



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Modelización de propiedades estructurales y electrónicas en nano-
agregados neutros de oro**

Autor:

Manuel Barrios Martínez

Tutor:

Andrés Aguado Rodríguez

Año 2023

Abstract

The main objective of this Final Degree Project is to obtain the minimum energy structures of neutral gold aggregates in the size range between $N = 17$ and 41 atoms. In addition, the stability of the structures found and certain electronic properties are studied.

To this end, a first-principles calculation based on *Density Functional Theory* (DFT) has been employed and implemented in the SIESTA code. This has allowed an exhaustive sampling of the potential energy surface to find the lowest energy structure for each aggregate size, thus extending and improving the theoretical results published to date. In addition, experimental measurements of mass spectra have been successfully reproduced, providing a basis for the results obtained.

Índice

1. Introducción	1
2. Modelo teórico	3
2.1. Introducción	3
2.2. Teoría del funcional de la densidad no relativista	5
2.2.1. Método de Kohn y Sham	8
2.2.2. Energía de intercambio y correlación E_{xc}	10
2.2.3. Aproximaciones locales y no locales para E_{xc}	11
2.3. Pseudo-potenciales	13
2.4. El modelo Jellium	16
3. Método computacional	19
3.1. Métodos de optimización local <i>ab-initio</i>	19
3.1.1. El código SIESTA	20
3.1.2. Detalles técnicos	22
3.2. Obtención del <i>pseudo-potencial</i>	23
4. Resultados y discusión	25
4.1. Descripción de las estructuras de mínima energía	25
4.1.1. Comparación con resultados teóricos previos	30
4.2. Indicadores de estabilidad y comparación con espectros de masa	32
4.2.1. Indicadores de estabilidad energéticos	34
4.2.2. Indicadores de estabilidad electrónicos	37
5. Conclusiones	40
Bibliografía	VII

1. Introducción

Las nano-partículas son materiales con dimensiones en la escala de los nanómetros, es decir, entre $1nm$ y $100nm$. Estas partículas tienen propiedades únicas que difieren significativamente de las de los materiales a mayor escala, lo que las convierte en un área de gran interés en la investigación científica y tecnológica. Las nano-partículas tienen aplicaciones en una amplia variedad de campos, como la medicina y la electrónica.

La disposición geométrica de las partículas que componen el agregado tiene un impacto drástico sobre sus propiedades respecto al material extenso. De hecho éstas pueden cambiar de manera muy acusada al quitar o añadir una única partícula del agregado, siendo sus propiedades muy difíciles de predecir teóricamente. Sin embargo, esto también constituye el mayor interés de los nano-agregados, ya que ofrece un sinnúmero de oportunidades para la sintetización de materiales con propiedades muy específicas y que podrían considerarse "a la carta". El interés del estudio de este tipo de materiales no se limita únicamente a la aplicación en distintos ámbitos científico-tecnológicos, sino que su estudio puede aportar una gran comprensión acerca de los principios fundamentales que gobiernan la física atómica y molecular.

Todo esto ha motivado a lo largo de los años un intenso estudio de este tipo de materiales. Sin embargo, no ha sido hasta los últimos años, gracias al desarrollo de las máquinas de computación y de nuevas teorías que permiten abordar el problema de una manera más eficiente, como es la teoría DFT (*Teoría del Funcional de la Densidad*), que ha sido posible el estudio de estos sistemas con un nivel adecuado.

Este Trabajo de Fin de Grado se va a centrar en el estudio mediante métodos de primeros principios basados en la teoría DFT de este tipo de agregados, en particular de agregados metálicos de oro, con configuración electrónica $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. Mediante este estudio se pretende determinar la estructura de mínima energía del agregado para los distintos tamaños considerados, que comprenderán desde $N = 17$ hasta $N = 41$ átomos, así como distintas propiedades electrónicas y de estabilidad de los agregados metálicos en función del tamaño.

El oro es un material fascinante tanto en la actualidad como a lo largo de la historia de la humanidad. La razón más obvia es su resistencia a la corrosión, lo que ha afianzado su uso en joyería durante miles de años. Hoy en día se usa en multitud de aplicaciones, por ejemplo como material para construir conexiones eléctricas de alta sensibilidad [1], o (en forma de nano-partículas dispersadas en el torrente sanguíneo) como marcador biológico [2, 3]. También posee propiedades mecánicas muy peculiares, ya que puede fácilmente tratarse para producir láminas con un grosor de sólo $100nm$ o para formar cables de grosor mono-atómico que se pueden utilizar como contactos entre dos electrodos. Como último ejemplo, se ha observado que pequeñas nano-partículas de oro pueden ser en realidad muy reactivas (al contrario del material extenso) [4, 5], lo que ha promocionado en las últimas décadas un interés inusitado en estas partículas como catalizadoras de reacciones químicas importantes para diversas industrias. La mayor parte de las extraordinarias propiedades del oro se deben a efectos relativistas; de hecho, es el elemento "más relativista" por debajo del Fermio [6], lo que a nivel fundamental lo convierte en un objeto interesante de estudio a la hora de comprender la influencia de los efectos relativistas sobre las propiedades de un material. Con estas premisas, no es sorprendente el gran interés actual de la comunidad científica en analizar las propiedades de pequeños agregados y nano-partículas de oro Au_N ; de hecho son probablemente los agregados metálicos más intensamente estudiados en los últimos años. A pesar de todo lo dicho y de los indudables

avances en nuestra comprensión de la estructura de agregados de oro, ninguno de los trabajos publicados hasta la fecha es completamente satisfactorio, principalmente debido a la incapacidad de realizar cálculos de este material con la precisión requerida, por lo que aquí radica la motivación de este Trabajo de Fin de Grado.

A lo largo de este texto trataremos de entender como la interacción entre núcleos y electrones da lugar a las propiedades estructurales y electrónicas de agregados de oro, para ello el trabajo se ha estructurado en diferentes partes. En la sección 2 se presenta una introducción a la teoría DFT en la cual se sustentan los cálculos realizados en este trabajo. Además, en esta sección también se expone cómo modelizar de manera efectiva la interacción entre núcleos y electrones mediante la introducción de *pseudo-potenciales*; y se presenta de manera breve un modelo que ha sido bastante extendido en el estudio de agregados metálicos, el modelo Jellium. En la sección 3 se explican los detalles de los programas empleados y el método computacional seguido para la obtención de las estructuras de mínima energía y algunas propiedades. En la sección 4 se exponen los resultados obtenidos y una discusión de los mismos, junto con una comparación con trabajos previos. La presentación de los resultados esta dividida en tres partes: la primera de ellas corresponde al análisis de las estructuras de mínima energía de los agregados, posteriormente se procede a analizar la estabilidad de los agregados para los diferentes tamaños, y, por último, se presentan las propiedades electrónicas de los agregados. Finalmente, en la sección 5 se realizan unas conclusiones recopilando los resultados más destacables del estudio.

2. Modelo teórico

2.1. Introducción

Los sistemas que vamos a estudiar tienen un tamaño del orden de $1nm$ a $100nm$, en esta escala de tamaño el comportamiento de los sistemas viene gobernado por los principios de la mecánica cuántica, por lo que durante todo el desarrollo trabajaremos dentro de este marco teórico. Los sistemas en los que estamos interesados, nano-partículas, están compuestos por un número variable de átomos y, por lo tanto, de electrones y núcleos. La interacción básica existente entre estos elementos es la interacción coulombiana, la cual viene dada en cada caso de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{Electrón} - \text{Electrón} &\longrightarrow V_{ee} = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \\ \text{Electrón} - \text{Núcleo} &\longrightarrow V_{en} = -\frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}|}, \\ \text{Núcleo} - \text{Núcleo} &\longrightarrow V_{nn} = \frac{ZZ'}{|\vec{R} - \vec{R}'|}. \end{aligned}$$

Cabe destacar que hemos empleado el sistema de unidades atómicas, según el cual $\hbar = e = m_e = 1$, y que seguiremos empleando este sistema de unidades en lo sucesivo.

Para un sistema constituido por N_e electrones y N_A núcleos, su estado, en caso de encontrarse en un estado puro, quedará determinado por su función de onda, que dependerá de $3(N_e + N_A)$ variables independientes: $\Psi(\vec{r}_{1e}, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{R}_{1A}, \dots, \vec{R}_{N_A})$. Si estamos trabajando con un sistema conservativo esta función de onda que caracteriza el estado del sistema se podrá obtener como una determinada combinación lineal de los estados estacionarios del sistema. Estos estados estacionarios, y su energía, se obtienen mediante la resolución de la ecuación en autovalores del hamiltoniano H para este sistema de partículas, el cual viene dado por la siguiente expresión:

$$H = -\sum_{I=1}^{N_A} \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (1)$$

donde las magnitudes y subíndices asociados a los átomos se han expresado en letras mayúsculas, y para las magnitudes y subíndices asociados a los electrones se han empleado letras minúsculas. Los dos primeros términos corresponden a la energía cinética de átomos y electrones, y los tres últimos términos corresponden a los diferentes términos de interacción, que ya hemos mencionado, sumados a todas las partículas del sistema.

El problema que representa este hamiltoniano ni siquiera se puede resolver analíticamente para un único átomo con más de un electrón, por lo que mucho menos se podrá realizar la resolución exacta de este hamiltoniano para un conjunto de átomos. Incluso de manera numérica este cálculo supone un gran problema computacional que no es viable realizar. Por tanto, para poder abordar el problema del estudio de sistemas de átomos es necesario realizar aproximaciones. La aproximación más relevante que se realiza a la hora de tratar de resolver cualquier problema de dinámica molecular es la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación se sustenta en la base de que los núcleos de los átomos son mucho más masivos que los electrones y, por tanto, la velocidad de los núcleos atómicos es mucho menor que la de los electrones. Por ello,

los núcleos van a admitir un tratamiento semi-clásico, en el cual se podrá suponer que su posición permanece estática desde el punto de vista de los electrones, mientras que los electrones seguirán requiriendo un tratamiento cuántico. Se tiene que los electrones se adaptan de manera instantánea al movimiento muy lento (adiabático) de los núcleos, mientras que los núcleos sólo responden al potencial creado por la densidad electrónica promedio del estado estacionario.

Debido a la aproximación de Born-Oppenheimer se obtienen dos resultados: el primero de ellos es que la función de onda que caracteriza el sistema global, Ψ , se puede factorizar en dos funciones de onda distintas, la primera de ellas asociada a los electrones del sistema (que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares instantáneas) y la segunda asociada al movimiento nuclear, $\Psi = \psi\chi$; el segundo resultado es que el hamiltoniano total del sistema (1) se puede descomponer en dos sumandos: el primero de ellos un hamiltoniano electrónico H_e que incluye únicamente términos asociados a los electrones, y el segundo de ellos un hamiltoniano efectivo nuclear H_n que describe la dinámica de los núcleos.

Como consecuencia de estos dos resultados se tiene que las dinámicas del subsistema electrónico y nuclear quedan completamente desacopladas, pudiendo resolverse cada una de manera independiente. Para la situación que nos concierne vamos a resolver el problema electrónico para distintas configuraciones de las posiciones de los núcleos, tratando a éstos de manera clásica como partículas puntuales, viendo qué distribución de los núcleos proporciona la menor energía del sistema, la cual corresponderá a la estructura de mínima energía. El hamiltoniano de un sistema de N_e electrones en presencia de un potencial externo V_{ext} viene dado por la siguiente expresión:

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} v(\vec{r}_i) = T + V_{ee} + V_{ext}. \quad (2)$$

El primer término corresponde a la energía cinética del sistema, el segundo a la energía de interacción coulombiana entre pares de electrones, y el tercer término corresponde a la energía potencial debida al potencial externo. En nuestro problema el potencial externo corresponde al potencial coulombiano originado por el núcleo de cada átomo, por tanto, el hamiltoniano electrónico (2) y la función de onda electrónica dependen parametricamente de la posición de los núcleos atómicos, ya que de ello depende el potencial externo al que dan lugar. Los dos primeros términos se definen de manera universal para cualquier sistema de electrones, mientras que el tercer término se define de manera particular para cada caso y es el que permite discernir un sistema de otro. En la definición de (2) podríamos haber añadido el término de interacción nuclear V_{nn} ya que es una constante para cada posición de los núcleos. Aunque ahora no lo tengamos en cuenta para el cálculo electrónico deberemos incluirlo a la hora de determinar las posiciones de los núcleos dado que influye, y mucho, en las fuerzas sobre los iones.

La resolución del problema electrónico pasa por encontrar los estados estacionarios del sistema, es decir, los estados propios de H_e , y sus energías correspondientes. Estos estados estacionarios se obtendrán mediante la resolución de la ecuación en autovalores de H_e (3).

$$H_e \psi_k(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}) = E_k \psi_k(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}). \quad (3)$$

Esta ecuación corresponde a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo asociada a este problema. Cabe destacar que aparte de los grados de libertad espaciales hemos añadido el grado de libertad de espín, σ_k .

