Esto provee al agregado con un empaquetamiento mixto: mientras que el core puede verse como un fragmento de una red FCC, la corteza trata de recuperar el crecimiento icosaédrico.

El MG y el primer isómero de Cu_{35}^+ aparecen en el neutro, pero están degenerados con una estructura quiral de alta simetría (D_3) y con un empaquetamiento mixto y core octaédrico de 6 átomos como el tamaño anterior. Para $N = 36 - 41$, las estructuras encontradas son idénticas que para los agregados neutros, salvo porque Cu_{39}^+ se decanta únicamente por la estructura con simetría C_{5v} .

FIGURA 4.7: Continuación de la Figura 4.6, para cationes Cu_N^+ con $N = 21 - 31$.

FIGURA 4.8: Continuación de las Figuras 4.6 y 4.7, para cationes Cu_N^+ con $N = 32 - 41$.

Por tanto, en promedio los cationes tienden a seguir un empaquetamiento ligeramente menos compacto que los agregados neutros, como se podría predecir, pues existe una menor densidad electrónica que reduzca la repulsión nuclear.

4.1.3 AGREGADOS CARGADOS Cu_N^-

Finalmente, en las Figuras 4.9 - 4.11 se muestran las estructuras correspondientes a los aniones, y se procede a su descripción.

Mientras que el anión para $N = 3$ se convierte en una cadena lineal para minimizar la repulsión electrón-electrón, Cu_4^- vuelve a ser muy similar a los casos anteriores, aunque

ahora el enlace central es el más largo. Cu_5^- también es idéntico al neutro, pero Cu_6^- se decanta por ser una bi-pirámide pentagonal a falta de un vértice como en el catión. Esta estructura está degenerada con un octaedro ligeramente distorsionado, en el que uno de los ejes es distinto a los otros dos.

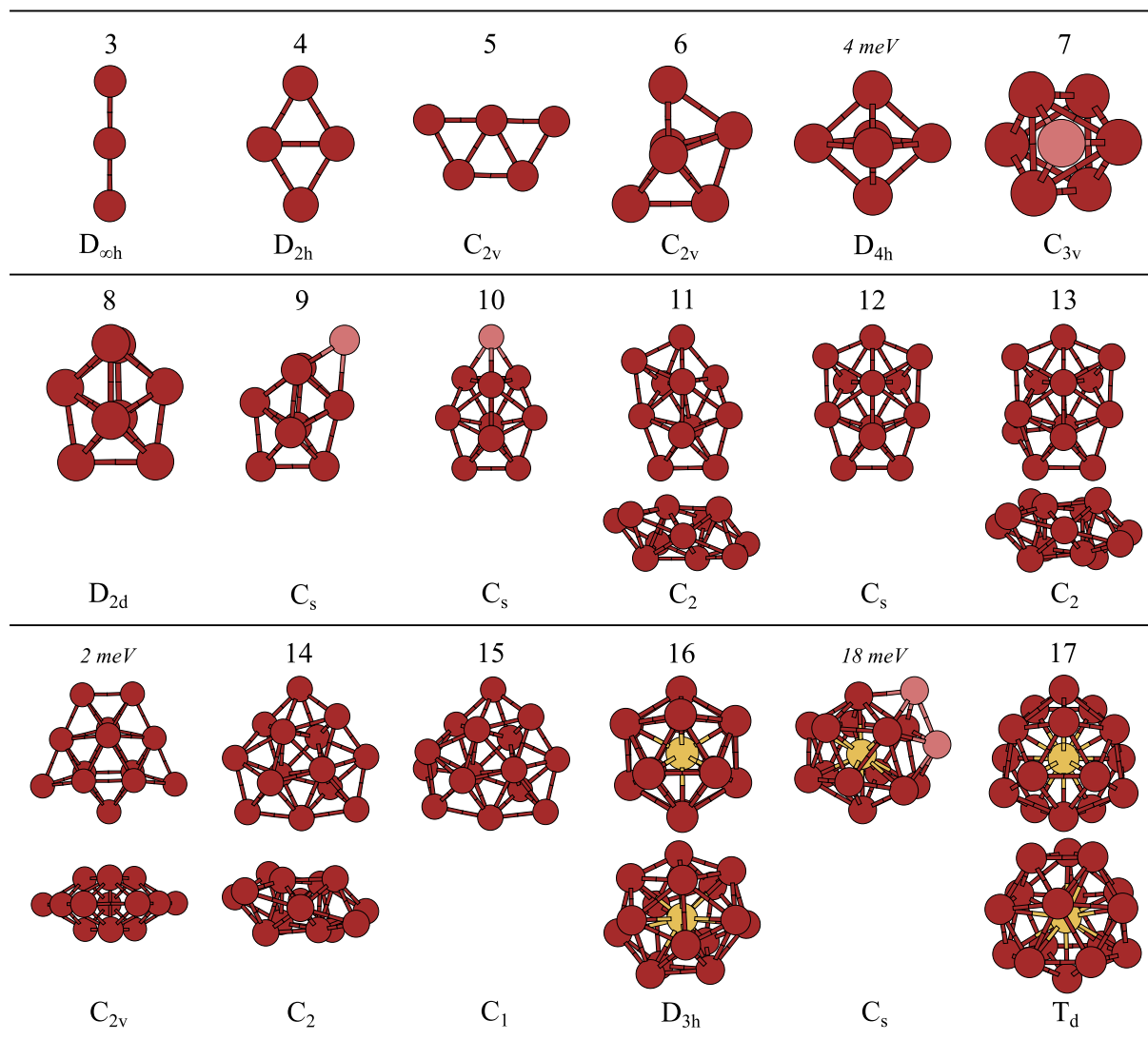


FIGURA 4.9: Estructuras de mínimo global e isómeros cuasi-degenerados para agregados de carga negativa Cu_N^- con $N = 3 - 20$. Se muestra su grupo puntual de simetría, la diferencia de energía entre cada isómero y el mínimo global correspondiente y para algunas, en vertical, dos vistas diferentes de las mismas. Sombreado en amarillo están los átomos internos, en azul los átomos pseudo-internos y en rosa los ad-átomos.

Cu_7^- opta por un octaedro con un ad-átomo, pero Cu_8^- vuelve a ser un *snub disphenoid* como el neutro. Cu_9^- , al igual que el catión, se desvía, y resulta de añadir un ad-átomo a la estructura anterior. Cu_{10}^- se forma añadiendo un átomo, esta vez a la estructura

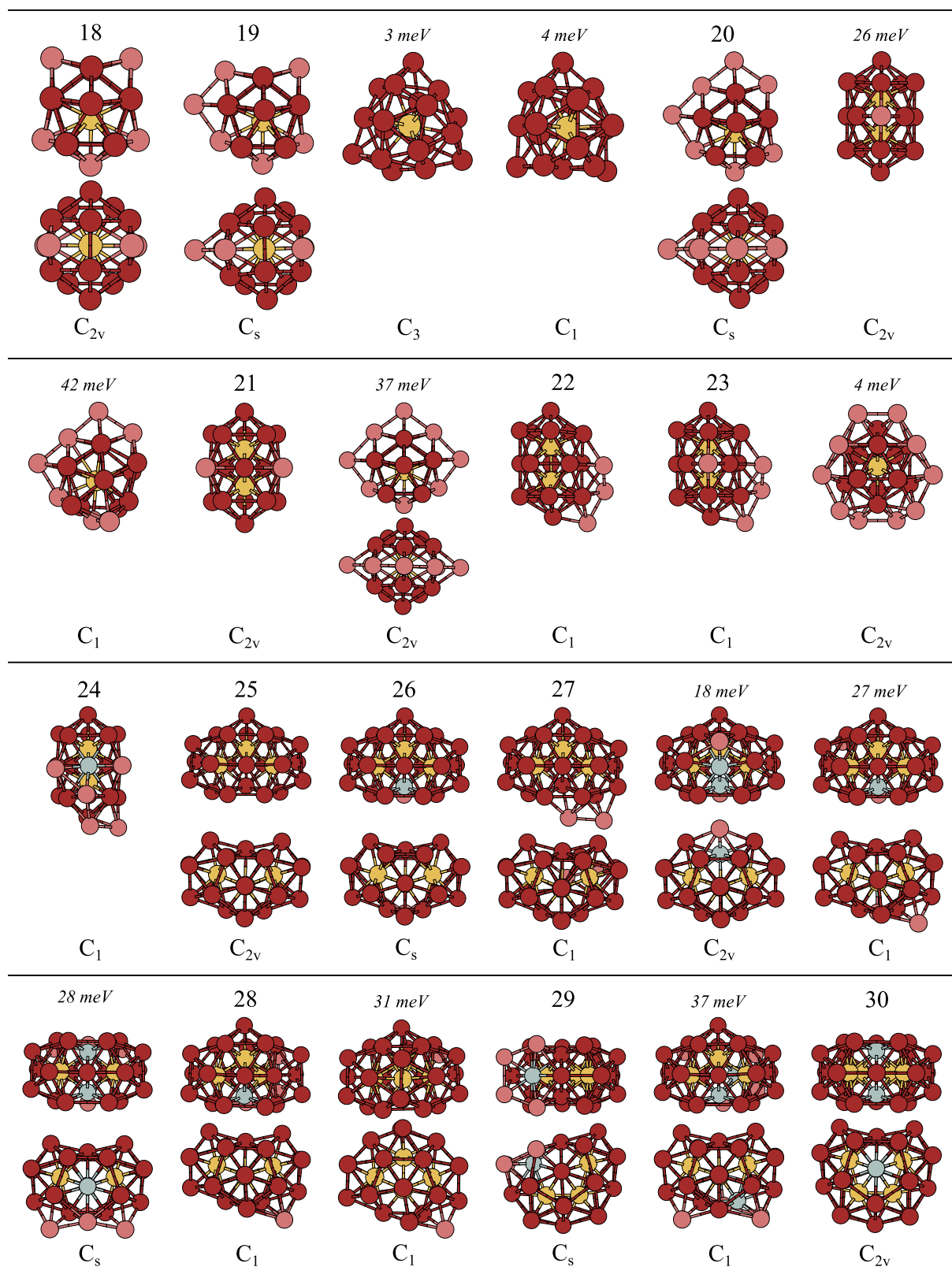
neutra para $N = 9$. La geometría de los aniones $N = 11 - 15$ es totalmente idéntica a la de los agregados neutros, salvo porque en Cu_{13}^- aparece otra estructura prácticamente degenerada.