Los estados físicamente aceptables serán aquellos que sean completamente antisimétricos respecto al intercambio de partículas. Para ver cómo se pueden entender esos estados antisimétricos del sistema de electrones interactuantes vamos a analizar primero un sistema de electrones no interactuantes. El hamiltoniano asociado a este sistema consta únicamente de dos términos: la energía cinética de los electrones y la energía de interacción con el potencial externo, $H_{e,non} = T_s + V_{ext}$. Los estados y valores propios del sistema de un electrón se pueden emplear para construir los estados y valores propios del sistema de N_e electrones independientes, cuya ecuación en autovalores es $H_{e,non}\Phi = E_{non}\Phi$. Como ya hemos mencionado, el carácter fermiónico de los electrones obliga a que la función de onda que describe el sistema sea completamente antisimétrica respecto al intercambio de partículas, por lo que la función de onda Φ se obtendrá como un determinante de Slater construido a partir de las funciones de onda asociadas a cada partícula. Por otro lado, la energía asociada a ese estado Φ vendrá dada como la suma de las energías de cada partícula.

$$\Phi = SLATER(\phi_{\alpha 1}, \phi_{\alpha 2}, \dots, \phi_{\alpha N_e}), \quad (4)$$

$$E_{non} = \varepsilon_{\alpha 1} + \varepsilon_{\alpha 2} + \dots + \varepsilon_{\alpha N_e}. \quad (5)$$

Si varios determinantes de Slater distintos reproducen la misma energía E_{non} del sistema de electrones no interactuantes, entonces, una combinación lineal de ellos constituye otro estado propio antisimétrico del hamiltoniano $H_{e,non}$. De manera más general se tiene que el conjunto de estados propios de $H_{e,non}$ construidos como determinantes de Slater constituyen una base ortonormal completa en la que poder expandir los estados propios antisimétricos del hamiltoniano interactuante H_e .

La obtención de los estados antisimétricos del sistema mediante la resolución de la ecuación de autovalores se puede realizar también mediante un principio variacional. La ecuación de Schrödinger del problema (3) es equivalente a buscar los extremos del valor medio de la energía, $\langle \psi | H_e | \psi \rangle$, sujeto a la condición de normalización, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Este principio variacional queda expresado de la siguiente manera:

$$\delta \left\{ \frac{\langle \psi | H_e | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right\} = 0. \quad (6)$$

La energía y la función de onda asociada al estado fundamental se obtiene como el mínimo de la expresión entre paréntesis del principio variacional (6). Este método busca el mínimo dentro de un conjunto restringido de funciones de onda. Por ejemplo, si buscamos el mínimo dentro del conjunto de determinantes de Slater (4) como un único determinante lo que se obtiene es la aproximación de Hartree-Fock. Sin embargo, este único determinante de Slater no describe el sistema real de electrones interactuantes. Como ya hemos mencionado, el estado real vendrá dado como una determinada combinación lineal de determinantes de Slater, lo que garantiza, además, que la función de onda del sistema sea directamente antisimétrica.

2.2. Teoría del funcional de la densidad no relativista

En la sección precedente hemos introducido una teoría para estudiar los sistemas de varias partículas basada en la resolución de la ecuación de Schrödinger asociada al hamiltoniano H_e para la obtención de la función de onda $\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_{N_e}\sigma_{N_e})$. Esta teoría se sustenta en la aproximación de Hartree-Fock, una teoría de campo medio, y sus extensiones para estimar la

energía de correlación.

Sin embargo, la función de onda contiene mucha más información de la que podríamos necesitar a la hora de estudiar sistemas complejos compuestos de un gran número de partículas como es el caso de los agregados de átomos que nos interesan. Por ello, a partir de la década de los 60 se empezó a desarrollar una nueva teoría, llamada *Teoría del Funcional de la Densidad* (a partir de ahora DFT por *Density Functional Theory*), con el objetivo de simplificar el tratamiento de estos sistemas [7, 8, 9]. Mientras que las teorías basadas en la aproximación de Hartree-Fock tienen un coste computacional elevado para sistemas con un gran número de partículas, incluso en la aproximación de electrones independientes, la teoría DFT permite resolver problemas con un elevado número de partículas con un gran grado de precisión y manteniendo un coste computacional razonable. Por ello, en esta sección vamos a introducir las bases de la teoría así como desarrollar las ecuaciones fundamentales de la misma y algunas aproximaciones necesarias para su implementación en los programas de cálculo.

La teoría DFT cambia el objeto básico de estudio que describe el sistema, pasamos de emplear la función de onda para estudiar el problema a emplear la densidad electrónica $n(\vec{r})$ como objeto básico que caracteriza el sistema. Al realizar este cambio pasamos de necesitar encontrar una función de $3N_e$ variables, como es la función de onda, a sólo necesitar determinar una función de 3 variables espaciales. La densidad electrónica se define a partir de la función de onda del sistema de la siguiente manera:

$$n(\vec{r}) = N_e \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d^3r_2 \dots d^3r_{N_e}, \quad (7)$$

siendo N_e el número de electrones del sistema considerado. El equivalente a la condición de normalización de la función de onda se define para el caso de la densidad electrónica de la siguiente manera:

$$\int n(\vec{r}) d^3r = N_e. \quad (8)$$

Sin embargo, la teoría DFT no busca determinar la función de onda para posteriormente calcular la densidad electrónica mediante la relación (7). Lo que se pretende es aplicar un principio variacional a la energía del sistema E , definiendo ésta como un funcional que depende de la densidad electrónica $n(\vec{r})$; mediante este principio variacional quedará determinada la densidad electrónica y la energía del sistema.

Recordemos que un funcional es una aplicación que asigna un número $F[n(\vec{r})]$ a una función $n(\vec{r})$, se puede entender como la extensión del concepto de una función de varias variables llegando al límite en el cual depende de un infinito no numerable de variables. La derivada funcional $\delta F[n(\vec{r})]/\delta n(\vec{r})$ nos da información de cómo cambia el funcional $F[n(\vec{r})]$ bajo una pequeña variación de la función, $\delta n(\vec{r})$. Esta derivada funcional se define de la siguiente manera:

$$\delta F = \int d^3r \left(\frac{\delta F[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right) \delta n(\vec{r}). \quad (9)$$

En 1964 P. Hohenberg y W. Kohn [7] demostraron dos teoremas que constituyen la base sobre la cual se fundamenta la teoría DFT, los cuales garantizan que esta teoría es equivalente a la de la función de onda y proporciona el estado fundamental del sistema. A continuación, se enuncian los Teoremas de Hohenberg-Kohn.

Teorema 2.2.1. *Existe una correspondencia biunívoca exacta entre la densidad electrónica y el potencial externo V_{ext} de un sistema físico; la densidad del estado fundamental determina de manera única el potencial V_{ext} salvo una constante. En consecuencia, tanto el potencial externo V_{ext} como la energía total del sistema E son funcionales de la densidad electrónica.*

Teorema 2.2.2. *La densidad electrónica que minimiza la energía del sistema es la densidad exacta del estado fundamental. De esta manera, conocer el funcional $E[n(\vec{r})]$ es suficiente para determinar variacionalmente la densidad y la energía del estado fundamental del sistema.*

Estos dos teoremas implican que a partir de la densidad electrónica de un sistema de electrones se puede reconstruir la función de onda del sistema correspondiente, de tal manera que todas las propiedades de un sistema que se pueden obtener a través de la función de onda también se pueden obtener por medio de la densidad electrónica. Esto es así, dado que por el primer teorema de Hohenberg-Kohn, el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica, por tanto, conociendo la densidad electrónica del sistema se puede reconstruir el potencial externo del sistema y con ello obtener el hamiltoniano electrónico, de tal manera que resolviendo la ecuación de Schrödinger asociada llegaríamos a calcular la función de onda para ese sistema a partir de la densidad electrónica. Queda claro que ambas formulaciones del problema son equivalentes. En el siguiente diagrama se muestra de manera esquemática lo mencionado en este párrafo.

$$\begin{array}{ccc}
 H_e & \longleftarrow & V_{ext} \\
 \Downarrow & & \Uparrow \\
 |\psi\rangle & \Longrightarrow & n[\vec{r}]
 \end{array}$$

A continuación, vamos a tratar de deducir un principio variacional basado en la densidad electrónica, $n[\vec{r}]$, análogo a como hemos mencionado antes para la función de onda. Por el segundo teorema de Hohenberg-Kohn sabemos que la densidad electrónica que minimiza la energía del sistema corresponde a la densidad electrónica del estado fundamental, por ello podemos obtenerla minimizando la energía dentro del conjunto de funciones de onda normalizadas y antisimétricas para el sistema de N_e electrones.

$$E = \min_{\psi} \langle \psi | H_e | \psi \rangle. \quad (10)$$

Este proceso de minimización lo vamos a realizar en dos pasos diferenciados: en primer lugar realizaremos un proceso de minimización sobre las funciones de onda que dan lugar a una determinada densidad y posteriormente realizaremos un proceso de minimización de la energía respecto a la densidad electrónica de tal manera que obtengamos la densidad que nos proporciona el mínimo de energía. El primer proceso de minimización viene dado por la expresión (11).

$$\min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | H_e | \psi \rangle = \min_{\psi \rightarrow n} (\langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle) + \int d^3r v(\vec{r})n(\vec{r}). \quad (11)$$

En esta expresión el segundo término del lado derecho de la igualdad corresponde al término de interacción de los electrones con el potencial externo, el cual ya hemos expresado directamente como un funcional de la densidad electrónica, quedando $v(\vec{r})$ determinado en el proceso de minimización. Este término de interacción es el único que permite distinguir unos sistemas de otros. El primer término, que incluye la energía cinética y la energía de interacción entre

electrones, es común para cualquier sistema por lo que vamos a definir un funcional universal (12) que incluye únicamente estos términos de interacción.

$$F[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle = \langle \psi_n^{min} | T + V_{ee} | \psi_n^{min} \rangle, \quad (12)$$

siendo ψ_n^{min} la función de onda que minimiza $F[n]$ para una determinada densidad.

Si juntamos las expresiones (11) y (12) lo que se obtiene es un funcional de la energía (13) que depende únicamente de la densidad electrónica del sistema.

$$E[n] = F[n] + \int d^3r v(\vec{r})n(\vec{r}). \quad (13)$$

Finalmente, realizando un proceso de minimización de este funcional lo que obtendremos será la densidad electrónica que corresponde al estado fundamental.

$$E = \min_n E[n] = \min_n \left[F[n] + \int d^3r v(\vec{r})n(\vec{r}) \right]. \quad (14)$$

La condición de mínimo, sujeta a la restricción de que el número de electrones del sistema es N_e , se obtiene a partir del método de los multiplicadores de Lagrange. Se obtiene que la condición de mínimo es (15):

$$\delta \left\{ F[n] + \int d^3r v(\vec{r})n(\vec{r}) - \mu \int d^3r n(\vec{r}) \right\} = 0. \quad (15)$$

Esta condición de mínimo es equivalente a la siguiente ecuación de Euler (16).

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) = \mu. \quad (16)$$

De nuevo (16) muestra que la densidad electrónica del estado fundamental esta unívocamente determinada por el potencial externo del sistema. También cabe destacar que este desarrollo formal requiere de la densidad electrónica total $n[\vec{r}]$ y no de las densidades de espín $\uparrow n[\vec{r}]$ y $\downarrow n[\vec{r}]$, sin embargo, la densidad total se puede obtener a partir de las densidades de espín de la siguiente manera:

$$n[\vec{r}] = \uparrow n[\vec{r}] + \downarrow n[\vec{r}]. \quad (17)$$

2.2.1. Método de Kohn y Sham

A continuación, vamos a introducir el método desarrollado por W. Kohn y L. J. Sham [8] para trabajar con la teoría DFT de una manera más práctica. Comencemos suponiendo que tenemos un sistema de N_e electrones no interactuantes; bajo esta condición tendremos que el término de interacción electrón-electrón, V_{ee} , desaparece, de tal manera que el funcional universal (12) adopta la siguiente forma:

$$F[n] = T_s[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | T | \psi \rangle = \langle \phi_n^{min} | T | \phi_n^{min} \rangle. \quad (18)$$

Donde ϕ_n^{min} es la función de onda que minimiza la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes para una determinada densidad. Por ser un sistema de electrones no interactuantes esta función de onda va a corresponder a un determinante de Slater o una combinación

lineal de ellos si hay varios estados degenerados. Si además consideramos que este sistema de electrones se encuentra sometido a un potencial externo V_{KS} , entonces, la ecuación de Euler que proporciona la condición de mínimo (16) adopta la siguiente forma:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{KS}(\vec{r}) = \mu. \quad (19)$$

Volvamos de nuevo al sistema real de electrones interactuantes. Para un sistema real el término del funcional asociado a la energía cinética no es una expresión conocida debido a que no contiene únicamente la información del movimiento libre de las partículas, sino que además, los efectos de correlación entre pares de electrones van a contribuir a la energía cinética del sistema. Por ello, el método de Kohn y Sham se sustenta en suponer que el funcional de la energía cinética se puede separar en dos contribuciones.

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n]. \quad (20)$$

Donde $T_s[n]$ corresponde a la energía cinética de un sistema idéntico al considerado pero en el cual las partículas fuesen no interactuantes, y $T_c[n]$ corresponde a la contribución a la energía cinética debido a la correlación entre pares de electrones, es decir, contiene la información de que en el sistema real las partículas sí interactúan.

Una vez hecha esta descomposición el funcional universal de cualquier sistema quedará escrito de la siguiente manera:

$$F[n] = T_s[n] + U[n] + (E'_{xc}[n] + T_c[n]) = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n]. \quad (21)$$

Donde $T_s[n]$ es el término ya mencionado de la energía cinética para un sistema de electrones no interactuantes, $U[n]$ es el funcional asociado al potencial de interacción de Hartree, es decir, la energía de interacción electrostática entre electrones, por lo que el potencial de Hartree corresponde directamente al potencial generado por una densidad de carga (22), y $E_{xc}[n]$ es el término llamado de intercambio y correlación, al cual le hemos incluido la energía cinética de correlación $T_c[n]$. Esta energía de intercambio y correlación queda definida de tal manera que tiene en cuenta todos los efectos omitidos a la hora de considerar un sistema de electrones no interactuantes, salvo la repulsión electrostática de Hartree, para reproducir el sistema de electrones interactuantes.

$$u([n]; \vec{r}) = \int d^3r' \frac{n[\vec{r}']}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (22)$$

Si aplicamos la ecuación de Euler en presencia de un potencial externo (16) para el funcional universal dado por el método de Kohn y Sham llegamos a la siguiente condición de extremo para determinar la densidad electrónica.

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \left\{ v(\vec{r}) + \frac{\delta U[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} = \mu. \quad (23)$$

Por comparación de esta expresión con la ecuación (19), obtenida para un sistema de electrones no interactuantes en presencia de un potencial externo, podemos concluir lo siguiente: un sistema de partículas interactuantes (sistema real) se puede reescribir como un sistema de

partículas no interactuantes (ficticias) las cuales ya no se moverán dentro del potencial externo $v(\vec{r})$ sino que se moverán en el seno de un potencial efectivo $v_{KS}(\vec{r})$, llamado potencial de Kohn y Sham, que tiene en cuenta el potencial externo y los efectos de interacción entre pares de electrones. El potencial de Kohn y Sham se identifica de las ecuaciones (19) y (23) con la siguiente expresión:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta U[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (24)$$

Éste es el éxito del método de Kohn y Sham, transforma un sistema real de varios cuerpos en un sistema constituido por partículas ficticias que no interactúan entre sí pero que se mueven en un potencial efectivo $v_{KS}(\vec{r})$ el cual incluye de manera efectiva los efectos de interacción entre partículas. Este potencial efectivo queda determinado en el proceso de minimización.

Dado que el potencial efectivo es un potencial a una partícula (dado que el sistema se comporta como partículas independientes) el hamiltoniano del sistema pasa a ser separable en hamiltonianos mono-particulares y, por tanto, la función de onda del sistema será producto de funciones de onda mono-particulares, antisimetrizada. Éste es el precio a pagar por la aplicación del método de Kohn y Sham, la reaparición de orbitales. Estos orbitales se obtienen mediante la resolución de una ecuación de Schrödinger tomando como potencial el potencial de Kohn y Sham, que junto con la expresión de la densidad electrónica constituyen las llamadas ecuaciones de Kohn y Sham (25).

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(n[\vec{r}]) \right\} \psi_\alpha(\vec{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\vec{r}) \quad ; \quad n[\vec{r}] = \sum_\alpha \theta(\mu - \varepsilon_\alpha) |\psi_\alpha(\vec{r})|^2. \quad (25)$$

Donde al introducir la función salto $\theta(\mu - \varepsilon_\alpha)$ la suma se está realizando a todos los orbitales ocupados.

Las ecuaciones de Kohn y Sham deben resolverse de manera auto-consistente, es decir, se propone una densidad electrónica inicial para la cual se resuelve la ecuación de Schrödinger para determinar los orbitales, una vez obtenidos se calcula la nueva densidad electrónica, a partir de esta densidad un nuevo potencial externo v_{KS} , y el proceso se itera hasta que la diferencia entre la densidad electrónica de entrada y la de salida es menor que una cierta tolerancia elegida por el usuario.

2.2.2. Energía de intercambio y correlación E_{xc}

En esta sección vamos analizar algo más en profundidad la energía de intercambio y correlación con el objetivo de llegar a entender el significado físico de este término, ya que de los términos que aparecen en el potencial efectivo de Kohn y Sham es el más desconocido, en parte debido a que tiene un origen puramente cuántico aunque para el caso de la correlación veremos que se puede mostrar un ejemplo de efecto de correlación clásico producido por la repulsión coulombiana.

La energía de intercambio y correlación se puede dividir en dos términos, por un lado la energía asociada al intercambio $E_x[n]$ y por otro lado la energía de correlación $E_c[n]$.

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (26)$$

Ambos sumandos de esta energía se definen a través de las siguientes expresiones:

$$E_x[n] = \langle \phi_n^{min} | V_{ee} | \phi_n^{min} \rangle - U[n], \quad (27)$$

$$E_c[n] = \langle \psi_n^{min} | T + V_{ee} | \psi_n^{min} \rangle - \langle \phi_n^{min} | T + V_{ee} | \phi_n^{min} \rangle. \quad (28)$$

Recordemos que ϕ_n^{min} es la función de onda que minimiza la energía del sistema de electrones no interactuantes y ψ_n^{min} es la función de onda que minimiza la energía del sistema de electrones interactuantes. Entonces, podemos ver que la energía de intercambio $E_x[n]$ (27) corresponde a la diferencia de la energía de interacción entre pares de electrones en el sistema no interactuante y el potencial de interacción electrostática de Hartree, por tanto, incluye los efectos en la energía debidos al carácter fermiónico de los electrones, es decir, tiene en cuenta el principio de exclusión de Pauli; por ello recibe el nombre de energía de intercambio. Por otro lado, la energía de correlación $E_c[n]$ (28) corresponde a la diferencia entre la energía del sistema real de electrones interactuantes y la energía del sistema de electrones no interactuantes, por tanto, contiene todos los efectos asociados al hecho de tratar un sistema de varios cuerpos en interacción, a esos efectos se les denomina de correlación. En el sentido más estricto la energía de intercambio también constituiría un efecto de correlación. Podemos plantear el siguiente ejemplo sencillo de efecto de correlación: consideremos que tenemos un sistema formado por dos electrones cuyo movimiento esta restringido a la superficie de una esfera, sea cual sea la posición de uno de los electrones en los puntos de esta esfera, por efecto de la repulsión coulombiana, el otro electrón tenderá a estar en el lado opuesto de la superficie; este es, además, un efecto de correlación que tiene un origen clásico.

Dado que ψ_n^{min} es la función de onda que minimiza la energía del sistema real, debido al principio variacional es inmediato ver que la energía de correlación es una magnitud negativa, $E_c[n] \leq 0$, que tenderá a estabilizar el sistema. Por otro lado, para un sistema constituido por un único electrón se cumplen las siguientes relaciones:

$$E_c[n] = 0 \quad , \quad E_x[n] = -U[n]. \quad (29)$$

De estas dos ecuaciones podemos ver que, efectivamente, la energía de correlación tiene en cuenta los efectos al considerar un sistema de varios electrones, ya que se anula al tomar sólo uno, y que, además, la energía de intercambio cancela la energía de auto-interacción del electrón.

2.2.3. Aproximaciones locales y no locales para E_{xc}

La teoría DFT es, en principio, exacta siempre y cuando se conozca la expresión analítica de los distintos funcionales en función de la densidad electrónica; sin embargo, esta dependencia en general es desconocida y es necesario realizar algún tipo de aproximación para determinarla. La teoría de Kohn y Sham trata de manera exacta la energía cinética $T_s[n]$, ya que constituye la mayor contribución a la energía total del sistema, pero no proporciona una expresión para la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$, por lo que es necesario un tratamiento aproximado. Mientras que $E_{xc}[n]$ representa una fracción muy pequeña de la energía total de un átomo o una molécula, su contribución a la energía del enlace es típicamente casi del 100 %, por ello es importante disponer de buenas aproximaciones para este término de la energía.

El nivel más bajo de aproximación es la llamada *Local Density Approximation* (LDA). En esta aproximación se considera que cada elemento infinitesimal de volumen d^3r del espacio, localizado en la posición r con densidad $n(\vec{r})$, contribuye a $E_{xc}[n]$ de la misma manera en la que lo haría un gas de electrones uniforme con densidad constante $n = n(\vec{r})$. Por tanto, en cada punto del espacio la contribución a la energía de intercambio y correlación depende únicamente del valor que tome la densidad en ese punto, por ello se dice que es un funcional local. La energía de intercambio y correlación se expresa de la siguiente forma:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (30)$$

Donde $e_{xc}[n(\vec{r})]$ es la energía de intercambio y correlación por partícula del gas de electrones uniforme. La generalización a sistemas en los cuales se quieren tener en cuenta los grados de libertad de espín proporciona la aproximación llamada *Local Spin Density* (LSD), para la cual $E_{xc}[n]$ viene dada por la expresión (31). La motivación de considerar la polarización de espín es que la densidad de huecos de intercambio y correlación cambia drásticamente comparado con la situación de espines paralelos y antiparalelos.

$$E_{xc}^{LSD}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (31)$$

Por construcción la LDA es exacta para un gas uniforme de electrones, pero sólo será buena aproximación cuando la densidad electrónica del sistema varíe lentamente en el espacio. Para el caso que nos concierne, como es el estudio de agregados de átomos, la densidad electrónica varía drásticamente de un punto del agregado a otro siendo mayor en torno a los átomos, por lo que es necesario recurrir a otro tipo de aproximaciones que tengan en cuenta la no uniformidad de la densidad electrónica.

La aproximación que permite tratar sistemas de este estilo es la llamada *Generalized Gradient Approximations* (GGA). En esa aproximación se permite no solo que la energía de intercambio y correlación dependa del valor local de la densidad electrónica en un punto, sino que además, se añade dependencia del ritmo de variación de $n[\vec{r}]$, o lo que es lo mismo, de su gradiente. La expresión que adquiere $E_{xc}[n]$ en este nivel de aproximación es la dada por la expresión (32). Dado que la energía de intercambio y correlación ya no depende únicamente del valor local de la densidad, sino también de los valores en torno al punto, este funcional deja de ser un operador local y pasa a ser lo que se llama un operador semi-local.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})]. \quad (32)$$

De la misma manera que la LDA esta aproximación también admite generalización a sistemas con polarización de espín.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}n_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}n_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (33)$$

Dado que este último nivel de aproximación (33) es el que describe correctamente sistemas con una densidad electrónica no uniforme, como es en el caso de agregados de partículas, es el que usaremos para nuestro estudio.

2.3. Pseudo-potenciales

Atendiendo a la importancia que tienen los distintos electrones que constituyen el átomo en el enlace químico podemos diferenciarlos en dos grupos: por un lado tenemos los electrones que ocupan las capas más internas del átomo, llamados electrones de *core*, los cuales se encuentran fuertemente ligados al núcleo y no intervienen en el enlace químico con átomos vecinos, por ello se suele decir que estos electrones de las capas internas se encuentran congelados; y por otro lado, tenemos los electrones que ocupan las capas externas, llamados electrones de valencia, que son los que juegan un papel fundamental a la hora de interactuar con otros átomos, siendo responsables casi en su totalidad de las propiedades del enlace (especialmente en metales y semiconductores). La resolución de la ecuación de Schrödinger para el problema multielectrónico se puede simplificar considerablemente si se hace esta diferenciación entre electrones internos o de *core* y los electrones de valencia.