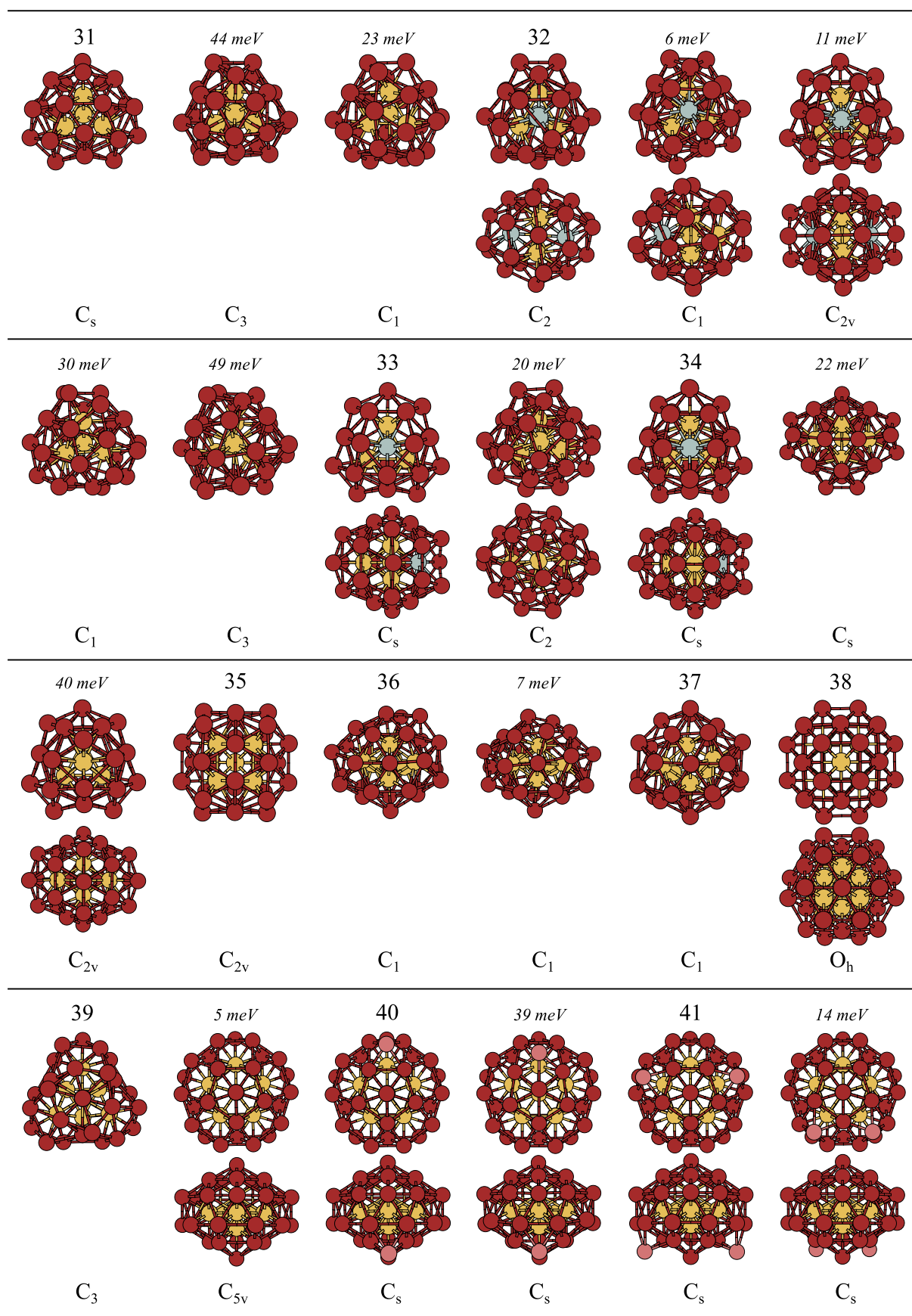
Sin embargo, las estructuras con $N = 16 - 17$ son muy diferentes, todas poliedros de Frank-Kasper, retrasando la aparición del patrón de crecimiento icosaédrico. El MG de Cu_{16}^- es el Z15 con un claro átomo interno, el cual compite con el Z13 con dos ad-átomos y también un átomo interno. Cu_{17}^- es el Z16 con simetría tetraédrica completa. Para $N = 18$ el anión se decanta por el decaedro al igual que el neutro. El crecimiento decaédrico se mantiene hasta $N = 22$. El MG de Cu_{19}^- consiste en añadir un ad-átomo a la estructura de Cu_{18}^- . Está degenerado con una estructura muy similar a la de Cu_{20} , aunque aquí la unidad ICO13 no está definida, y con otra estructura más amorfa pero que difiere de esta únicamente en el desplazamiento de un átomo. De nuevo, el MG y el isómero con simetría C_1 de Cu_{20}^- continúan con el patrón decaédrico, pero el isómero C_{2v} es ya un doble icosaedro con un ad-átomo.

Con Cu_{21}^- finalmente se establece el crecimiento poli-icosaédrico, aunque está degenerada con otra estructura aún decaédrica. Salvo pequeñas diferencias, el patrón de crecimiento hasta $N = 30$ es completamente análogo al de los agregados neutros.

No obstante, Cu_{31}^- se sale del patrón. Tanto el MG como los isómeros cuasi-degenerados tienen como core a un tetraedro, comenzando ya el crecimiento poli-tetraédrico. Cu_{32}^- es muy similar al neutro pero con más isómeros que introducen alguna variación mínima. Los dos isómeros de Cu_{33}^- son iguales que para el catión, pero Cu_{34}^- son de la misma familia que el neutro. Las estructuras para $N = 35 - 41$ son, si no iguales, de la misma familia que las respectivas neutras.

La tendencia general seguida por los aniones respecto a sus respectivos agregados neutros no es tan clara. Para agregados muy pequeños, como $N = 3$, el anión es mucho menos compacto, pues existe una repulsión electrónica muy grande a vencer. Sin embargo, la afinidad electrónica tiende a crecer con el tamaño del sistema, pues el electrón puede deslocalizarse en un volumen mayor, minimizando la repulsión electrónica y permitiendo la aparición de estructuras más compactas. Esto es evidente con la preferencia de estructuras muy compactas como los poliedros de Frank-Kasper para $N = 16 - 17$.

FIGURA 4.10: Continuación de la Figura 4.9, para aniones Cu_N^- con $N = 21 - 30$.

FIGURA 4.11: Continuación de las Figuras 4.9 y 4.10, para aniones Cu_N^- con $N = 31 - 41$.

4.1.4 COMPARACIÓN CON RESULTADOS TEÓRICOS PREVIOS

Una comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los hallados en trabajos teóricos previos es conveniente, pues proporciona (1) una comprobación de que se reproducen correctamente las estructuras de agregados pequeños, los cuales están bien estudiados, y (2) un análisis de los resultados nuevos que se han obtenido.

M. Kabir et al. [18] usan un modelo empírico de tipo *tight-binding*. Para $N \leq 9$ se hace una búsqueda imparcial en el espacio configuracional para determinar las configuraciones de menor energía, pero para $10 \leq N \leq 55$ los autores introducen un sesgo al proponer únicamente estructuras que siguen un patrón icosaédrico. El potencial parametrizado que emplean tiende a estabilizar estructuras más compactas, por lo que encuentran una unidad ICO13 para $N = 13$, un doble icosaedro en $N = 19$, etc, y obviamente nunca obtienen estructuras decaédricas. M. Yang et al. [36] realizan cálculos de primeros principios con todos los electrones (*all-electron*) en la aproximación GGA (PBE) para $N \leq 10$ pero LDA para $N = 11 - 32$. Sin embargo, las estructuras fueron tomadas de estudios previos [11], realizados con un potencial semiempírico, y que dan también resultados erróneos. Esto muestra la importancia de hacer, no sólo cálculos ab-initio, sino también una buena búsqueda inicial de estructuras.

K. Jug et al. [17] obtienen las estructuras de agregados con hasta 10 átomos neutros y cargados mediante cálculos all-electron con aproximación LDA (VWN), que comparan con GGA (PW91). Para $N \leq 7$ hacen una búsqueda imparcial de la superficie de potencial, pero para $N = 8 - 10$ aportan ellos estructuras basándose en el empaquetamiento seguido por los agregados anteriores. De hecho, obtenemos estructuras idénticas hasta $N = 7$ (excepto para Cu_7^-), pero no es así para el resto.

S. Li et al. [27] estudian los agregados hasta $N = 11$, neutros y aniones, mediante cálculos en aproximación LSDA sobre una rejilla uniforme en el espacio real. La comparación es exacta salvo para Cu_{11} y Cu_{11}^- .

V. E. Matulis et al. [29] hacen un estudio de los aniones Cu_{11}^- , Cu_{12}^- y Cu_{13}^- . Los cálculos se realizan mediante DFT, pero con un potencial no estandar. Las estructuras iniciales para la optimización se obtienen de un estudio previo de aniones de plata, así como otras disponibles en la literatura. También se comprobó que estas estructuras fueran mínimos en la superficie de energía potencial. Las estructuras obtenidas coinciden con las nuestras salvo para $N = 13$, aunque son de la misma familia y la diferencia simplemente radica en el desplazamiento de un átomo.

C. Li et al. [25, 26] estudian los agregados Cu_N hasta $N = 9$ usando el método de op-

timización global CALYPSO para muestrear la superficie de energía potencial. El cálculo inicial se lleva a cabo dentro de la aproximación LDA y luego se reoptimiza con GGA. Aunque los cálculos son de primeros principios y usando 19 electrones de valencia, no obtienen las estructuras correctas para $N = 8 - 9$.

G. P. Guvelioglu et al. [13] obtienen las estructuras hasta $N = 15$ de los agregados neutros con aproximación GGA (PW91). Salvo para $N = 9$, donde obtienen el snub-disphenoid con un ad-átomo, dan estructuras sino idénticas a las nuestras, sí al menos de la familia correcta, y ya desmienten el crecimiento icosaédrico estricto sugerido en [18] y [36].

B. Yin et al. [38] proporcionan estructuras para Cu_N^- ($N = 6 - 20$) con GGA (PBE), seguido de una re-optimización con el funcional de intercambio-correlación HSE06. Dan estructuras idénticas a las nuestras en general, salvo para $N = 16$, pues no encuentran el poliedro Z15, y para $N = 19 - 20$, para las que obtienen crecimiento icosaédrico en lugar de decaédrico.

M. Yang et al. [37] estudian agregados Cu_N y Cu_N^- algo más grandes, con $N = 8 - 20$. Realizan un búsqueda muy extensiva mediante DFT en varios pasos. El último consiste en una optimización sin restricciones de simetría usando GGA (PBE) y una base all-electron. En cuanto a los neutros, la tendencia general coincide hasta $N = 15$, pero mejoramos las estructuras para $N = 16$ y $N = 18 - 20$. En cuanto a los aniones, también mejoramos las estructuras para $N = 16 - 20$, pues no encuentran ni los poliedros de Frank-Kasper ni la preferencia por el empaquetamiento decaédrico de $N = 19 - 20$.

M. Jiang et al. [15] completan el estudio anterior para agregados neutros y aniones con $N = 20 - 30$. Usan un método combinado de basin-hopping con potencial Gupta, seguido de una optimización DFT con potencial PBE. Encuentran que al igual que la unidad ICO13 no aparece hasta $N = 17$, el doble icosaedro no lo hace hasta $N = 21$, en perfecto acuerdo con nuestros resultados. El resto de estructuras para los agregados neutros halladas son idénticas a las nuestras, salvo por mínimas variaciones en el posicionamiento de ad-átomos para $N = 29 - 30$. Lo mismo ocurre para las estructuras de los aniones, donde la única diferencia sustancial se encuentra en la estructura Cu_{20}^- , para la que no hallan como mínimo global la estructura decaédrica, sino nuestro primer isómero cuasi-degenerado (icosaédrico).

Tras este análisis, es obvio el hecho de que este trabajo constituye el estudio más extenso con una búsqueda exhaustiva hasta la fecha. Mientras que los agregados más pequeños ($N = 3 - 20$) han sido estudiados extensivamente, sólo hay un trabajo al mismo nivel de teoría que el nuestro para el rango $N = 20 - 30$, y en el intervalo $N = 30 - 41$ los

resultados que mostramos son completamente nuevos. Más aún, los trabajos previos se han centrado en el estudio de agregados neutros y aniones, de modo que para los cationes los resultados para $N = 20 - 41$ también son totalmente nuevos.

La comparación demuestra que nuestros resultados están en buen acuerdo general con los cálculos ab-initio previos hasta $N = 30$. Los patrones de crecimiento genéricos que se identifican son los mismos, pero a nivel individual hemos hallado muchas estructuras nuevas, más estables que las previamente publicadas. Es importante enfatizar el hecho de que, dentro del gran abanico de estructuras que han servido como input de la optimización local ab-initio que hemos realizado, están incluidas todas las obtenidas por otros autores previamente. En consecuencia, la comparación que se ha hecho es significativa y relevante.