De esta manera el átomo lo podemos sustituir por un *pseudo-átomo* en el cual el núcleo (a partir de ahora denominado *core*) está formado por el núcleo del átomo real y los electrones congelados del *core* y donde los electrones de este *pseudo-átomo* estarán constituidos por los electrones de valencia del átomo original. La interacción entre los electrones de valencia y del *core* viene dada por una interacción efectiva que tiene en cuenta la atracción por el núcleo y el apantallamiento producido por los electrones del *core*. El potencial que da lugar a esta interacción es justamente el *pseudo-potencial*. Las funciones de onda que describan los orbitales de este *pseudo-átomo* las denominaremos *pseudo-funciones de onda*. La división entre electrones de *core* y de valencia es diferente para cada átomo y a elección del usuario, basado en conocimientos previos sobre el átomo. En el caso del oro, con configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$, vamos a considerar como electrones de valencia a los que ocupan los orbitales $5d$ y $6s$, y el resto de electrones formarán parte del *core*.

La introducción de *pseudo-potenciales* en los cálculos tiene claras ventajas a nivel computacional. Al considerar únicamente los electrones de valencia se disminuye drásticamente el número de ecuaciones que hay que resolver, lo que reduce el volumen de cálculos necesarios.

Los *pseudo-potenciales* deben elegirse de tal manera que describan adecuadamente los electrones de valencia, sin embargo, su elección no es única ni existe un único procedimiento para obtenerlos. Podemos diferenciar dos tipos: *pseudo-potenciales* obtenidos de manera empírica, proponiendo una cierta forma funcional dependiente de un determinado número de parámetros que se ajustan para cada problema en concreto imponiendo condiciones de continuidad y diferenciabilidad; y por otro lado, tenemos los *pseudo-potenciales ab-initio*, basados en primeros principios, obtenidos a través de la ecuación de Schrödinger para una determinada configuración electrónica. El *pseudo-potencial* utilizado para el estudio que se expone en este TFG pertenece al segundo grupo, en particular a los llamados *norm-conserving*, es decir, que conservan la norma de la función de onda original.

El primer paso para construir un *pseudo-potencial ab-initio* es definir una *pseudo-función de onda* que describa los electrones de valencia bajo la acción del *pseudo-potencial*. Esta *pseudo-función de onda* se construye de tal manera que para una distancia mayor que un determinado radio r_l , establecido por el usuario, la *pseudo-función de onda* coincide exactamente con la función de onda real, y para una distancia inferior a dicho radio r_l se sustituye lo que sería la función de onda real por una función suave que no presente nodos, que empalme de manera continua y con derivada continua en $r = r_l$ y que presente la misma norma que la función de onda real en la región $r < r_l$. Al hacer que la *pseudo-función de onda* no presente nodos en la

región del *core* se pierde la ortogonalidad con las funciones de onda de los electrones del *core*. El radio de corte r_l se debe elegir de tal manera que al menos se encuentre más allá del último nodo de la función de onda que se quiere *pseudizar* de tal manera que la *pseudo-función de onda* no presente ningún nodo. El radio de corte r_l será distinto para cada orbital considerado.

Si denotamos con el superíndice *AE* (*All-Electron*) a lo referido al sistema del átomo teniendo en cuenta todos los electrones (sistema real) y con el superíndice *PP* (*Pseudo-Potential*) a lo referido al *pseudo-átomo*, entonces, las condiciones sobre la definición de la *pseudo-función de onda* anteriormente mencionadas se pueden expresar matemáticamente de la siguiente manera:

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_l, \quad (34)$$

$$\int_0^{r_l} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 d^3r = \int_0^{r_l} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 d^3r \quad \text{para } r < r_l. \quad (35)$$

Sólo hemos tenido en cuenta las partes radiales de las funciones de onda debido a que la parte angular viene dada por los armónicos esféricos, por lo que es común para ambas funciones de onda para cada orbital considerado. Debemos imponer una condición adicional: la energía asociada a la *pseudo-función de onda* debe coincidir con la energía asociada a la función de onda real (36).

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{AE}. \quad (36)$$

El primer paso para obtener un *pseudo-potencial* es determinar las funciones de onda y las energías reales asociadas a los orbitales del átomo que nos interesen, para ello debemos resolver las ecuaciones radiales de Kohn-Sham del átomo libre teniendo en cuenta todos los electrones (37) para una determinada configuración electrónica de referencia.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{KS}^{AE}[n^{AE}](\vec{r}) \right\} r R_{n,l}^{AE}(\vec{r}) = \varepsilon_{n,l}^{AE} r R_{n,l}^{AE}(\vec{r}). \quad (37)$$

Sin embargo, como ya hemos mencionado anteriormente, los efectos relativistas tienen un peso importante en el oro [6], en particular para los electrones más internos que constituyen el *core*. Estos efectos no están siendo tenidos en cuenta en (37), por lo que, aunque no hayamos desarrollado una teoría relativista de la DFT vamos a añadir correcciones en el hamiltoniano a la hora de calcular el *pseudo-potencial* para tener en cuenta dichos efectos. La justificación de dichas correcciones relativistas se puede ver en el Capítulo XII del libro de C. Cohen-Tannoudji et al [10].

Si se hace un desarrollo en serie de potencias de v/c en la ecuación de Dirac se llega a que, en primer orden de aproximación, el hamiltoniano del sistema se puede escribir de la manera $H = H_0 + W_{mv} + W_{SO} + W_D + \dots$, donde W_{mv} , W_{SO} y W_D corresponden a las correcciones relativistas de primer orden, las cuales vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$W_{mv} = -\frac{\mathbf{P}^4}{8c^2}, \quad W_{SO} = \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad W_D = \frac{1}{8c^2} \nabla^2 V(r). \quad (38)$$

Recordemos que en unidades atómicas se tiene que $m_e = 1$ y $\alpha c = 1$, donde $\alpha = 1/137$ es la constante de estructura fina, por lo que el valor de la velocidad de la luz en unidades atómicas es $c = 137$.

W_{mv} es la corrección a primer orden de la energía cinética de la partícula, la cual se obtiene al desarrollar en serie de potencias la energía cinética relativista de una partícula, $E = c\sqrt{\mathbf{P}^2 + c^2}$. W_{SO} corresponde al término de acoplo espín-órbita, debido a la interacción del electrón con el campo magnético al que da lugar debido a su propio movimiento. Por último, W_D es el llamado término de Darwin, el cual aparece debido al fenómeno denominado "zitterbewegung", por el cual aparece un término de interacción no-local entre la partícula y el potencial.

De las tres correcciones que hemos introducido se sabe de trabajos previos [11] que a la hora de calcular energías de estructuras atómicas y ciertas propiedades electrónicas como las que se estudian en este trabajo, únicamente los términos W_{mv} y W_D tienen un efecto significativo. Esta aproximación se denomina "scalar relativistic". Por ello, vamos a considerar sólo estas contribuciones y no tendremos en cuenta el término de interacción espín-órbita.

Por tanto, la ecuación de Kohn-Sham para el sistema *all-electron* que debemos resolver, para tener en cuenta correcciones relativistas, no es la dada por (37) sino la dada por la expresión (39).

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{KS}^{AE}[n^{AE}](\vec{r}) + W_{mv} + W_D \right\} rR_{n,l}^{AE}(\vec{r}) = \varepsilon_{n,l}^{AE} rR_{n,l}^{AE}(\vec{r}). \quad (39)$$

Esta ecuación tampoco es exacta, dado que no tiene en cuenta la interacción espín-órbita ni otros efectos hiperfinos como, por ejemplo, el debido al tamaño finito del núcleo, pero supone una mejora considerable para átomos pesados, como es el caso del oro, respecto a la ecuación (37).

Una vez conocidas las funciones de onda y sus energías correspondientes al sistema *all-electron* para una configuración electrónica predeterminada, mediante las condiciones (34) y (35) podemos construir la *pseudo-función de onda*. Para ello, previamente tenemos que haber definido la forma funcional de la *pseudo-función de onda* en la región $r < r_l$, y es aquí donde unos *pseudo-potenciales* difieren de otros.

Conocida la *pseudo-función de onda* el *pseudo-potencial* resulta de invertir la ecuación de Kohn-Sham (39) evaluada para la *pseudo-función de onda* que hemos construido. En este punto es donde tiene importancia el énfasis hecho en que la *pseudo-función de onda* no presente nodos, al no anularse en ningún punto el *pseudo-potencial* no divergerá al realizar la inversión de la ecuación de Kohn-Sham. Entonces, el *pseudo-potencial* queda determinado de la siguiente manera:

$$w_{l,scr}(r) = \varepsilon_{n,l}^{PP} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{n,l}^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{n,l}^{PP}(r)] - \frac{1}{rR_{n,l}^{PP}(r)} \{W_{mv} + W_D\} rR_{n,l}^{PP}(r). \quad (40)$$

Sin embargo, este *pseudo-potencial* todavía incluye efectos de apantallamiento entre los propios electrones de valencia debido a la interacción de Hartree y de intercambio y correlación entre ellos. Por lo tanto, para obtener finalmente el *pseudo-potencial* que describe la interacción efectiva entre el *core* y los electrones de valencia deberemos restar a (40) los términos de Hartree e intercambio y correlación.

$$w_l(r) = w_{l,scr}(r) - v_H[n^{PP}](r) - v_{xc}[n^{PP}](r). \quad (41)$$

Mientras que el término de Hartree es lineal con la densidad electrónica la energía de intercambio y correlación no lo es.

$$v_{xc}[n^{AE}](r) = v_{xc}[n^{core} + n^{PP}](r) \neq v_{xc}[n^{core}](r) + v_{xc}[n^{PP}](r). \quad (42)$$

Por tanto, el desapantallamiento del *pseudo-potencial* no se realiza de una manera tan sencilla como en (41). En las situaciones en las que no se produzca solapamiento entre las densidades del *core* y de los electrones de valencia sí que se podrá realizar el desapantallamiento de esa manera, sin embargo, para otras situaciones en las que sí se produzca solapamiento, como es el caso de los metales de transición, deberemos añadir lo que se llaman correcciones no lineales del *core*.

Estas correcciones siguen un procedimiento similar al realizado con la *pseudo-función de onda*, se define una densidad parcial de *core*, \tilde{n}^{core} , de tal manera que para una distancia mayor que un determinado radio r_{nlc} , \tilde{n}^{core} coincide con la densidad real del *core* y para una distancia menor que dicho radio la densidad se sustituye por una función suave. Con esta definición, el potencial desapantallado, teniendo en cuenta las correcciones no lineales de *core*, viene finalmente dado por:

$$\tilde{w}_l(r) = w_{l,scr}(r) - v_H[n^{PP}](r) - v_{xc}[\tilde{n}^{core} + n^{PP}](r). \quad (43)$$

A la hora de realizar los cálculos auto-consistentes con sólo los electrones de valencia, la densidad electrónica de los electrones del *core* n^{core} se suma a densidad de la *pseudo-función de onda* n^{PP} obtenida en ese cálculo para evaluar el funcional de la energía de intercambio y correlación para el siguiente ciclo.

Una propiedad importante de los *pseudo-potenciales* para saber si describirá adecuadamente el sistema en el que estamos interesados es su transferibilidad, es decir, la capacidad para describir correctamente distintos ambientes químicos. Por ello, cualquier *pseudo-potencial* que se quiera utilizar debe ser previamente testado.

2.4. El modelo Jellium

Vamos a introducir un modelo sencillo que ha sido utilizado recurrentemente para el estudio de agregados metálicos y análisis de sus propiedades; este modelo en cuestión es el llamado modelo Jellium [12]. Si bien, en un principio este modelo fue concebido para el estudio de sólidos metálicos extensos, puede ser utilizado para el estudio de agregados metálicos si se utiliza conjuntamente con teorías de campo medio como es la DFT.

El modelo Jellium se sustenta en dos ideas fundamentalmente. La primera de ellas es la misma que se tiene en cuenta a la hora de calcular *pseudo-potenciales*: dividir el átomo en un *core* iónico compuesto por el núcleo y los electrones internos del átomo, y por otro lado, considerar los electrones de valencia. La segunda idea en la que se sustenta el modelo para simplificar el problema es considerar que la estructura iónica puede ser ignorada completamente, por lo que la carga de los *cores* se sustituye por una densidad de carga positiva de fondo, constante y restringida a un volumen finito llamada densidad jellium, ρ_J . De esta manera, únicamente los electrones de valencia del agregado metálico que queramos estudiar serán tratados explícitamente.

Esta densidad de carga positiva ρ_J que reemplaza a los *cores* iónicos da lugar al potencial externo en el que se mueven los electrones de valencia del agregado. Este potencial externo

sabemos que vendrá dado por la siguiente expresión:

$$v_J(\vec{r}) = \int \frac{\rho_J(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (44)$$

Con este potencial externo, entonces, el potencial de Kohn y Sham que deberemos emplear para obtener la densidad de carga asociada a los electrones de valencia es el siguiente:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_J(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (45)$$

Un aspecto relevante del modelo Jellium es que contiene un único parámetro variable que caracteriza el metal, el llamado radio de Wigner-Seitz r_s . Este radio corresponde al radio de una esfera en el espacio que contiene únicamente un *core* iónico, de tal manera que se relaciona con la densidad jellium ρ_J de la siguiente manera:

$$\rho_J = \left[\frac{4\pi}{3} r_s^3 \right]^{-1}. \quad (46)$$

Salvo este radio el modelo es libre de parámetros, pero mientras que la densidad electrónica se puede determinar variacionalmente, el radio r_s no se puede determinar de ninguna manera dentro del modelo. Dado que r_s no se puede determinar para un agregado metálico, se le suele asignar un valor igual al parámetro de red del metal extenso.

Dependiendo de la simetría que se le deje tomar a la densidad de carga tendremos diferentes niveles de aproximación en el modelo jellium. En un primer nivel de aproximación tenemos el modelo jellium esférico, en el cual se impone que la distribución de carga del *core* iónico debe tener simetría esférica. Al imponer esta condición, el potencial al que da lugar la densidad de carga asociada a los *cores* iónicos será central y, por tanto, el momento angular l^2 será un buen número cuántico. Al igual que sucede a la hora de estudiar átomos esto sugiere una estructura de capas para los agregados metálicos que vendrán caracterizadas por el número cuántico radial n y el asociado al momento angular l , cada una con degeneración $(2l + 1)$.

En el modelo jellium se demuestra que los agregados para los cuales se tienen capas cerradas mostrarán un máximo en la estabilidad del agregado. Si consideramos que cada átomo contribuye con un único electrón de valencia (como sucede, por ejemplo, en los metales alcalinos), entonces, el tamaño de los agregados para los cuales se dan estos máximos en la estabilidad, llamados números mágicos (al igual que aparecen en física nuclear a la hora de estudiar la estabilidad de los núcleos), son $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58$.

El modelo jellium esférico describirá correctamente aquellos agregados que realmente tengan una cierta simetría esférica. Esto se dará para aquellos agregados formados por átomos cuyos electrones de valencia se encuentren completamente deslocalizados en el átomo, lo cual se cumple para electrones que ocupen capas s , como es el caso de los metales alcalinos y alcalinotérreos.

Sin embargo, la mayoría de agregados metálicos no van a tener simetría esférica, por lo que será necesario añadir mejoras respecto al modelo anterior. Si se quieren tener en cuenta efectos cuadrupolares en la densidad de carga jellium del agregado se deberá permitir que éste se deforme. Al considerar que el agregado puede adquirir una forma de elipsoide de revolución, teniendo de esta manera simetría axial, se llega al modelo jellium elipsoidal [13]. Este nuevo

modelo predice estructuras estables para tamaños adicionales a los que ya se tenían para el modelo esférico; los números mágicos que añade son $N = 12, 14, 26, 30, 36, 38, 50$.

Por ultimo, si se deja que la densidad jellium del agregado se relaje y adopta la forma que quiera tal que minimice el valor de la energía se llega al modelo jellium deformable o *Ultimate Jellium model* [14].

Si bien el modelo jellium no es comparable a un cálculo *ab-initio* basado en primeros principios a la hora de calcular estructuras de mínima energía y propiedades de agregados metálicos, el modelo jellium puede ser útil para analizar tendencias en cómo cambian las propiedades de los agregados con el tamaño de los mismos.

De los 11 electrones de valencia que consideramos en el oro 10 de ellos se encuentran en la capa $5d$ por lo que están muy localizados en el átomo y no es de esperar que se describan correctamente con el modelo jellium, sin embargo, el electrón localizado en la capa $6s$ está completamente deslocalizado en el agregado por lo que sí podría describirse con el modelo. Por tanto, puede ser interesante la consideración del modelo más adelante para analizar ciertas propiedades de los agregados en función del tamaño.

3. Método computacional

Recordemos que el objetivo de este trabajo es encontrar las estructuras de mínima energía para los tamaños de agregados de oro desde Au_{17} hasta Au_{41} . Hasta ahora sólo hemos tratado la resolución del problema electrónico para una posición fija de los *cores* y cómo modelizar la interacción de los electrones de valencia con el *core* a través de *pseudo-potenciales*. Sin embargo, conocer la estructura de un agregado es conocer la disposición espacial de los distintos *cores* iónicos. A la hora de introducir la aproximación de Born-Oppenheimer ya vimos que el problema electrónico dependía de manera paramétrica de las posiciones de los *cores*, y por tanto, el funcional de la energía que definimos en el método de Kohn-Sham también depende paraméricamente de las posiciones de los *cores* (definen el potencial externo en el que se mueven los *cores* iónicos). Es ahora cuando debemos tener en cuenta que la interacción entre núcleos V_{nn} contribuye de manera significativa a las fuerzas entre *cores* y, por tanto, será tenido en cuenta dentro del potencial externo V_{ext} . Entonces, la dependencia de la energía total del agregado con las posiciones de los *cores* iónicos define una superficie de energía dependiente de $(3N - 6)$ variables, siendo N el tamaño del agregado, que corresponden a los grados de libertad vibracionales. Determinar la estructura de mínima energía del agregado equivale a encontrar el mínimo de esta superficie.

La búsqueda del mínimo se puede realizar por medio de dos tipos de códigos diferentes: los llamados métodos de optimización global y los llamados métodos de optimización local *ab-initio*. Los métodos de optimización global tratan de buscar el mínimo global de la superficie de energía. La ventaja de este tipo de códigos es que garantizan que la estructura que proporcionan realmente corresponde al mínimo global de la superficie de energía definida por las posiciones de los núcleos; sin embargo, el principal inconveniente es el alto coste computacional que suponen, dado que se trabaja con una función de $(3N - 6)$ variables donde el número de mínimos locales de la superficie crece rápidamente con el tamaño del agregado. Por tanto, hemos descartado este método para la búsqueda de las estructuras de mínima energía, y se ha optado por un método de optimización local para la determinación de las estructuras.

3.1. Métodos de optimización local *ab-initio*

Los métodos de optimización local *ab-initio* tratan de buscar, mediante primeros principios, la posición del mínimo local más próximo a un punto inicial de la superficie, que corresponde a una determinada geometría de partida. Este tipo de códigos resuelven de manera autoconsistente las ecuaciones de Kohn-Sham de manera sucesiva para distintas posiciones de los *cores* hasta encontrar el mínimo local más próximo. Existen varios tipos de códigos para resolver las ecuaciones de la DFT pero la diferencia entre ellos reside en el conjunto de funciones base que empleen para expandir los orbitales de Kohn-Sham.

Uno de los códigos más empleados a la hora de realizar cálculos mecano-cuánticos es el código VASP (*Viena Ab-initio Simulation Package*) [15], el cual como conjunto base emplea ondas planas. El uso de ondas planas como conjunto base no es el más eficiente, en cuanto a tiempo de cálculo se refiere, para tratar sistemas como agregados de átomos o moléculas debido a que la base no se ajusta adecuadamente a la simetría del problema. En este tipo de problemas las funciones de onda se encuentran localizadas en torno a las posiciones atómicas, por lo que para conseguir una función de onda de estas características con este conjunto base deberíamos considerar un gran número de ondas planas (paquete de ondas), lo que supondría un alto coste computacional. Este tipo de conjunto base es más apropiado para tratar sistemas como sólidos, donde las funciones de onda se encuentran deslocalizadas en todo el volumen del

sólido y donde, además, su carácter periódico se reproduce adecuadamente con ondas planas. Un aspecto importante de este tipo de base es que las ondas planas constituyen un conjunto completo y, por lo tanto, cualquier función de onda admite una representación exacta en esta base. Esto hace que los resultados de cálculos realizados con este tipo de códigos se puedan hacer todo lo precisos que se quiera, tan solo hay que aumentar el tamaño de la base para obtener una función de onda más aproximada a la real.

Sin embargo, un código que se ajusta mejor a la naturaleza física del problema que presentan agregados de átomos o moléculas, y también con un uso muy extendido, es el llamado código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [16]. Este código emplea como conjunto base funciones de onda localizadas de tal manera que se enmarca dentro de la aproximación LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), donde la función de onda se describe como combinación lineal de orbitales atómicos. Esto hace que el código SIESTA sea más eficiente que el código VASP a la hora de tratar sistemas como agregados de átomos dado que requiere trabajar con un conjunto de funciones base más pequeño. Es por este motivo de optimizar el tiempo a la hora de realizar los cálculos que usaremos el código SIESTA, del cual daremos detalles más adelante.

Un aspecto importante a la hora de trabajar con métodos de optimización local es que debemos de ser conscientes que no está garantizado que el mínimo que se obtenga en el proceso de optimización vaya a ser un mínimo global de toda la superficie de energía, podría ser simplemente un mínimo local y no corresponder a la estructura de mínima energía. Por ello, es importante contar con un gran número de puntos iniciales a la hora de aplicar el método de optimización local y que, además, estas estructuras iniciales tengan una cierta fiabilidad.

La determinación de estas estructuras iniciales no ha sido objeto de este estudio y han sido proporcionadas inicialmente, de tal manera que el trabajo ha consistido en una re-optimización de esas estructuras. Se pueden agrupar las estructuras iniciales empleadas en dos grupos: por un lado, se han considerado estructuras que han sido obtenidas en estudios previos para agregados neutros de oro, y por otro lado, se han considerado estructuras que ya han sido testadas para el estudio de agregados cargados de oro Au_N^- .

3.1.1. El código SIESTA

El código SIESTA [16] es un programa que implementa computacionalmente la resolución de problemas basados en moléculas, agregados de átomos y sólidos, entre otros sistemas, mediante primeros principios. El cálculo se sustenta en la teoría DFT a través de la resolución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham. Entre las características principales del programa se encuentran las siguientes: permite usar tanto las aproximaciones *LSD* como *GGA* para la descripción de la energía de intercambio y correlación, para la descripción de la interacción entre electrones de valencia y los *cores* iónicos emplea *pseudo-potenciales* que conservan la norma, y como conjunto base emplea funciones de onda localizadas. Algunos de los resultados que el programa puede proporcionar son: la energía total del sistema y cada una de sus contribuciones, las fuerzas interatómicas, la densidad electrónica, la polarización de espín y la geometría del sistema, entre otros.

Si bien este programa fue ideado inicialmente para el estudio de sólidos se puede extender su uso a sistemas como agregados de átomos simplemente tomando un parámetro de red lo suficientemente grande de tal manera que no se produzca el solapamiento de las densidades electrónicas asociadas a los agregados en diferentes superceldas.

Las funciones de onda localizadas que se emplean como conjunto base se construyen de la misma manera que los orbitales atómicos: función radial por armónico esférico.

$$\Psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (47)$$

donde la parte radial de las funciones base no tiene por qué coincidir con la función radial de algún orbital atómico, la única restricción que se le impone es que sean funciones de soporte finito, es decir, que se hagan cero a partir de una cierta distancia establecida por el usuario. Estas funciones base de soporte finito se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger para el sistema de un átomo en un pozo de potencial tridimensional de paredes infinitas (átomo en una caja), de esta manera se consigue que la función de onda se haga estrictamente nula a partir de una determinada distancia. Sin embargo, el parámetro que se controla para establecer la distancia a la cual se anula la función de onda no es el tamaño de la caja, sino el desplazamiento de la energía respecto del sistema del átomo libre. Al confinar el átomo se produce un incremento en la energía del sistema y es este desplazamiento en la energía el que se utiliza para controlar el radio de las funciones de onda de soporte finito.

El conjunto de funciones base para los cálculos SIESTA es definido por el usuario y representa un aspecto clave para la obtención de resultados precisos. El conjunto base se define a partir de tres parámetros: el tamaño de la base, el radio de corte de las funciones radiales de soporte finito y la libertad angular que se le quiera dar al conjunto.

El tamaño de la base establece el número de orbitales atómicos por átomo. A través de este parámetro se le dice al programa cuántas funciones radiales distintas se quieren considerar para cada semicapa atómica n, l . El conjunto base más pequeño que se puede considerar es tomar una única función radial por cada orbital atómico ocupado en el átomo libre, llamado conjunto *single- ζ* o *SZ*; por ejemplo, para el caso del oro que tiene como orbitales de valencia uno tipo *s* y cinco tipo *d* estaríamos considerando un conjunto base con 6 funciones por cada átomo de oro. Sin embargo, en la mayoría de ocasiones tomar una única función radial para describir la base es insuficiente y es necesario dar una mayor libertad variacional a la función de onda, por ello se pasa a considerar dos funciones radiales por cada orbital, dando lugar al conjunto llamado *double- ζ* ; que en el caso del oro daría lugar a una base con un total de 12 funciones. Al considerar bases con dos funciones radiales por orbital se suelen elegir de tal manera que una de las funciones se centra en describir la parte del orbital más cercana al core y la otra en describir la zona externa. La base se podría seguir aumentando siguiendo el mismo procedimiento, considerando ahora tres funciones radiales por orbital, dando lugar al conjunto *triple- ζ* , y así sucesivamente.