4.2 REPRODUCCIÓN E INTERPRETACIÓN DE ESPECTROS DE MASAS

4.2.1 MOTIVACIÓN

Obtenidas y caracterizadas las estructuras de mínima energía, se podría proceder al estudio de muchas propiedades físico-químicas, como pueden ser electrónicas, magnéticas, ópticas o térmicas. En este trabajo nos hemos limitado al análisis de las estabilidades energéticas y electrónicas.

Las abundancias relativas medidas experimentalmente mediante espectros de masas están directamente relacionadas con la estabilidad de los agregados, propiedad que se puede determinar con los cálculos realizados. En consecuencia, el poder reproducir las medidas experimentales con nuestras previsiones aportaría una prueba más de la precisión de los cálculos.

En esta sección se van a analizar los espectros de masa experimentales, en concreto los obtenidos por Katakuse et al. [19], así como se va a discutir la validez de las predicciones del modelo Jellium aplicadas a estos agregados metálicos. Esta discusión proporcionará una intuición de cuál es el papel de la estructura electrónica en la estabilidad, la cual se completará en la siguiente sección cuando se discutan las estabilidades y propiedades electrónicas.

Los tamaños de los agregados más estables se suelen denominar números mágicos. Estos tamaños suelen corresponderse con una de dos opciones: la adquisición de una estructura geoméricamente perfecta (cierre geométrico) o el cierre de una capa electrónica

(cierre electrónico). Entender cuál es el procedimiento experimental llevado a cabo es crucial para poder realizar una comparación fundada de los cálculos teóricos y las medidas experimentales.

La medida de un espectro de masas requiere fundamentalmente de una fuente de agregados y un analizador [5, 14]. La fuente de agregados puede tomar distintas formas, adaptadas al dispositivo experimental. Aquí nos vamos a centrar en la usada en el estudio con el que se van a comparar los cálculos. En este tipo de fuente, denominado de *sputtering*, se produce un haz de agregados ionizados tras el bombardeo de una superficie del material metálico (en este caso cobre) con un gas inerte de alta energía, como el Xe, en condiciones de alto vacío. De esta forma se consigue arrancar fragmentos moleculares cargados de la lámina, formándose un vapor de iones de cobre altamente saturado. Las temperaturas iniciales de los agregados iónicos son muy altas y suelen enfriarse por evaporación al desplazarse por la cámara de agregación. Dado que el enfriamiento involucra la evaporación de los agregados, las abundancias relativas de los diferentes tamaños vienen determinadas por un balance entre los procesos de agregación y de evaporación. Un determinado tamaño N será significativamente más abundante que los tamaños vecinos si (1) su energía de evaporación es muy alta, evitando la despoblación de N en favor de $N - 1$, y (2) el tamaño $N + 1$ evapora fácilmente, poblándose N a cambio de la despoblación de $N + 1$. Queda así clara la relación entre la abundancia y la estabilidad termodinámica de los agregados. Sin embargo, estas dos magnitudes no son equivalentes: la abundancia de un agregado con N átomos no depende exclusivamente de su estabilidad intrínseca, sino también de la de agregados vecinos en tamaño. Por lo tanto, los tamaños más abundantes no siempre coinciden con los más estables.

En la cámara de agregación se encuentran los agregados de los diferentes tamaños mezclados, los cuales se separarán mediante un selector de masas. Existen también distintos dispositivos para conseguirlo, pero el usado en el caso que nos concierne se aprovecha de que los agregados están ya ionizados para separarlos mediante un campo magnético y uno eléctrico, perpendiculares entre sí y al haz de iones. Los agregados con distintas masas, y por tanto distinto N , llegarán a distintas posiciones del detector, permitiendo su diferenciación y determinación de su abundancia.

Con esta técnica de espectroscopía, denominada *secondary ion mass spectroscopy*, únicamente se detectan agregados cargados, tanto negativa como positivamente. En consecuencia sólo se va a poder realizar una comparación de las estabildades teóricas y experimentales de los cationes y aniones.

4.2.2 INDICADORES DE ESTABILIDAD

Como paso previo a la comparación, es conveniente una definición de las magnitudes de las que nos vamos a servir para la determinación de la estabilidad termodinámica.

La energía cohesiva o energía de enlace por átomo constituye la energía necesaria para la disociación total del agregado en sus átomos constituyentes. Da por tanto una medida de la estabilidad global del agregado. Si E_1 es la energía de un átomo de cobre y E_N es la energía total del agregado con N átomos, la energía cohesiva para agregados neutros es:

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

En el caso de agregados cargados, la definición es similar, sólo que estos se disocian en $N - 1$ átomos neutros más uno cargado, es decir:

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

La representación gráfica de la energía cohesiva en función del tamaño del agregado no aporta gran información, pues las posibles oscilaciones se ven enmascaradas por el comportamiento suave general. Por tanto, se ha optado por representar en su lugar la curva habiendo eliminado esta tendencia promedio, pudiendo analizar con mayor facilidad las posibles desviaciones.

En general, la energía cohesiva de un agregado con N átomos con una cierta estructura se puede aproximar con el modelo de gota líquida:

$$E_{coh} = A_0N + A_1N^{2/3} + A_2N^{1/3} + A_3 \quad (4.3)$$

Los cuatro sumandos representan los efectos de volumen (proporcional a N), de superficie (relacionado con las caras y proporcional a $N^{2/3}$), de línea (asociado a las aristas y proporcional a $N^{1/3}$) y de los vértices (independiente de N).

Ajustando la curva de la energía cohesiva a este polinomio, y sustrayendo ambas se obtienen las gráficas que se presentan en las siguientes secciones. Las curvas originales junto con sus respectivos ajustes se encuentran en el Apéndice A.

Otro indicador de la estabilidad estructural es la energía de evaporación o de disociación. Esta es la energía necesaria para arrancar un átomo del agregado. Su definición es en este caso igual para los agregados cargados y para los neutros, pues el canal de disociación más común es expulsar un átomo neutro.

$$E_{evap}(N) = (E_1 + E_{N-1}) - E_N \quad (4.4)$$

Tanto E_N como E_{N-1} se refieren a las energías de las configuraciones de menor energía, por lo que se trata de una magnitud en este sentido adiabática: incorpora la relajación estructural del agregado de $N - 1$ átomos a su estructura de mínima energía. Al ser una diferencia primera de energías proporciona una medida más local de la estabilidad del agregado, en el sentido de que se compara con las estabilidades de los tamaños vecinos.

Finalmente, y posiblemente el parámetro más útil en la comparación con espectros de masa, se encuentra la diferencia segunda de energías.

$$\Delta_2(N) = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N = E_{evap}(N) - E_{evap}(N + 1) \quad (4.5)$$

Un valor positivo de $\Delta_2(N)$ implica que el agregado de tamaño N es más estable que el promedio de los agregados $N + 1$ y $N - 1$, por lo que también da una medida de la estabilidad local. Así, los valores positivos, y en especial los máximos de $\Delta_2(N)$ se corresponden bien con picos que aparecen en los espectros de masas, en los que las abundancias representan el balance estadístico entre agregación y evaporación.

4.2.3 COMPARACIÓN Y ANÁLISIS DE ESPECTROS DE MASAS

4.2.3.1 CATIONES

El espectro de masas para cationes obtenido por Katakuse et al. [19] muestra una curva decreciente, con marcadas oscilaciones par-impar hasta alrededor de $N = 30$, y una evolución más suave en adelante. Superpuesto a estas oscilaciones se observan caídas significativas en la intensidad, en el rango que concierne a este estudio, tras $N = 3, 9, 21$ y 35 . También hay una marcada caída que abarca los tamaños $39 - 42$.

Tal y como exponen los autores, estos valores están en buen acuerdo con los obtenidos por otros autores con anterioridad, y los cuales se pueden explicar en base al modelo Jellium esférico. Es razonable imaginar que la estabilidad de los agregados metálicos esté principalmente determinada por la energía de los electrones de valencia. Para aplicar el modelo Jellium al cobre sólo habría que tomar como electrones de valencia los de la capa $4s$, incluyendo los de la capa $3d$ en el core. Para los agregados neutros Cu_N , que tienen únicamente un electrón de valencia por átomo, los números mágicos, que corresponden a un cierre de capas electrónicas, se esperan para $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40\dots$ Como los agregados Cu_N^+ poseen un electrón menos, los números mágicos se encontrarían en tamaños una unidad mayor que en los correspondientes neutros, es decir, para $N = 3, 9, 19, 21, 35, 41\dots$

Estos números mágicos se ven representados perfectamente en el espectro como máximos relativos de abundancia hasta $N = 35$, salvo porque el cierre de capas para $N = 19$ sería secundario. Es significativo que el número mágico 41 no se ve como un máximo local de abundancia, el cual ocurre en $N = 39$. Aún así, la caída que comienza en $N = 39$ termina en $N = 42$, correspondiente a 41 electrones, justo en la apertura de la siguiente capa electrónica. Esto sugiere que el cierre de capas sí que se produce, pero está enmascarado por una mayor abundancia de $N = 39$ y 40.

Esto implica que las estabilidades se explican mayormente con los cierres electrónicos, más que con el empaquetamiento atómico. En este contexto, el agregado se modela como un superátomo: los electrones de valencia se deslocalizan en el volumen del agregado y llenan niveles de energía discretos. Así, al igual que ocurre en átomos, el sistema electrónico de un agregado con el número exacto de electrones para completar una capa es muy estable. Cuando uno o más átomos se añaden al agregado, sus electrones de valencia ocuparán un estado con energía considerablemente más alta. Esta disminución de la estabilidad se ve reflejada en una reducción de la abundancia en los espectros de masas, explicando las grandes caídas después de cada cierre de capa.

Un factor clave que hay que tener en cuenta antes de realizar la comparación con las previsiones teóricas es la influencia en las estabilidades de la temperatura del agregado, que determina si este está en estado sólido o líquido. A bajas temperaturas la estructura más favorable es el mínimo global, aunque los átomos no están inmóviles, sino que realizan vibraciones de pequeña amplitud a su alrededor. Si la temperatura aumenta, otros mínimos empiezan a poblarse, y si aumenta lo suficiente, los agregados exploran un gran número de mínimos, con reorganizaciones rápidas, comportándose como una gota líquida. Con esta descripción, un agregado fundido se ve como una transición entre isómeros, con el número de isómeros probables aumentando drásticamente con la temperatura. En consecuencia, cuando los agregados se calientan y se funden, los números mágicos geométricos desaparecen, lo que no ocurre en los agregados sólidos.

Mientras que los cálculos están realizados en condiciones de temperatura cercanas al cero absoluto, el experimento está basado en un gas saturado de cobre, que involucra iones a altas temperaturas, posiblemente cerca de la fusión. Además, como las abundancias experimentales están determinadas por el alcance del equilibrio térmico (balance entre agregación y evaporación), el espectro de masas involucra factores de Boltzmann. Por tanto, es de esperar que los resultados experimentales evolucionen de manera mucho más suave con N que los teóricos, que presentarán oscilaciones par-impar mucho más acusadas, y en los que aparecerán números mágicos geométricos adicionales.

Dicho esto, veamos las estabilidades que predicen nuestros cálculos, cuyos resultados

se muestran en la Figura 4.12.

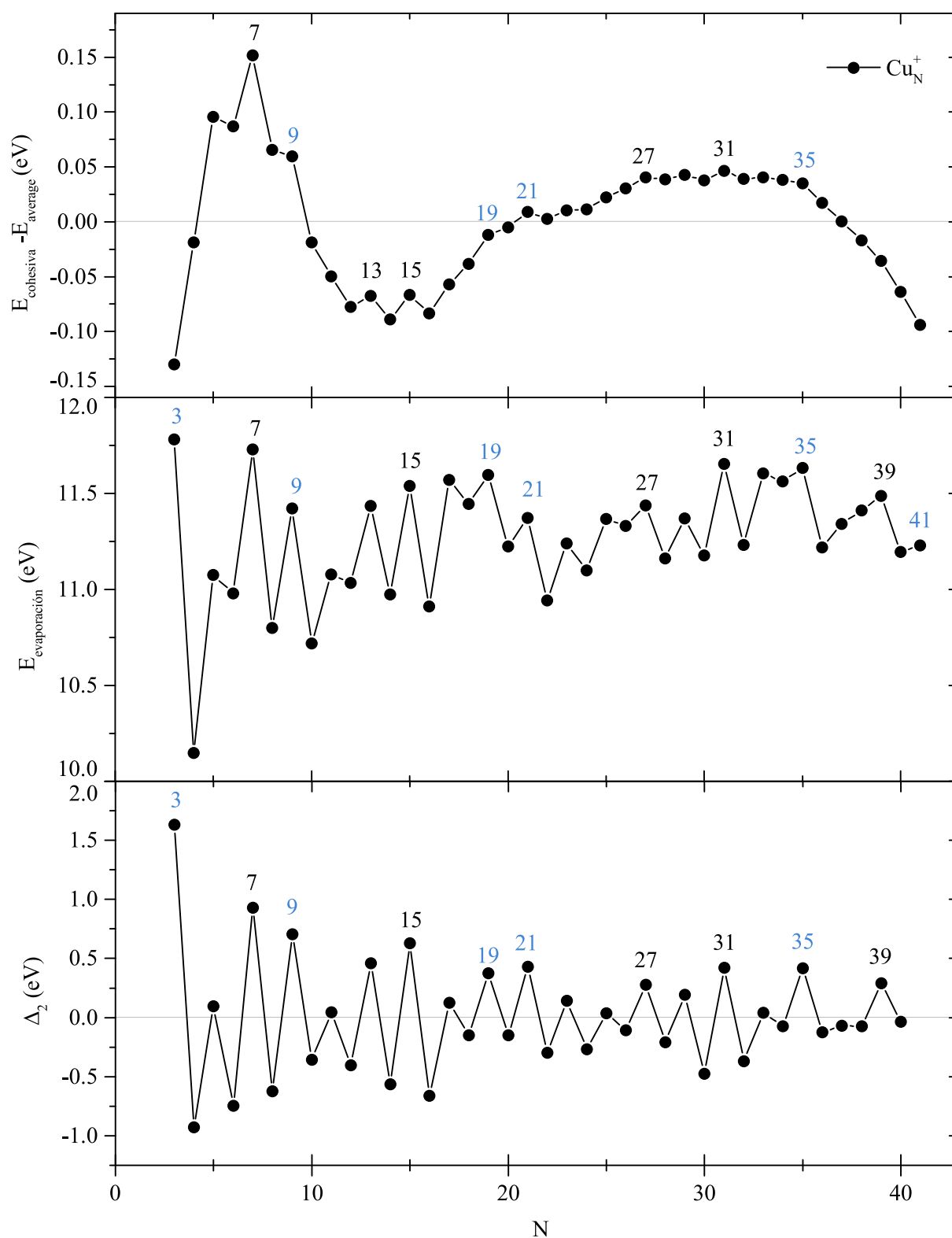


FIGURA 4.12: Indicadores de estabilidad para los agregados Cu_N^+

Quizá lo primero que llama la atención es lo poco que sobresalen los cierres electrónicos del modelo Jellium esférico (marcados en azul) sobre las oscilaciones par-impar. Sin embargo, esto está en perfecto acuerdo con lo predicho por el Ultimate Jellium Model (UJM) [23]: cuando se permiten deformaciones completamente generales en la forma del agregado, las energías de los agregados con capas parcialmente completas se estabilizan, aumentando así su GAP de energía. Esto hace que el efecto de los números mágicos esféricos disminuya.

Analizando en primer lugar la gráfica de Δ_2 , pues es la que da una mejor medida de las abundancias experimentales, se ven los cierres esféricos de $N = 3, 9, 21$ y 35 claramente. El cierre de $N = 19$, sin embargo, no es tan pronunciado, al igual que ocurre en el espectro. El número mágico correspondiente a 40 electrones, $N = 41$, no puede verse en esta gráfica pues se necesitaría haber realizado los cálculos para Cu_{42}^+ .

Otro aspecto que predice el UJM y que también se ve reflejado en Δ_2 es que $N = 15$ (con 14 electrones) es tan mágico como los cierres esféricos. También se ven bastante marcados algunos números mágicos secundarios del modelo Jellium elipsoidal, como los correspondientes a 26 y 30 electrones ($N = 27$ y 31).

Además de los cierres electrónicos, se pueden ver algunos cierres geométricos reflejados en la gráfica de Δ_2 . Destaca $N = 7$, que adquiere una estructura de decaedro perfecto, y que se suma a las oscilaciones par-impar para dar un agregado especialmente abundante, más incluso que el cierre electrónico esférico $N = 9$. Esto también se puede apreciar, aunque no tan marcado, en el espectro experimental, posiblemente debido al efecto de la temperatura explicado con anterioridad. El cierre geométrico de $N = 39$ (estructura MACKAY39) es un caso análogo, el cual también se refleja en el espectro experimental donde, de hecho, domina sobre el cierre de 40 electrones. La aparición de estos cierres geométricos en el espectro de masas sugiere que la temperatura de los agregados en el experimento no es lo suficientemente alta como para fundirlos, y por lo tanto los cierres geométricos permanecen visibles.

Sin embargo, el cierre geométrico de $N = 38$ (octaedro truncado perfecto), con número impar de electrones, no sobresale ni en la gráfica ni en el experimento, al igual que ocurre con el de $N = 34$ (simetría tetraédrica). Por tanto, los dos casos anteriores posiblemente únicamente se vean tan marcados por coincidir con un número par de electrones, pudiendo considerarse que en general son los efectos electrónicos los que dominan las poblaciones relativas.

La discusión de las abundancias, reflejadas en Δ_2 , se puede complementar con el de la energía de evaporación, que da una medida más directa de la estabilidad intrínseca del

agregado.

En esta gráfica se ve que aquellos tamaños más claramente abundantes ($N = 3, 7, 9, 15, 21, 31$ y 35) están seguidos de descensos muy abruptos en la energía de evaporación. Esto refleja el que la alta abundancia de estos tamaños está debida en parte a su gran estabilidad en comparación con el tamaño $N + 1$. El cierre esférico de 18 electrones también está seguido de un descenso, aunque menos marcado, justificando su menor abundancia. El cierre geométrico de $N = 39$ genera también una gran estabilidad frente a la fragmentación, mientras que el de $N = 38$ no le aporta suficiente estabilidad como para destacar en las abundancias. Algo muy similar ocurre para el cierre geométrico de $N = 34$, que proporciona al agregado con una alta energía de evaporación, pero no suficiente como para compensar el cierre electrónico que ocurre en $N = 35$.

Para la energía de evaporación sí que se tienen datos para $N = 41$, los cuales lo presentan como muy poco estable a pesar de ser un cierre de capas esférico, fenómeno que también aparece en el espectro experimental.

Es útil un análisis más detallado de estas dos gráficas en conjunto, pues enfatiza la diferencia entre abundancia relativa y estabilidad. Si se observa la gráfica de E_{evap} , vemos que $N = 17$ y $N = 33$ tienen una resistencia a la evaporación prácticamente idéntica a la de $N = 19$ y $N = 35$, respectivamente. Sin embargo, ambos muestran una abundancia relativa notablemente menor. La explicación reside en que $N = 18$ y 34 tienen también energías de evaporación bastante altas, lo que evita que $N = 17$ y 33 se pueblen apenas, mientras que los fuertes descensos tras $N = 19$ y 35 les aportan una gran abundancia.

Si bien la energía de enlace es mucho menos sensible que los otros dos indicadores, muestra las oscilaciones de la estabilidad alrededor del comportamiento promedio, las cuales no se aprecian en los otros indicadores más locales. Algunos intervalos de N , como $N = 5-9$, están claramente por encima de la tendencia promedio del ajuste, donde destaca la gran estabilidad de Cu_7^+ . El intervalo $N = 10 - 20$, sin embargo, está por debajo, a pesar de contener el número mágico $N = 15$, con gran abundancia y estabilidad frente a la evaporación. Los cierres de capa electrónicos del modelo Jellium esférico tienden a encontrarse en las zonas de mayor estabilidad global. Sin embargo, los cierres en $N = 19$ y 21 no sobresalen especialmente del comportamiento general predicho por el modelo de gota líquida, lo cual se refleja en que su abundancia no sea tan prominente con los demás. Sorprendentemente, el cierre de $N = 41$ se encuentra en una zona muy por debajo de la tendencia promedio.

Es importante tener en cuenta que esta gráfica depende del ajuste al modelo de gota líquida. Aunque este parece ser muy bueno, al no existir puntos para $N > 41$ la tendencia

promedio que se predice en esta zona de la gráfica no es del todo fiable⁴. Aun así, justifica la menor abundancia de Cu_{41}^+ encontrada en los espectros experimentales.

Otro aspecto que merece la pena comentar es que la diferencia segunda de energías, a pesar de reflejar los aspectos fundamentales del espectro experimental, no es el único indicador a tener en cuenta para explicar sus detalles. Por ejemplo, las tres gráficas muestran estabilidades y abundancias mayores para $N = 7$ que para $N = 9$, lo cual no ocurre en el experimento, y que puede provenir no sólo del menor efecto de los cierres geométricos. La gráfica de E_{evap} muestra que mientras que Cu_7^+ se poblará casi exclusivamente por evaporaciones de Cu_8^+ , Cu_9^+ esta seguido de tres agregados con poca estabilidad. Así, Cu_9^+ puede poblarse por evaporaciones sucesivas desde Cu_{11}^+ y Cu_{12}^+ . Esto no se captura en Δ_2 , que sería como una derivada segunda de la energía, y habría que considerar derivadas más altas.

4.2.3.2 ANIONES

En el caso de los aniones, Katakuse et al. encuentran que los agregados con estabilidad relativas más grandes corresponden con $N = 7, 19, 33$ y $38 - 40$, de acuerdo de nuevo con los cierres de capa predichos por el modelo de Jellium esférico. De manera adicional, se encuentran caídas tras los cierres de capa secundarios del modelo Jellium elipsoidal, pero que apenas sobresalen de las oscilaciones par-impar, en $N = 3, 9, 13$ y 29 . Al igual que ocurría en los cationes, el cierre de 18 electrones (correspondiente a Cu_{17}^-) se ve sólo de manera parcial, y no sobresale apenas de las oscilaciones par-impar. También es similar la caída asociada a 40 electrones, pues en vez de encontrarse un máximo en 39, la caída comienza en 38 y se extiende hasta 40, donde comienza la siguiente capa.

Para proseguir con el análisis, los comparamos ahora con los resultados teóricos calculados (Figura 4.13). También se ven claramente los números mágicos del modelo Jellium esférico en $N = 7, 17, 19$ y 33 . En este caso sin embargo, al contrario de lo observado en cationes y de lo que sugiere el experimento, la caída tras el cierre de 18 electrones ($N = 17$) es mayor que la de 20 ($N = 19$). La razón reside en que Cu_{17}^- es lo que se denomina un número mágico doble, pues además de corresponder a un cierre de capas electrónico, tiene un cierre geométrico al tomar la forma del poliedro compacto Z16 de Frank-Kasper. Esto no se traduce en una mayor abundancia en el espectro de masas, posiblemente debido al efecto de la temperatura.

⁴Si por ejemplo el intervalo hasta $N = 58$ (siguiente número mágico esférico) se tratase de una zona con una estabilidad global aún menor, el ajuste en ese caso no situaría a $N = 41$ tan por debajo del comportamiento promedio. No obstante, el intervalo alrededor de $N = 41$ seguiría sin ser tan estable como el de $N = 9$ o 35 .