Sin embargo, muchas veces no merece la pena seguir aumentando la libertad radial de la base y es necesario darle una mayor libertad angular. Esto se consigue mediante la introducción de los llamados orbitales de polarización, que corresponden a orbitales con un l mayor al último orbital ocupado en el átomo libre. Estos orbitales de polarización se aplican sobre los conjuntos *multiple- ζ* ; por ejemplo, podríamos extender una base *DZ* a una *DZP*, en la cual estaríamos considerando dos funciones radiales por orbital y, además, añadiríamos orbitales con un l superior en una unidad al último orbital ocupado. Para el caso del oro con una base *DZP* estaríamos considerando a mayores los orbitales $6p$ con un total de 18 funciones, 12 asociadas a la base *DZ* y 6 adicionales por las funciones de polarización de ese orbital. De nuevo, estos orbitales de polarización también se pueden ampliar considerando orbitales con un valor de l cada vez más alto.

La justificación de la introducción de funciones de polarización es la siguiente: mientras que en el átomo aislado los electrones ocupan niveles con un valor del momento angular l bien definido, dados en la configuración electrónica, al considerar agregados atómicos los átomos vecinos a uno dado pueden inducir polarización en él dando lugar a estados de ocupación fraccionarios, por lo que es necesario añadir valores de l adicionales.

La clave a la hora de elegir un conjunto base es dar libertad suficiente a la función de onda para que se amolde de tal manera que describa de la mejor manera posible el sistema real, pero manteniendo un balance con el coste computacional dado que cuanto mayor sea el tamaño de la base mayor será el volumen de cálculos.

3.1.2. Detalles técnicos

El código SIESTA requiere de tres ficheros de entrada para poder ejecutar el programa: *fort.15*, *Au.psf* y *Au.fdf*. El fichero *fort.15* contiene la geometría de entrada a partir de la cual se empieza el proceso de optimización de la estructura hasta encontrar el mínimo local más cercano, el fichero *Au.psf* contiene el *pseudo-potencial* en formato numérico que describe la interacción entre el *core* y los electrones de valencia, y por último, el fichero *Au.fdf* es un fichero de formato variable que incluye toda la información sobre los parámetros que emplea el programa a la hora del cálculo como son, por ejemplo: el tipo de átomo, el tamaño del agregado, la base y la convergencia en fuerzas interatómicas, entre otros.

En este fichero *Au.fdf*, en primer lugar, se indica el tamaño del agregado con el que se va a trabajar, así como el número de especies atómicas que constituyen el agregado, especificando el tipo de especie a través del número atómico, y la carga neta del agregado. En los cálculos realizados el tamaño del agregado ha ido variando desde $N = 17$ hasta $N = 41$ y ha estado constituido por una única especie, el oro, con número atómico $Z = 79$ y con carga neta nula (agregado neutro).

Posteriormente a la definición del agregado viene la definición del conjunto base empleado en el cálculo. El propio código SIESTA genera de manera automática los conjuntos base hasta un determinado tamaño, pero si se quiere se puede aumentar de manera manual la base máxima especificando las nuevas funciones base que se quieren añadir. Esta base máxima que genera el código es del tipo *DZP*.

Por último, se deben escribir las siguientes características del cálculo: el tipo de aproximación que se quiere emplear para describir el funcional de intercambio y correlación, que en nuestro caso se ha tomado el funcional *PBEsol* (Perdew-Burke-Erzenhof revised for solids) [17, 18] el cual se enmarca dentro de la aproximación GGA; se indica también si se quiere considerar la polarización de espín, que en este caso sí se ha considerado; debe incluirse el método empleado para la minimización, en los cálculos que se han hecho se ha utilizado el método de los gradientes conjugados (CG) que consiste en calcular el gradiente de las fuerzas interatómicas en un punto determinado y desplazarse en la dirección en la cual disminuyen para volver a calcularlas; y se indica el número máximo de ciclos de auto-consistencia que puede realizar el programa (se han empleado 500 ciclos como máximo) y la tolerancia para las fuerzas interatómicas. Además, en este fichero de entrada se indican cuales de los resultados del cálculo se quieren incluir en el fichero de salida.

Debido al elevado número de estructuras iniciales con las que se ha probado para cada ta-

maño del agregado, y con el objetivo de minimizar el tiempo empleado en los cálculos, el proceso de determinación de la estructura más estable se ha dividido en dos etapas. En una primera etapa se ha realizado un proceso de optimización de todas las estructuras considerado una convergencia en las fuerzas interatómicas de $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$ y un conjunto base constituido por la base máxima generada por el siesta, *DZP*. Con este paso se consigue un primer ordenamiento energético de los diferentes isómeros. A continuación, se ha realizado un segundo paso de optimización sólo con los isómeros comprendidos en una ventana energética de $0,2 \text{ eV}$ respecto a la estructura más estable. En este segundo proceso de optimización se ha considerado una convergencia en las fuerzas interatómicas de $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$ y un conjunto base de tamaño *TZP2* para el orbital *5d*, *SZP* para el orbital *5f*, *DZP* para el orbital *6s* y *TZP* para el orbital *6p*.

3.2. Obtención del *pseudo-potencial*

Como ya hemos mencionado anteriormente, el programa SIESTA requiere de un *pseudo-potencial* en formato numérico para poder realizar los cálculos, por ello, complementario al programa SIESTA existe otro programa dedicado al cálculo de *pseudo-potenciales* llamado ATOM [19]. Este programa se puede ejecutar para realizar tres cálculos diferentes, que en conjunto permiten calcular un *pseudo-potencial* para un tipo de átomo en concreto y probar su transferibilidad.

En primer lugar, el programa permite realizar un cálculo *All-electron* para el átomo deseado, en el cual se indica qué electrones se quieren considerar como parte del *core* y cuáles como electrones de valencia. Para el caso del oro hemos considerado como electrones de valencia los que se encuentran en las capas *5d* y *6s*. Este cálculo nos permite obtener los autovalores y las funciones de onda reales asociados a los electrones de valencia, que como ya vimos era el primer paso para poder calcular un *pseudo-potencial*. Además, entre los ficheros de salida que proporciona este cálculo se encuentra uno que incluye las funciones de onda de los electrones del *core* y de los electrones de valencia. Representando estas funciones que proporciona el fichero podemos ver si existe una región en la cual se produce solapamiento de ambas funciones de onda y a partir de qué punto la función de onda de los electrones de valencia ya no presenta nodos. Esta representación es un buen punto de partida para empezar a dar valores del radio de corte r_l para el *pseudo-potencial* y el radio r_{nlc} a partir del cual considerar correcciones no lineales del *core*.

El segundo cálculo que se puede realizar con el programa es directamente el del cálculo del *pseudo-potencial*. En este caso el fichero de entrada que se debe proporcionar al programa debe contener la siguiente información: el elemento para el cual se quiere calcular el *pseudo-potencial*, en nuestro caso oro; los orbitales que se van a considerar fuera del *core* y el número de electrones que ocupa cada orbital, en nuestro caso 10 electrones en la capa *5d* y un electrón en la capa *6s*; el radio de corte r_l que se quiere considerar para cada orbital; el radio r_{nlc} a partir del cual se produce solapamiento con el *core* para poder implementar las correcciones no lineales de *core*; el tipo de *pseudo-potencial* que se quiere emplear, en nuestro caso del tipo *norm-conserving*, en concreto el de Troulliers-Martins; el tipo de aproximación que se quiere emplear para el funcional de intercambio y correlación, en este caso se ha empleado la aproximación *PBEsol*, del tipo GGA; y por último, se debe indicar si se quiere realizar un cálculo relativista, que en nuestro caso sí que hemos elegido esta opción. Introduciendo esta información en el fichero de entrada con el formato requerido por el programa éste permite calcular el *pseudo-potencial* del tipo *norm-conserving* para el tipo de átomo deseado con las requisitos especificados. El programa genera el *pseudo-potencial* en el formato numérico requerido por el programa SIESTA para que se puede usar directamente.

Por último, el programa permite evaluar la transferibilidad del *pseudo-potencial* probando su validez para diferentes configuraciones excitadas del átomo. El programa calcula los autovalores para los estados excitados que se le indiquen empleando el *pseudo-potencial* y los compara con un cálculo *All-electron* de los mismos estados excitados. Si las diferencias entre ambos son pequeñas indica que el *pseudo-potencial* se podrá transferir a diferentes ambientes químicos.

El cálculo del *pseudo-potencial* no ha sido parte de este trabajo, sino que ha sido proporcionado inicialmente junto con las geometrías de partida para ejecutar el código SIESTA. Sin embargo, el procedimiento para obtenerlo ha sido empleando el programa ATOM tal y como se ha descrito en esta sección.

4. Resultados y discusión

La disposición espacial de los átomos en un agregado metálico define el potencial externo al que están sometidos los electrones del agregado, por lo que es de esperar que cualquiera de las propiedades de un agregado dependa directamente de la estructura que éste adquiera. Por ello, para estudiar estos sistemas es fundamental caracterizar en primer lugar las estructuras de mínima energía de los agregados para los diferentes tamaños. Por otro lado, cualquier propiedad física y química, como puede ser la metalicidad, la magnetización y la energía de ligadura, dependen de la estructura electrónica del agregado, por lo que un estudio de la estructura geométrica y electrónica de los agregados de oro es un buen punto de partida para el estudio más en profundidad de estos agregados metálicos.

Por ello, en esta sección vamos a presentar los resultados y el análisis de los cálculos realizados en este trabajo. Se presentarán en primer lugar las estructuras de mínima energía para los diferentes tamaños de agregados de oro obtenidas siguiendo los procedimientos descritos en apartados anteriores. Posteriormente se procederá al estudio de la estabilidad de los agregados a través del análisis de diferentes indicadores de estabilidad. Por último, analizaremos algunas propiedades que caracterizan la estructura electrónica de los agregados, como son: la afinidad electrónica, la energía de ionización y el GAP de energía.

Si bien la determinación experimental de la estructura geométrica de los agregados es muy compleja, existen un gran número de trabajos teóricos que han tratado de determinar dichas estructuras, por lo que contamos con un amplio número de fuentes [11, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 20] con el que poder contrastar los resultados obtenidos en este trabajo. Así mismo, el análisis de la estabilidad y las propiedades electrónicas de nano-partículas de oro también ha sido foco de estudio por muchos autores por lo que también disponemos de referencias con las que poder contrastar los resultados en esta parte [29, 30, 31].

4.1. Descripción de las estructuras de mínima energía

En esta sección vamos a proceder a presentar y describir las estructuras de mínima energía e isómeros cuasi-degenerados que se han encontrado para los agregados neutros de oro para los tamaños $N = 17 - 41$, siguiendo el método computacional descrito anteriormente.

Se ha considerado que un isómero está cuasi-degenerado cuando la diferencia de energía respecto al mínimo global para ese tamaño es inferior a 30 meV . En estas situaciones, debido a imprecisión en los cálculos, proveniente de factores como la elección de un funcional de intercambio y correlación u otro, o la elección de la base, no se puede asegurar cual de las dos estructuras corresponde al mínimo global real, pudiendo cambiar el ordenamiento energético si se cambiase alguno de los parámetros del cálculo. De hecho, es de esperar que en una muestra experimental a temperatura finita coexistan varios isómeros.

En las Tablas 1 y 2 se muestran las diferentes estructuras obtenidas para todos los tamaños considerados, donde se ha indicado encima de cada figura el tamaño de cada agregado y debajo el grupo puntual de simetría al que pertenece. Además, para los isómeros degenerados se ha indicado en la parte superior la diferencia de energía respecto al mínimo global. Para que sea más fácil la descripción de las estructuras se ha seguido el siguiente código de colores: los átomos internos de las estructuras se han resaltado en morado, y ciertos átomos reseñables para la discusión se han resaltado en naranja, dejando el resto amarillos.