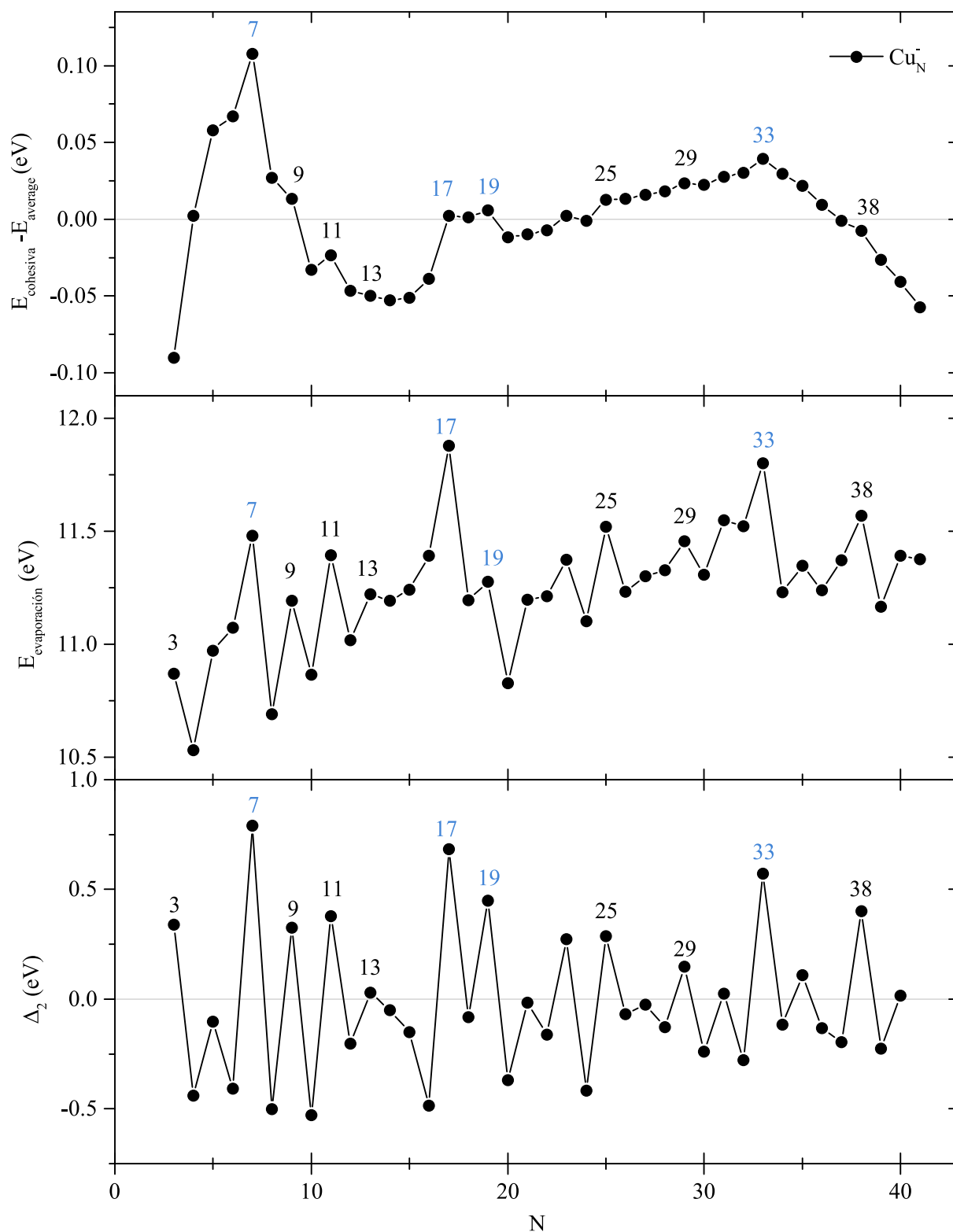


FIGURA 4.13: Indicadores de estabilidad para los agregados Cu_N^-

El cierre electrónico secundario de 14 electrones no aparece tan marcado como en el experimento, y las oscilaciones par-impar cesan brevemente. Esta menor abundancia se explica en parte porque las energías de evaporación de $N = 14$ y 15 toman un valor com-

parable al de $N = 13$, produciendo que la probabilidad de que se pueble por evaporación de los tamaños posteriores es muy pequeña. El resto de cierres secundarios, en $N = 3, 9, 25$ y 29 , también aparecen, aunque estos dos últimos no sobresalen notablemente de las oscilaciones par-impar, de acuerdo con el experimento.

Por otro lado, el cierre electrónico de 40 electrones, que se da en Cu_{39}^- , no sólo no es prominente, sino que se muestra como un mínimo de abundancia. En su lugar, es $N = 38$ el tamaño que muestra mayor estabilidad en este intervalo, reflejado en un máximo en los tres indicadores. Esto sugiere que el octaedro truncado es un cierre geométrico que proporciona una gran estabilidad al anión, la cual domina al cierre electrónico, que ya se ha mostrado menos importante que el resto de cierres Jellium, y a las oscilaciones par-impar. Además, al contrario que en el catión, el agregado Cu_{39}^- no opta por la estructura más compacta MACKAY39, sino por la de simetría C_3 .

Obviando las diferencias causadas por los efectos de la temperatura, el acuerdo de los cálculos con los espectros de masa experimentales tanto para cationes como para aniones es excelente, aportando fundamento a los resultados obtenidos.

4.2.3.3 NEUTROS

Para los agregados neutros no se tienen resultados experimentales con los que comparar, por lo que nos limitamos a realizar un análisis de las estabilidades teóricas. Sin embargo, dado el buen acuerdo que se ha obtenido para los agregados cargados, se puede esperar la obtención de predicciones teóricas fiables también para los agregados neutros.

Una vez más, en la gráfica de Δ_2 (Figura 4.14) se ven los cierres esféricos de $N = 8, 20$ y 34 claramente, aunque los correspondientes a $N = 18$ y 40 son mucho menos intensos. También aparece $N = 14$ con una abundancia comparable a $N = 8, 20$ o 34 , y se pueden distinguir algunos números mágicos secundarios del modelo Jellium elipsoidal, como $N = 26$ y 30 . Los demás números mágicos, alguno de ellos también muy marcado (como $N = 4$) entran ya dentro de las oscilaciones par-impar generales.

Cabe destacar que prácticamente todos los N impares tienen un valor de Δ_2 negativo, aunque algunos adquieren valores cercanos a cero o incluso positivos. Los cierres geométricos que aparecen para $N = 7$ (decaedro perfecto de 7 átomos) y $N = 39$ (estructura MACKAY39) sobresalen notablemente entre los valores de N impares. Esto muestra que los cierres geométricos tienen cierto efecto en las poblaciones, pero claramente mucho menor que los efectos electrónicos. Otro cierre geométrico ocurre para $N = 38$ (octaedro truncado perfecto), pero a pesar de ser un máximo local al corresponder a N par, no es

muy acusado.

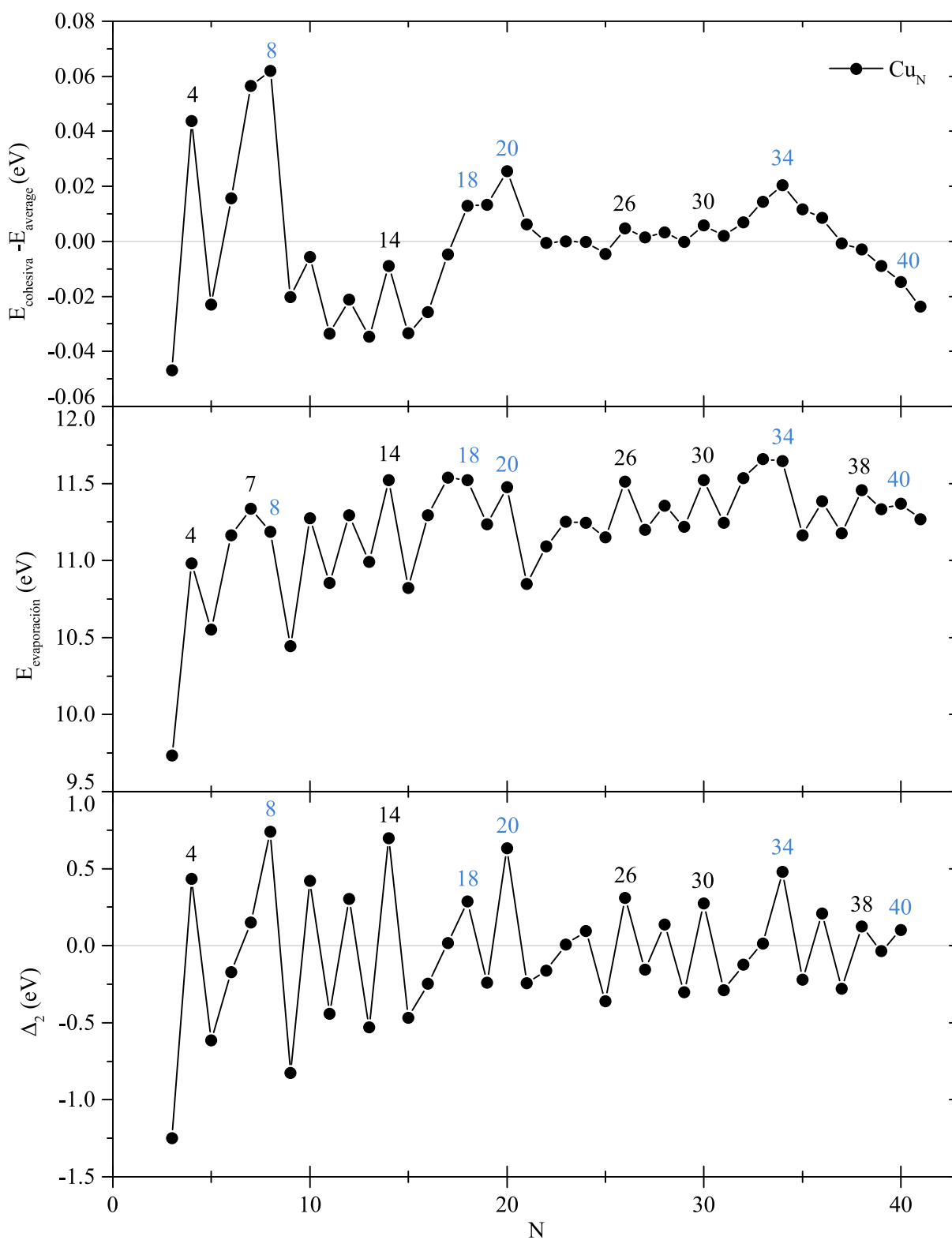


FIGURA 4.14: Indicadores de estabilidad para los agregados Cu_N

En la gráfica de la energía de evaporación se ve, como en casos anteriores, descensos

abruptos tras los tamaños más abundantes ($N = 8, 14, 20$ y 34). Los cierres secundarios en $N = 26$ y 30 también experimentan un descenso pero no tan marcado, al igual que ocurre con los cierres esféricos en 18 y 40 , justificando que no tengan una población relativa tan alta.

De nuevo puede ser interesante un análisis más detallado de estas gráficas. Se puede ver que, aunque la energía de evaporación de $N = 18$ es mayor que la de $N = 20$, Cu_{20} es mucho más abundante que Cu_{18} . Esto es debido a que $N = 21$ tiene una energía de evaporación muy baja, poblando a Cu_{20} mucho más que $N = 19$ a Cu_{18} , provocando que el número mágico esférico $N = 18$ apenas destaque.

Otro ejemplo es Cu_7 , que debido al cierre geométrico y a la cercanía al cierre electrónico se convierte en el máximo local de la zona en lugar de Cu_8 . Sin embargo, la alta estabilidad de Cu_8 provoca que Cu_7 se pueble poco, mientras que la baja energía de evaporación de Cu_9 proporciona una gran abundancia a Cu_8 .

Así, los cierres geométricos también muestran su efecto en la energía de evaporación, aunque no son lo suficientemente importantes como para provocar grandes alteraciones a las poblaciones. También se observa esto en Cu_{38} , que es claramente más estable que Cu_{40} , o en Cu_{39} , que a pesar de tener N impar tiene una energía de evaporación prácticamente igual a la de Cu_{40} .

También se puede destacar que algunos agregados a los que sólo les falta un electrón para completar la capa electrónica, como $N = 17$ y $N = 33$ son muy estables, y que también destacan con abundancias superiores a las propias de los agregados con N impar.

Por último, la representación gráfica de la energía de enlace muestra que aunque $N = 14$ es un número mágico importante por ser mucho más estable que $N = 13$ y 15 , se encuentra en una zona de baja estabilidad global. Esto contrasta con los cierres esféricos en $N = 8$ y 20 , que sí que se encuentran en zonas de alta estabilidad. El intervalo $N = 21 - 32$ tiene una estabilidad que no sobresale, ni por encima ni por debajo, de la tendencia promedio. Los agregados con $N = 32 - 36$ vuelven a sobresalir debido al cierre esférico de $N = 34$, y el cierre de $N = 40$ se encuentra de nuevo en una zona muy por debajo de la tendencia promedio.

4.3 ESTABILIDAD Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LOS AGREGADOS

Una vez analizadas las estabilidades termodinámicas, y habiendo comparado estas con las dadas por el modelo Jellium, se ha concluido que los efectos electrónicos son los que las gobiernan en su mayor parte. Un estudio más detallado de las estabilidades electrónicas, por medio del potencial de ionización, la afinidad electrónica y el GAP de energía, pondrá a prueba esta proposición.

4.3.1 POTENCIAL DE IONIZACIÓN

El potencial de ionización es la energía que cuesta arrancar un electrón de un agregado neutro. Si, al igual que en los indicadores presentados en la sección anterior, se incluyen los efectos de relajación estructural, se define el potencial de ionización adiabático (PIA):

$$PI(N) = E_N^+ - E_N \quad (4.6)$$

donde las energías corresponden a los estados fundamentales.

Experimentalmente, los potenciales de ionización se miden mediante espectros de fotoionización [5]: haces de agregados neutros se ionizan con luz proveniente de un láser ajustable. Los agregados ionizados se seleccionan en masa y la señal se recoge como función de la energía del fotón. Este es un proceso puramente electrónico, en el que no se modifican las posiciones de los cores iónicos y sólo se relaja la estructura electrónica.

Si el agregado está inicialmente en el estado fundamental y se ioniza por medio de un fotón, este pasa a estar en un estado vibracionalmente excitado, cuya geometría no necesariamente coincide con la de menor energía del catión. En consecuencia, la magnitud medida en los experimentos es el potencial de ionización vertical (PIV), no el adiabático. Tal y como se ha podido comprobar en la Sección 4.1, las geometrías de los agregados neutros y cargados son normalmente diferentes, aunque estas diferencias disminuyen significativamente a medida que aumenta el tamaño de los agregados, y con ellas las diferencias entre los PIA y los PIV. Es por esta razón que no se puede hacer una comparación cuantitativa de los valores de los PI calculados presentados en este trabajo y los resultados experimentales. Sin embargo, las tendencias generales sí son comparables, por lo que una comparación cualitativa será muy útil en el estudio de las estabilidades electrónicas. Los potenciales de ionización calculados se presentan en la Figura 4.15.

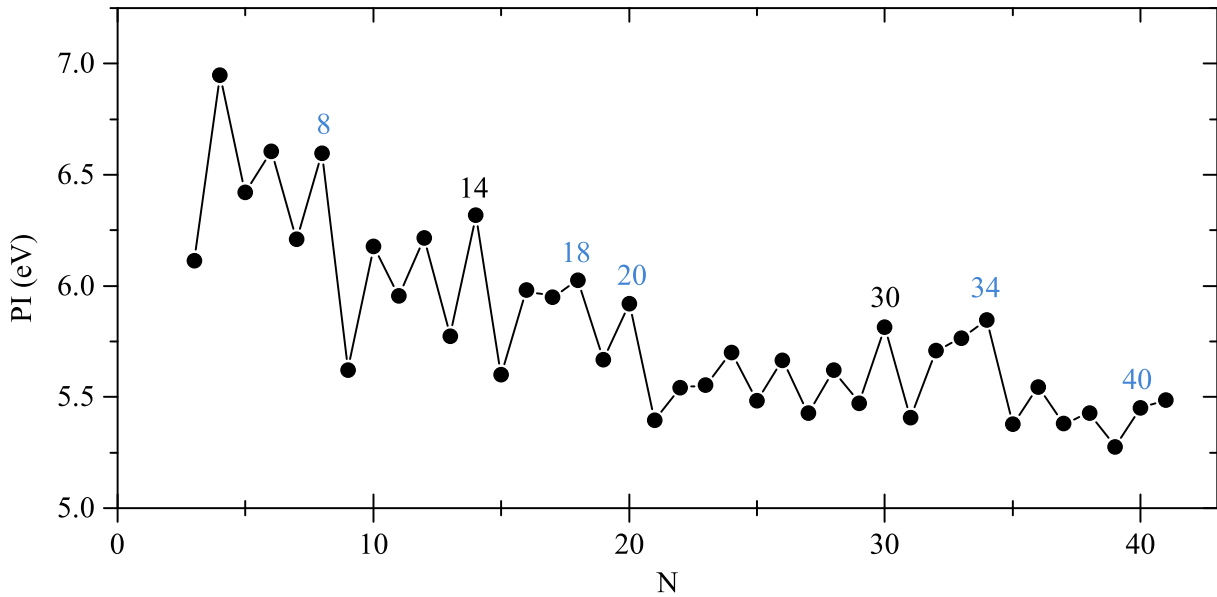


FIGURA 4.15: Potencial de ionización de los agregados Cu_N

El estudio experimental con el que se ha decidido comparar estos datos fue llevado a cabo por M. K. Knickelbein [20], que obtiene los PIV de agregados neutros. Los cálculos reproducen a la perfección prácticamente todos los tamaños. Obtenemos las caídas más grandes que se dan tras $N = 8, 14, 20$ y 34 , así como las caídas secundarias tras $N = 18$ y 30 , y las oscilaciones par-impar presentes a lo largo de todo el intervalo.

Un potencial de ionización elevado se asocia con agregados especialmente estables, pues es necesaria mucha energía para extraer un electrón del agregado. Por tanto, se esperan máximos de esta magnitud en agregados que tengan una elevada estabilidad electrónica. Todos estos máximos aparecían como máximos de estabilidad en los espectros de masa, corroborando el que la mayor estabilidad de estos tamaños está asociado con cierres de capa electrónicos, y que quedan muy bien explicados por el modelo Jellium.

El único aspecto que nuestros cálculos no reproducen de manera correcta es la marcada caída que aparece en los resultados experimentales tras $N = 40$. Posibles fuentes de esta discrepancia se discuten más adelante, en la sección 4.3.4.

4.3.2 AFINIDAD ELECTRÓNICA

La afinidad electrónica (AE) es la energía que adquiere el agregado neutro tras la absorción de un electrón:

$$AE(N) = E_N - E_N^- \quad (4.7)$$

Una vez más, estas energías incluyen los efectos de relajación estructural por lo que se trata de una magnitud adiabática. Nótese que la afinidad electrónica del agregado neutro coincide con el potencial de ionización del anión.

Los cálculos realizados proporcionan las afinidades electrónicas mostradas en la Figura 4.16.

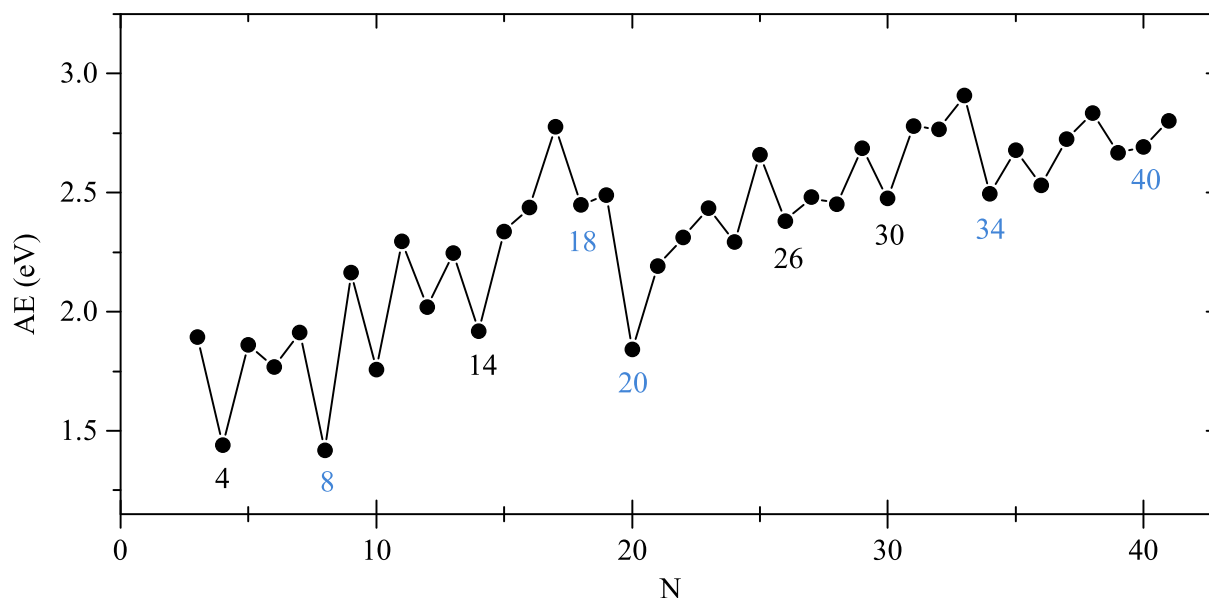


FIGURA 4.16: Afinidad electrónica de los agregados de cobre Cu_N

La comparación experimental se realiza con los resultados obtenidos por C. L. Pettiette et al. [31]. La técnica usada para la obtención de las afinidades electrónicas consiste en la espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta. En este caso se usa una fuente que genera agregados cargados negativamente. Tras ser seleccionados en masa, se ionizan con radiación ultravioleta, expulsando un electrón. La diferencia entre la energía del fotón absorbido y la energía cinética del electrón emitido representa la energía necesaria para extraer un electrón del anión, y por tanto la afinidad electrónica del agregado neutro. Puesto que las afinidades electrónicas medidas corresponden a la magnitud vertical y no adiabática, al igual que para los potenciales de ionización no será posible una comparación cuantitativa, pero sí de las tendencias generales presentes.

Las tendencias seguidas por las AE experimentales se reproducen de manera excelente en los cálculos. Además de mostrar mínimos para los cierres electrónicos principales, se obtiene el máximo muy acusado en $N = 17$ y la poca distinción de los cierres secundarios de $N = 26$ y 30 de las oscilaciones par-impar. La única discrepancia vuelve a ser la ausencia de un mínimo en $N = 40$, el cual sí que se obtiene en el experimento.