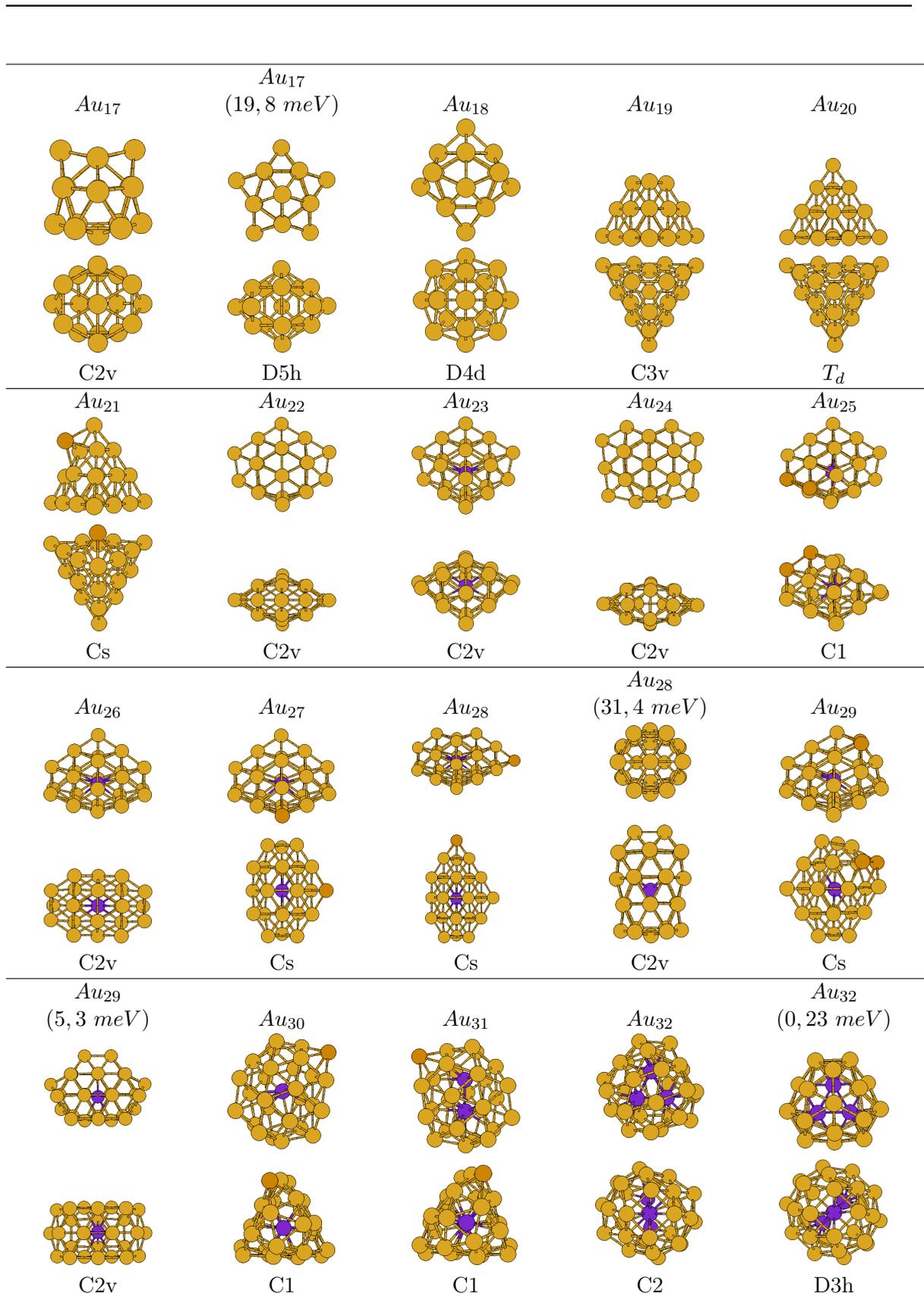


Tabla 1: Estructuras de mínima energía e isómeros casi-degenerados de agregados neutros de oro, Au , para tamaños $N = 17 - 32$. Se ofrecen dos vistas de cada estructura para una mejor visualización.

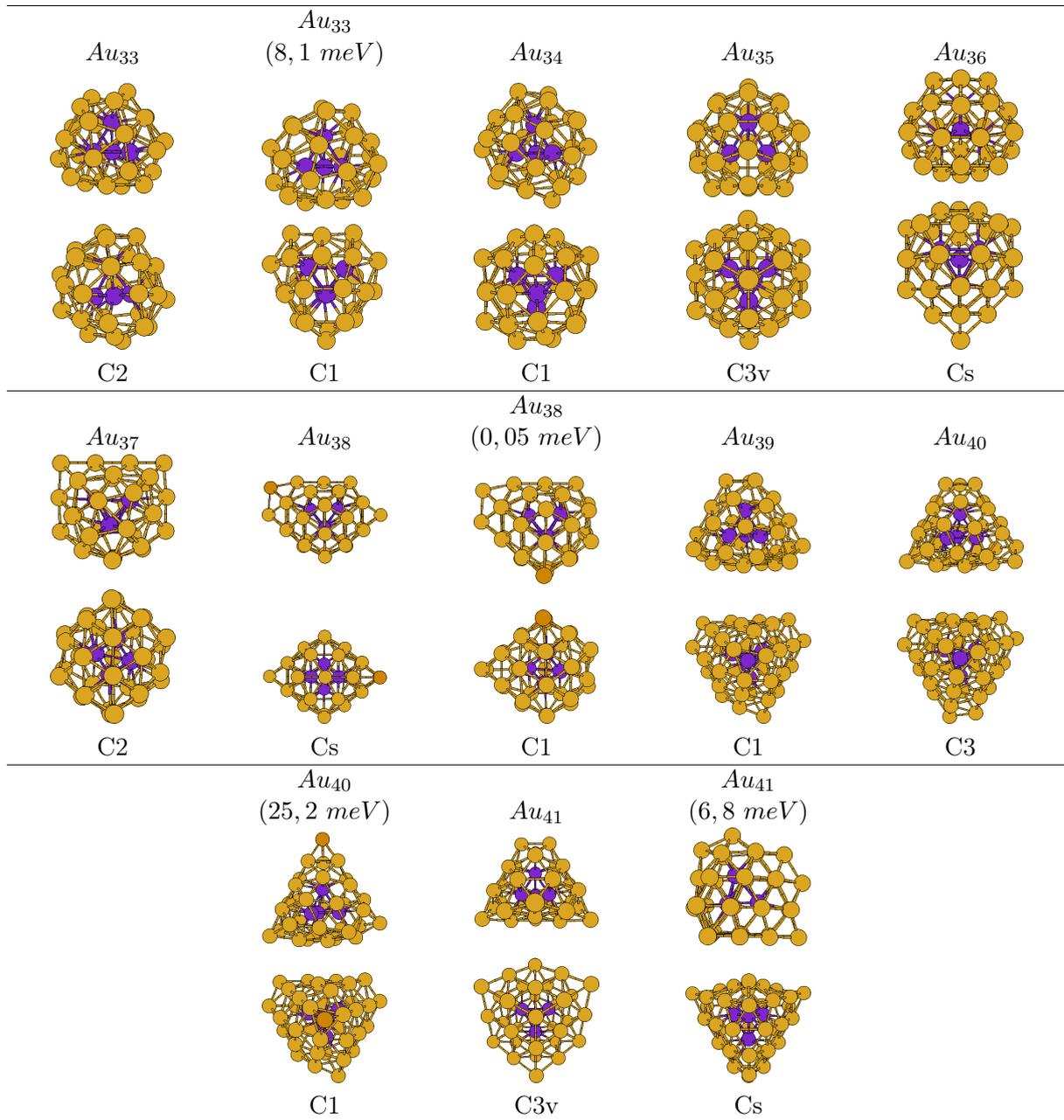


Tabla 2: Estructuras de mínima energía e isómeros casi-degenerados de agregados neutros de oro, Au , para tamaños $N = 33 - 41$. Se ofrecen dos vistas de cada estructura para una mejor visualización.

El mínimo global (MG) del agregado Au_{17} adquiere una estructura con una base hexagonal sobre la cual se apoyan dos caras pentagonales opuestas, junto con dos átomos periféricos. Esta disposición de los átomos da lugar a una estructura que pertenece al grupo puntual $C2v$. Para este tamaño del agregado encontramos una estructura mucho más simétrica que el mínimo global, con simetría decaédrica $D5h$, y que consta de una estructura de estrella formada por un prisma pentagonal en el que en cada base del prisma se apoya una pirámide, estructura denominada "Ino decahedron", y sobre cada cara se coloca un átomo periférico en el centro de dicha cara. Cabe destacar que el mínimo global es una distorsión de la estructura $D5h$ en la cual los átomos laterales han dejado de ser equivalentes, dando lugar a una estructura más compacta, lo que parece ayudar a la estabilidad del agregado. El MG del agregado Au_{18} sigue un patrón de crecimiento basado en el tamaño anterior, obteniéndose directamente de la estructura $D5h$ añadiendo un átomo adicional, dando lugar a una estructura menos simétrica pero que sigue perteneciendo a la familia decaédrica ($D4d$), y siendo ligeramente más alargada que el tamaño precedente.

Las estructuras de mínima energía de los agregados Au_{19} , Au_{20} , Au_{21} adquieren un patrón de crecimiento basado en un tetraedro. El agregado Au_{19} adquiere la estructura de un tetraedro a falta de un átomo en uno de sus vértices, dando lugar a una estructura con simetría $C3v$. Para el agregado Au_{20} se completa la estructura y se obtiene un tetraedro perfecto (grupo de simetría T_d). La estructura más estable para el tamaño Au_{21} se construye a partir del tetraedro anterior colocando un átomo adicional externamente en una de las caras, deformando ligeramente el tetraedro, y manteniendo una estructura hueca; aun así, se sigue observando un claro tetraedro que conserva un plano de simetría (Cs).

El agregado Au_{22} abandona el crecimiento tetraédrico y prefiere adoptar una estructura aplanada sin átomos internos y que presenta dos planos de reflexión ($C2v$). Hasta ahora todas las estructuras obtenidas no presentaban átomos internos; es en el agregado Au_{23} donde encontramos el primer mínimo global con un átomo interno, que además, se obtiene a partir de la estructura Au_{22} añadiendo simplemente el átomo interno por lo que se conserva la simetría $C2v$. Sin embargo, en el agregado Au_{24} se abandona esta tendencia con átomos internos y se obtiene una estructura aplanada similar a la obtenida para Au_{22} , con el mismo grupo puntual de simetría. De nuevo, para el agregado Au_{25} se recupera la tendencia con átomos internos, el cual se obtiene a partir del MG de Au_{23} colocando dos átomos periféricos en uno de los laterales, rompiendo con la simetría que presentaba el agregado Au_{23} .

A partir del agregado Au_{26} comienza un patrón de crecimiento hacia una bipirámide trigonal conformada por dos tetraedros, como al que da lugar el agregado Au_{20} , unidos por una de sus caras y presentando un átomo interno. El agregado Au_{26} ($C2v$) adopta esta geometría salvo por la ausencia de dos átomos en el plano de unión de ambos tetraedros y un átomo en el vértice de cada uno de los tetraedros que conformarían la estructura. En el agregado Au_{27} (Cs) el átomo que se añade se coloca en el plano de unión entre los dos tetraedros, y en el agregado Au_{28} (Cs) el átomo adicional se coloca en un vértice de uno de los tetraedros, progresando de esta manera el crecimiento hacia la bipirámide trigonal. Para el tamaño Au_{28} se ha encontrado un isómero cuasi-degenerado que difiere considerablemente del MG, adoptando una estructura tubular de base hexagonal y con un átomo interno ($C2v$). Siguiendo esta línea de crecimiento cabría esperar que el agregado Au_{29} (Cs) estuviese a falta de un átomo de completar la bipirámide trigonal, bien porque faltase un átomo en uno de los vértices o bien porque faltase en el plano de unión. Sin embargo, lo que se obtiene es que se completan los átomos en el plano de unión y el átomo que debería situarse en un vértice de la estructura

se coloca de manera intersticial en una de las aristas de uno de los tetraedros, deformando la estructura y rompiendo con el crecimiento hacia la bipirámide trigonal. Para el agregado Au_{29} se ha encontrado un isómero cuasi-degenerado que difiere considerablemente de la tendencia de crecimiento hacia la bipirámide trigonal, pero que tiene una simetría mayor ($C2v$) que el MG y pertenece también a la familia de estructuras tubulares, como el isómero degenerado del Au_{28} .

El agregado Au_{30} , el cual completaría la bipirámide trigonal, adquiere una estructura amorfa ($C1$) con un átomo central; podría pertenecer al menos al grupo puntual de simetría $C2$ si no fuera por la colocación del átomo marcado en naranja en la figura correspondiente. A partir de este tamaño y hasta el agregado Au_{35} las estructuras de mínima energía son amorfas aunque pueden presentar algún eje de rotación como simetría. El agregado Au_{31} es idéntico al Au_{30} , manteniéndose amorfo ($C1$), salvo que en lugar de presentar un átomo interno tiene dos en su lugar, siendo la única estructura encontrada con dos átomos internos. En el agregado Au_{32} se sigue aumentando el número de átomos internos, en este caso con tres, teniendo una corteza poco simétrica aunque en conjunto el agregado presenta un eje de rotación de 180° . Para este tamaño se ha encontrado un isómero cuasi-degenerado muy próximo en energía al MG y con una simetría mucho mayor ($D3h$), presentando varios planos de reflexión.