4.3.3 GAP

El GAP fundamental se define como la diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica.

$$GAP(N) = PI(N) - AE(N) \quad (4.8)$$

Como nosotros lo calculamos a partir de magnitudes adiabáticas, esta también lo será. Se espera que tome valores elevados para los cierres de capa electrónicos, pues representan una resistencia tanto a ceder electrones (PI elevados), como a admitirlos (AE reducidas). La Figura 4.17 muestra los valores obtenidos para este indicador. Se muestran máximos destacables del GAP fundamental para $N = 8, 14, 20, 30$ y 34 , así como máximos secundarios en $N = 18, 26$ y 40 . Todos estos máximos coinciden con los especialmente estables vistos en los espectrómetros de masas, comprobando la previsión que ha introducido este párrafo.

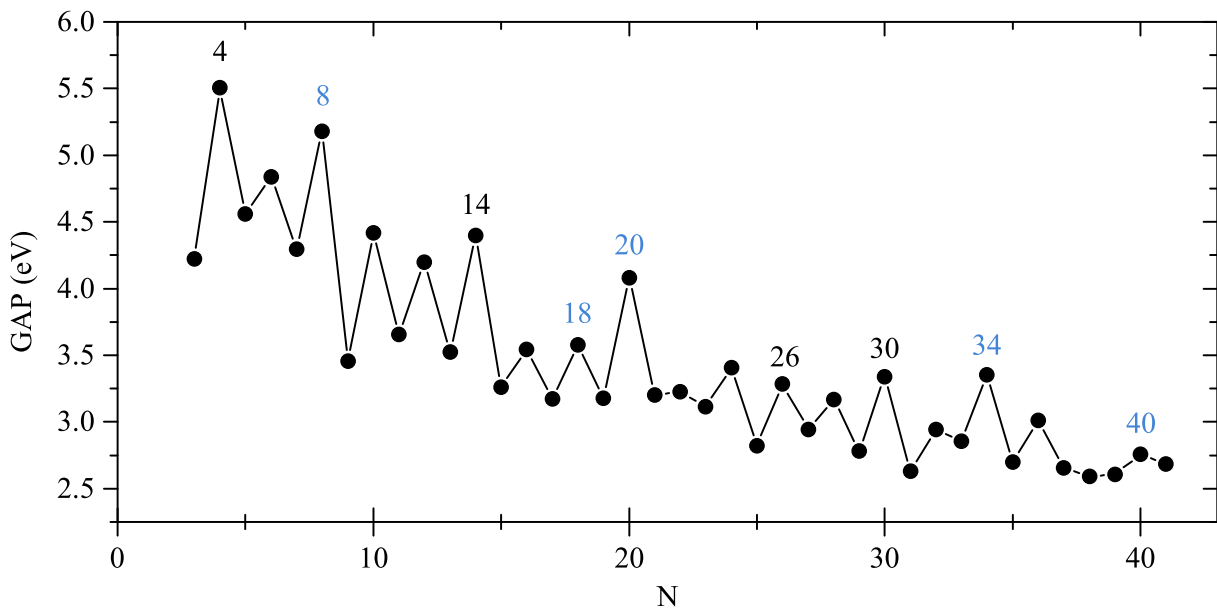


FIGURA 4.17: GAP fundamental de los agregados de cobre Cu_N

Existen trabajos experimentales, como el de C. L. Pettiette et al. [31], que miden el GAP de agregados de cobre. Sin embargo, hay que hacer una distinción entre las distintas definiciones de GAP de energía que están involucradas.

Experimente, los GAPs se suelen determinar mediante espectroscopía de fotoemisión, y en el caso concreto de [31], sobre aniones. El GAP medido se obtiene midiendo la diferencia de energía entre los dos últimos picos del espectro. Estos dos picos se pueden interpretar

como correspondientes a los orbitales HOMO⁵ y HOMO-1 del anión. Estos dos orbitales podrían aproximarse al HOMO y el LUMO⁶, respectivamente, del agregado neutro, pero con la geometría del anión (recordar que se trata de un proceso vertical).

Puesto que como parte del *output* que proporciona SIESTA se encuentra un fichero con los valores propios del Hamiltoniano, es decir, las energías correspondientes a cada orbital, se puede obtener un GAP muy próximo al medido en el experimento. Esta diferencia de energía entre el HOMO y el HOMO-1 del anión se representa en la Figura 4.18.

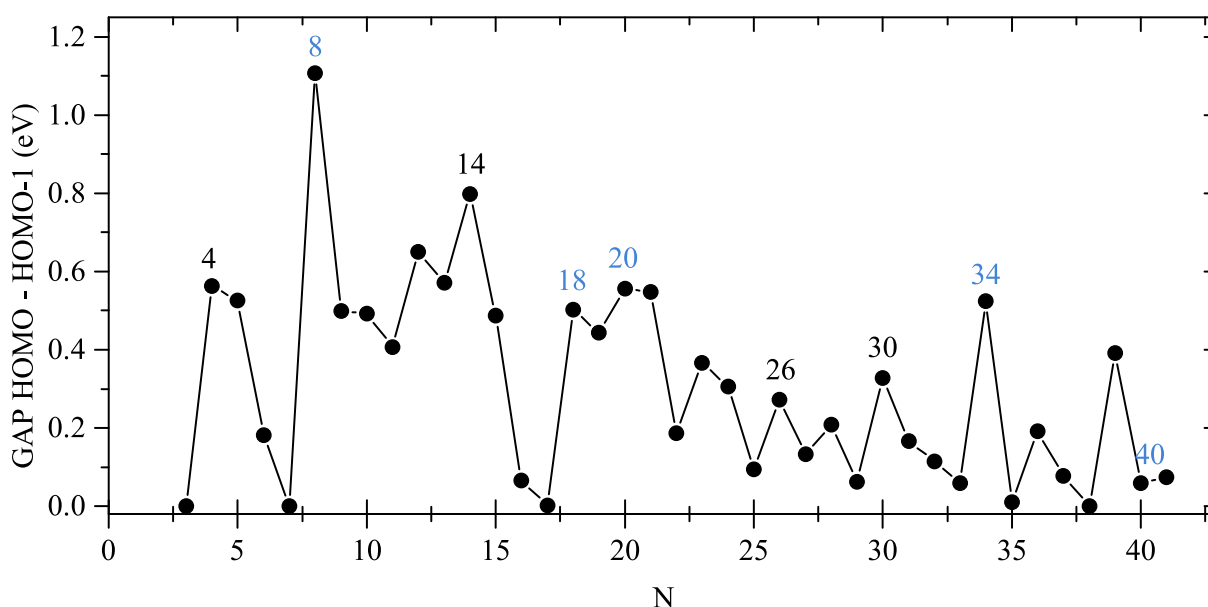


FIGURA 4.18: GAP HOMO - HOMO-1 de los aniones Cu_N^-

Otro aspecto adicional a tener en cuenta es que como lo que se mide experimentalmente es la diferencia de energía entre dos picos consecutivos, la gran proximidad de esos dos niveles de energía en agregados con un número impar de electrones hace que los dos picos puedan solapar en el espectro. En consecuencia, dada la resolución de su espectro, sólo hay medidas fiables para agregados con N par. Para agregados con N impar, los autores del experimento optan por aproximar el GAP a cero.

El GAP obtenido en los cálculos sería estrictamente nulo en agregados con N impar de haber realizado esos cálculos sin polarización de espín. En este caso, se habría forzado a que los niveles con espín *up* y *down* estuviesen siempre degenerados. Permitiendo polarización de espín se obtiene un GAP finito también para N impar, aunque pequeño pues está dado simplemente por las interacciones de intercambio (*exchange splitting*), en contraposición

⁵Último orbital molecular ocupado, o en inglés, *Highest Occupied Molecular Orbital*

⁶Primer orbital molecular desocupado, o en inglés, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

con los generados por las deformaciones Jahn-Teller para N par.

Teniendo esto en cuenta, se obtiene un gran paralelismo con los GAPs medidos, reproduciendo todos los máximos salvo el intervalo $N = 38 - 40$, y que coinciden con los observados en el GAP fundamental (Figura 4.17). La comparación cuantitativa también es satisfactoria, aunque para que esta tenga mayor validez habría que hacerla con estudios más recientes y que aporten mayor precisión en las medidas.

4.3.4 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS ELECTRÓNICO

Todos los indicadores de estabilidad electrónica proporcionan un acuerdo excelente con los resultados experimentales y con el modelo Jellium, a excepción del intervalo $N = 38 - 40$. En concreto, no se reproduce claramente el cierre electrónico de 40 electrones, que sí se ve muy claro en el experimento. Esto parece indicar que no se ha encontrado la estructura más estable para alguno de los tamaños del intervalo, probablemente $N = 40$ o 41. Estas dos estructuras presentan ad-átomos sobre las caras cuadradas que no encajan con la tendencia general de estructuras más compactas. Sin embargo, la familia estructural es probablemente correcta, pues las estabilidades vistas en la sección anterior, aunque no reproducen a la perfección los espectros de masas, no mostraban una discrepancia muy notable. De hecho, se han localizado isómeros de Cu_{40} relativamente cercanos en energía al mínimo global, que sí presentan un GAP alto, en mayor acuerdo con los resultados experimentales. Es posible que, en simulaciones a temperatura finita, se observe una transición entre ambas estructuras que pueda explicar estos resultados experimentales.

Explicaciones alternativas, aunque menos probables, son que el funcional utilizado falle para estos tamaños, o que las estructuras correctas no se hayan formado bajo las condiciones experimentales de la cámara de agregación, al suponer estas un cambio brusco respecto del patrón de crecimiento poli-icosaédrico y poli-tetraédrico de los tamaños anteriores.

Un estudio futuro que investigue en mayor profundidad esta discrepancia podría ser muy interesante. Sin embargo, esto excedería los objetivos de este Trabajo Fin de Grado y se ha considerado que el buen acuerdo obtenido para el resto de tamaños es suficiente y satisfactorio.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se aprovecha este último capítulo para enfatizar los resultados y conclusiones obtenidos en el desarrollo de este trabajo, que se centra en estudiar los agregados de cobre en el rango $N = 3 - 41$, tanto neutros como cargados.

En primer lugar, por medio del código SIESTA se realizó una optimización local de primeros principios de la superficie de energía potencial, la cual implementa la teoría DFT con el pseudopotencial de Troullier-Martins y un funcional de intercambio y correlación dentro de la aproximación GGA. Esta optimización se llevó a cabo sobre un gran abanico de estructuras, resultado de una optimización global previa con el método Basin-Hopping y potencial Gupta. Esto supuso una búsqueda muy exhaustiva de la superficie de potencial, permitiendo afirmar que las estructuras de mínima energía obtenidas suponen una mejora sustancial respecto de los resultados teóricos realizados previamente.

Las estructuras muestran una prevalencia por el crecimiento poli-icosaédrico, aunque este no se establece hasta alrededor de $N = 16$. Previamente se opta por un empaquetamiento basado en la combinación de decaedros de 7 átomos. A partir de $N = 32$ el patrón de crecimiento pasa a ser poli-tetraédrico, marcando una transición hacia estructuras menos compactas, que se enfatiza más aún al adquirir estructuras derivadas de la MACKAY39 en el intervalo $N = 39 - 41$.

Un análisis de los indicadores de estabilidad y su consiguiente comparación con las abundancias relativas aportadas por espectrómetros de masa experimentales reforzaron la validez de dichos cálculos, debido a la excelente comparativa. El acuerdo de las estabildades obtenidas, tanto teórica como experimentalmente, con las previstas por el modelo Jellium condujo a inferir que el fenómeno principal que las gobierna son los cierres de capas electrónicas. No obstante, también se observan estabildades destacadas para $N = 7$ y 38, que representan cierres geométricos importantes.

Paralelamente, la consideración de los indicadores de estabilidad electrónica confirmó el origen electrónico de las estabildades, además de proporcionar una oportunidad adicional

de contrastar los cálculos con resultados experimentales de espectroscopía fotoelectrónica.

Pese a la formidable concordancia general de los resultados teóricos y experimentales, se detectó una pequeña discrepancia en el intervalo final de tamaños. Concretamente, el cierre de 40 electrones pronosticado por el modelo Jellium, y presente en los experimentos, no se reproduce correctamente.

Este aspecto abre el camino de trabajos futuros, en los que se estudie en profundidad el origen de esta discordancia. Esto podría implicar una búsqueda aún más profunda de geometrías para este rango de tamaños o cálculos a temperatura finita.

Asimismo, otra continuación directa de este trabajo sería un análisis de las densidades de estados y la consiguiente visualización de los orbitales moleculares. Esto aportaría mayor comprensión acerca de la contribución de los electrones de semicore $3d$ al enlace, en particular del grado de hibridación sd y del rango de validez de la hipótesis principal del modelo Jellium para estos agregados.

Este Trabajo Fin de Grado, por lo tanto, sirve como un primer paso que abre la puerta a infinidad de investigaciones. Más aún, ha mostrado resultados muy satisfactorios y ha logrado cumplir de manera exitosa todos los objetivos propuestos.

APÉNDICE

```
SystemName          Cu9
SystemLabel         Cu9

NumberOfAtoms       9
NumberOfSpecies     1

%block ChemicalSpeciesLabel
  1 29 Cu
%endblock ChemicalSpeciesLabel

PAO.BasisType       split
%block PAO.BasisSizes
  Cu  DZP
%endblock PAO.BasisSizes
PAO.EnergyShift     30.0 meV
PAO.SplitNorm       0.15

%block PAO.Basis
Cu                  3          # Define Basis set
n=4  0  3 P  2          # Species label, number of l-shells
  9.438      7.384      5.329  # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
  1.000      1.000      1.000
n=4  1  2          # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
  8.438      6.329
  1.000      1.000
n=3  2  3          # n, l, Nzeta
  6.418      4.450      2.681
  1.000      1.000      1.000
%endblock PAO.Basis

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

```
XC.functional      GGA
XC.authors         AM05
SpinPolarized      true

MeshCutoff         200.0 Ry
Filtercutoff       200.0 Ry

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

SolutionMethod     diagon
DivideAndConquer   true
ElectronicTemperature 200.0 K
NumberOfEigenStates 70

MD.TypeOfRun       CG
MD.NumCGsteps      500
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
```

UseSaveData

FIGURA A.1: Ejemplo del archivo .fdf para el agregado de 9 átomos neutro con la base de mayor tamaño.

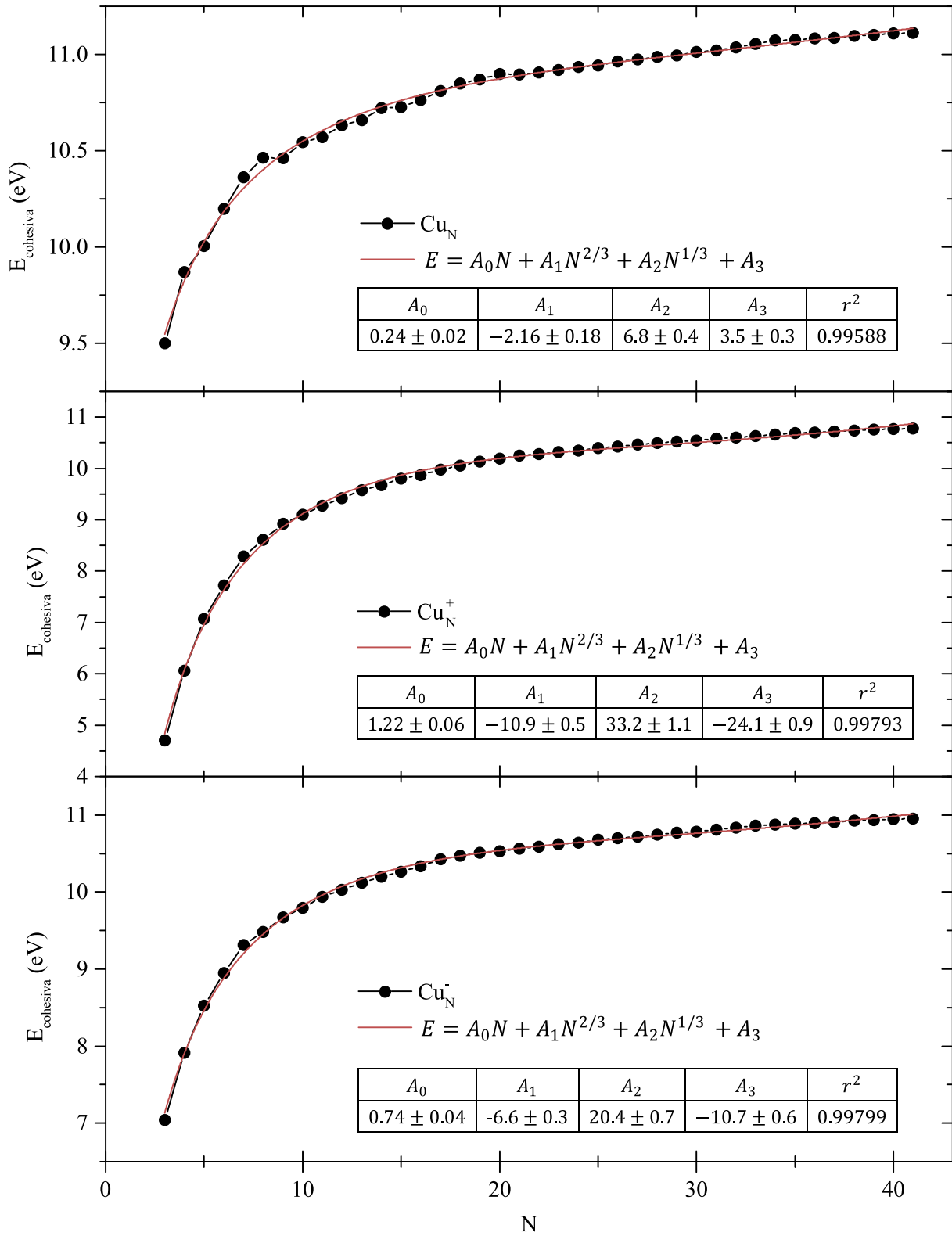


FIGURA A.2: Ajuste al modelo de gota líquida de la energía cohesiva de los agregados neutros y cargados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Álvarez Zapatero. Estudio de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de agregados de cadmio. *Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Valladolid*, 2016.
- [2] N. Argaman and G. Makov. Density functional theory: An introduction. *American Journal of Physics*, 68, 2000.
- [3] R. Armiento and A. E. Mattsson. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72, 2005.
- [4] E. Artacho, J. D. Gale, A. Garc, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordej, and S. Daniel. User's guide. *Siesta tutorial*, 2013.
- [5] F. Baletto and R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*, 77, 2005.
- [6] M. Brack. The physics of simple metal clusters: Self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Reviews of Modern Physics*, 65, 1993.
- [7] C. Y. Cha, G. Ganteför, and W. Eberhardt. Photoelectron spectroscopy of cun-clusters: Comparison with jellium model predictions, 1993.
- [8] O. Cheshnovsky, K. J. Taylor, J. Conceicao, and R. E. Smalley. Ultraviolet photoelectron spectra of mass-selected copper clusters: Evolution of the 3d band. *Physical Review Letters*, 64, 1990.
- [9] K. Clemenger. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters. *Physical Review B*, 32, 1985.
- [10] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48, 1993.
- [11] J. P. Doye and D. J. Wales. Global minima for transition metal clusters described by sutton-chen potentials. *New Journal of Chemistry*, 22, 1998.

- [12] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. L. Marques, editors. *A Primer in Density Functional Theory*, volume 620. Springer Berlin Heidelberg, 1st edition, 2003.
- [13] G. H. Guvelioglu, P. Ma, X. He, R. C. Forrey, and H. Cheng. Evolution of small copper clusters and dissociative chemisorption of hydrogen. *Physical Review Letters*, 94, 2005.
- [14] W. A. D. Heer. The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*, 65, 1993.
- [15] M. Jiang, Q. Zeng, T. Zhang, M. Yang, and K. A. Jackson. Icosahedral to double-icosahedral shape transition of copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, 136, 2012.
- [16] R. O. Jones. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of Modern Physics*, 87, 2015.
- [17] K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici, and A. M. Köster. Structure and stability of small copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, 116, 2002.
- [18] M. Kabir, A. Mookerjee, and A. K. Bhattacharya. Structure and stability of copper clusters: A tight-binding molecular dynamics study. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 69, 2004.
- [19] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, and H. Matsuda. Mass distributions of negative cluster ions of copper, silver, and gold. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 74, 1986.
- [20] M. B. Knickelbein. Electronic shell structure in the ionization potentials of copper clusters. *Chemical Physics Letters*, 192:129–134, 4 1992.
- [21] M. B. Knickelbein. Electric dipole polarizabilities of copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, 120, 2004.
- [22] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functional. *Reviews of Modern Physics*, 71, 1999.
- [23] M. Koskinen, P. O. Lipas, and M. Manninen. Electron-gas clusters: the ultimate jellium model. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 35, 1995.
- [24] S. Krückeberg, L. Schweikhard, J. Ziegler, G. Dietrich, K. Lützenkirchen, and C. Walther. Decay pathways and dissociation energies of copper clusters, cun^+ ($2 \leq n \leq 25$), cun^{2+} ($15 \leq n \leq 25$). *Journal of Chemical Physics*, 114, 2001.

- [25] C. G. Li, Y. Q. Yuan, Y. F. Hu, J. Zhang, Y. N. Tang, and B. Z. Ren. Density functional theory study of the structures and electronic properties of copper and sulfur doped copper clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1080, 2016.
- [26] C. G. Li, J. Zhang, Y. Q. Yuan, Y. N. Tang, B. Z. Ren, and W. G. Chen. Geometries, stabilities and electronic properties of copper and selenium doped copper clusters: Density functional theory study. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 86, 2017.
- [27] S. Li, M. M. Alemany, and J. R. Chelikowsky. Real space pseudopotential calculations for copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, 125, 2006.
- [28] M. J. López. On the problem of fitting many-body potentials. i. the minimal maximum error scheme and the paradigm of metal systems. *Journal of Chemical Physics*, 110, 1999.
- [29] V. E. Matulis, D. M. Palagin, A. S. Mazheika, and O. A. Ivashkevich. Dft study of electronic structure and geometry of anionic copper clusters Cu_n^- ($n = 11, 12, 13$). *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 857, 2008.
- [30] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, and G. I. Csonka. Some fundamental issues in ground-state density functional theory: A guide for the perplexed. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5, 2009.
- [31] C. L. Pettiette, S. H. Yang, M. J. Craycraft, J. Conceicao, R. T. Laaksonen, O. Cheshnovsky, and R. E. Smalley. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of copper clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 88, 1988.
- [32] G. G. Rondina and J. L. D. Silva. Revised basin-hopping monte carlo algorithm for structure optimization of clusters and nanoparticles. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53, 2013.
- [33] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14, 2002.
- [34] H. T. Tran and J. P. Perdew. How metals bind: The deformable-jellium model with correlated electrons. *American Journal of Physics*, 71, 2003.
- [35] D. J. Wales and J. P. Doye. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 1997.

-
- [36] M. Yang and K. A. Jackson. First-principles investigations of the polarizability of small-sized and intermediate-sized copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, 122, 2005.
- [37] M. Yang, K. A. Jackson, C. Koehler, T. Frauenheim, and J. Jellinek. Structure and shape variations in intermediate-size copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, 124, 2006.
- [38] B. Yin, Q. Du, L. Geng, H. Zhang, Z. Luo, S. Zhou, and J. Zhao. Anionic copper clusters reacting with no: An open-shell superatom cu18-. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11, 2020.