De nuevo en el agregado Au_{33} se vuelve a incrementar el número de átomos internos hasta constituir un tetraedro como núcleo de la estructura; sin embargo, la corteza sigue manteniendo una estructura amorfa aunque presenta un eje de rotación de 180° ($C2$). Para este tamaño del agregado se ha encontrado un isómero cuasi-degenerado, que es totalmente amorfo, sin ninguna simetría ($C1$), pero que mantiene al tetraedro como núcleo. El agregado Au_{34} es muy similar al Au_{33} , con un tetraedro como núcleo y una corteza amorfa que en este caso ni siquiera da lugar a un eje de rotación ($C1$). No es hasta el agregado Au_{35} que se recupera una estructura simétrica, en este caso con tres planos de reflexión que se cortan en un eje de rotación de 120° ($C3v$), manteniendo el tetraedro como núcleo de la estructura.

Para el tamaño Au_{36} se rompe parcialmente la simetría anterior y se obtiene una estructura más alargada que conserva un plano de simetría especular (Cs) y un tetraedro como núcleo. A partir de este tamaño y hasta llegar al agregado Au_{39} no se observa un patrón de crecimiento claro y las estructuras de los distintos agregados difieren unas de otras. El agregado Au_{37} es una estructura con una corteza bastante amorfa pero que en conjunto presenta un eje de rotación de 180° ($C2$), de manera similar a como sucede con los tamaños Au_{32} y Au_{33} . El MG del agregado Au_{38} adquiere una forma que sería muy simétrica si no fuera por un átomo que se coloca de manera externa rompiendo con la simetría $C2v$ y dando lugar a un único plano de reflexión en la estructura, haciendo que pertenezca al grupo puntual Cs . Para este tamaño hemos encontrado un isómero cuasi-degenerado muy próximo en energía al MG, diferenciándose únicamente en que uno de los átomos más externos se coloca en el vértice de la estructura, rompiendo toda la simetría que presentaba y dando lugar a un agregado amorfo ($C1$).

Al llegar al agregado Au_{39} empieza el crecimiento hacia la estructura denominada "*twisted pyramid*" o pirámide retorcida. Para este tamaño todavía no se alcanza esta estructura y encontramos un agregado amorfo ($C1$), pero la estructura ya se empieza a orientar hacia esta configuración. El agregado Au_{40} completa la "*twisted pyramid*", obteniendo una estructura piramidal con un tetraedro como núcleo y un eje de rotación de 120° ($C3$). Para este tamaño se ha encontrado un isómero cuasi-degenerado que corresponde a la misma estructura que el MG pero en la cual uno de los átomos de la base de la pirámide se ha colocado en la cúspide, rompiendo con la simetría que presentaba el MG. Para el agregado Au_{41} se podría pensar que

el átomo adicional se debería colocar en la cúspide de la estructura anterior para dar lugar al mínimo de energía, sin embargo, esto no sucede y la estructura cambia bastante respecto al tamaño anterior pero conserva cierta forma piramidal, solo que ahora adquiere una forma más simétrica ($C3v$). Para este tamaño se ha encontrado un isómero cuasi-degenerado con una geometría diferente al MG y que solo presenta un plano de reflexión (Cs).

4.1.1. Comparación con resultados teóricos previos

Para analizar la validez del *pseudo-potencial*, el conjunto base y los funcionales empleados para el cálculo de las estructuras de mínima energía, así como los resultados obtenidos, es conveniente una comparación con resultados teóricos previos realizados por diferentes autores. Dado que ciertos agregados se han estudiado extensamente su estructura es bien conocida, por lo que reproducir dichos resultados es un buen indicador de la veracidad de los resultados obtenidos. Sin embargo, únicamente la comparación con resultados experimentales nos permitiría saber si nuestro nivel de teoría es mejor o no. Lo que sí podemos asegurar es que nuestros cálculos para el oro van a ser más precisos debido al funcional de intercambio y correlación empleado: la tendencia general en los artículos con los que se ha comparado es el empleo del funcional PBE, mientras que nosotros hemos empleado el funcional PBEsol, el cual está demostrado por Mikael P. Johansson et al. [32] que corresponde a la mejor aproximación GGA para el oro. Por otro lado, nuestra búsqueda constituye la más exhaustiva de todas ya que hemos probado todos los isómeros propuestos por otros autores y algunos adicionales que solo nosotros hemos considerado, por lo que cualquier diferencia supone una mejora significativa.

A. Yang et al. [11] realizan un estudio de primeros principios basado en la teoría DFT para determinar las estructuras de agregados de oro en el rango $N = 17 - 26$. Para aproximar el funcional de intercambio y correlación optan por una GGA vía el funcional PBE, y, además, emplean funciones de polarización en la definición de la base, por lo que sus cálculos están a un nivel similar al nuestro. Para Au_{17} y Au_{18} obtiene estructuras huecas con forma esférica, encontrando, además, isómeros degenerados con forma piramidal. Únicamente el mínimo global de Au_{17} compara bien con nuestros resultados. Para los agregados Au_{19} , Au_{20} y Au_{21} obtiene las mismas estructuras que nosotros, basadas en un tetraedro y logrando el tetraedro perfecto para Au_{20} . Sin embargo, para el rango $N = 22 - 26$ sus resultados difieren drásticamente de los nuestros. Sugieren un patrón de crecimiento basado en el tetraedro, al cual se le van añadiendo cada vez un mayor número de átomos externos, y no llegando a predecir estructuras huecas hasta Au_{25} . En su lugar nosotros obtenemos estructuras planas para Au_{22} y Au_{24} , y obtenemos la primera estructura con un átomo interno para el tamaño $N = 23$, abandonando el crecimiento basado en el tetraedro.

P. Vu Nhat et al. [21] emplean la teoría DFT junto con diferentes funcionales de intercambio y correlación para explorar las posibles estructuras de mínima energía del agregado Au_{17} . Dos de los tres isómeros más estables que encuentran se corresponden con las estructuras que nosotros hemos obtenido: nuestro mínimo global corresponde a su tercer isómero más estable (el cual encuentran empleando el funcional PBE) y nuestro segundo isómero más estable es también el suyo; pero no reproducimos su mínimo global.

De nuevo P. Vu Nhat et al. [22] realizan un estudio de agregados de oro en el rango $N = 20 - 30$ a un nivel de cálculo similar al nuestro, empleando la teoría DFT junto con el funcional PBE para describir la energía de intercambio y correlación. Para los agregados Au_{20} y Au_{21} vuelven a obtener las estructuras piramidales al igual que nosotros. Para los agregados Au_{22} y Au_{23} obtienen un crecimiento basado en la pirámide, la cual se va deformando por unos de sus vértices

al añadir mas átomos; por el contrario nosotros obtenemos una estructura plana para Au_{22} y para el Au_{23} obtenemos esa misma estructura pero con un átomo interno. Para el Au_{24} obtiene la misma estructura plana que hemos encontrado en nuestros cálculos. Sin embargo, para el Au_{25} los resultados difieren: nosotros encontramos la misma estructura que el Au_{23} pero con dos átomos externos adicionales mientras que ellos encuentran una estructura plana y hueca. A partir del Au_{26} y hasta el Au_{30} obtienen el mismo patrón de crecimiento hacia una bipirámide trigonal, pero que se frena para $N = 29$ y da lugar a una corteza amorfa con un átomo central en $N = 30$. La única diferencia es que para $N = 28$ su estructura no tiene átomo interno y en su lugar se completan los vértices del plano de unión de las dos pirámides. Cabe destacar que también se obtienen los mismos isómeros cuasi-degenerados para Au_{28} y Au_{29} .

B. Schaefer et al. [23] realizan un estudio extenso del agregado Au_{26} a nivel de teoría DFT empleando tanto la aproximación LDA como GGA (con el funcional PBE) para describir la energía de intercambio y correlación; por lo que sus cálculos con funcional PBE están al mismo nivel que los nuestros. Obtienen los tres mismos isómeros como estructuras más estables tanto con LDA como con PBE, cambiando únicamente el ordenamiento energético. Su mínimo global con funcional PBE es el mismo que el que encontramos nosotros pero sin el átomo central. Nuestro mínimo global lo obtienen justamente para el segundo isómero cuasi-degenerado con funcional PBE, que además lo obtienen como el mínimo global con funcional LDA.

J. A. Vargas et al. [24] emplean un algoritmo genético junto con la teoría DFT para la determinación de las estructuras en el rango $N = 27 - 30$ usando, además, el código VASP para la implementación de los cálculos y el funcional PBEsol para la energía de intercambio y correlación. Presentan un gran número de isómeros para cada uno de los tamaños estudiados, obteniendo en la mayoría de casos estructuras tubulares a las cuales nosotros no llegamos. Sin embargo, para los agregados Au_{27} y Au_{28} , entre los isómeros que presentan también se incluyen los que nosotros hemos obtenido, y para los agregados Au_{29} y Au_{30} no obtienen las mismas estructuras a las que llegamos pero sí similares.

D. Tian et al. [25] realizan un estudio de primeros principios basado en DFT para determinar las estructuras de menor energía en el rango $N = 29 - 35$, empleando una aproximación GGA para describir el funcional de intercambio y correlación, y empleando un algoritmo genético para explorar la superficie de energía potencial y generar las estructuras de prueba iniciales. En dicho trabajo obtienen que los agregados Au_{29} , Au_{30} , Au_{31} , Au_{32} adoptan una estructura hueca con una forma amorfa hasta el tamaño $N = 31$ y una estructura simétrica para $N = 32$, lo cual nosotros desmentimos con nuestros resultados al obtener estructuras con un átomo central para $N = 29$ y $N = 30$, con dos átomos centrales para $N = 31$ y con tres átomos como *core* para $N = 32$. Para los agregados Au_{33} y Au_{34} obtenemos las mismas estructuras: una corteza amorfa con un tetraedro como *core*. Para el Au_{35} obtienen una estructura similar a los dos tamaños anteriores pero, sin embargo, nosotros llegamos a una estructura más simétrica pero también con un tetraedro como núcleo.

A. F. Jalbout et al. [26] realizan un análisis exhaustivo de primeros principios basado en DFT del agregado Au_{32} haciendo uso del código SIESTA, al igual que nosotros, junto con el funcional PBE. Obtienen una serie de isómeros de mínima energía cuasi-degenerados entre los que se incluye al que llegamos nosotros: corteza amorfa con tres átomos internos conformando un triángulo; pero no obtienen la estructura que nosotros obtenemos como segundo isómero más estable.

L. Zhao et al. [27] de nuevo vuelven a usar un cálculo DFT junto con el funcional PBE para encontrar las estructuras de mínima energía desde Au_{32} hasta Au_{42} . Para cada tamaño del agregado presentan tres isómeros distintos: estructura hueca con forma tubular, estructura hueca sin forma tubular y estructura con cuatro átomos de *core* conformando un tetraedro. Para empezar, nosotros en este rango de tamaños no encontramos estructuras huecas ni tubulares; todas las estructuras encontradas son de la forma: *core* tetraédrico con corteza que lo contenga. Además, las estructuras con *core* tetraédrico que proponen son todas amorfas salvo para $N = 36$, mientras que nosotros encontramos estructuras simétricas para varios tamaños ($N = 33, 35, 36, 37, 38, 40, 41$).

De nuevo L. Zhao et al. [28] hacen uso de la teoría DFT junto con tres funcionales de intercambio y correlación diferentes (PW91, BP y PBE), pero todos ellos enmarcados en la aproximación GGA, para determinar la estructura de mínima energía del agregado Au_{38} . Para los tres casos obtienen el mismo mínimo global, el cual corresponde, además, con el obtenido en nuestros cálculos. Sin embargo, no encuentran el primer isómero cuasi-degenerado al que llegamos nosotros.

D. Jiang y M. Walter [20] emplean teoría DFT junto con el funcional de intercambio y correlación PBE para determinar la configuración de menor energía del agregado Au_{40} . Obtienen como mínimo global una estructura de pirámide retorcida la cual tiene una vacante en el vértice ("*twisted pyramid*") y, además, un *core* tetraédrico; siendo la misma estructura que hemos encontrado en nuestros cálculos. A mayores, nosotros obtenemos un isómero cuasi-degenerado en el que un átomo de la base se coloca en la cúspide de la pirámide, que ellos no encuentran.

A la vista de los artículos anteriores podemos ver que este trabajo constituye uno de los estudios más extensos de agregados neutros de oro ya que calculamos estructuras desde el tamaño $N = 17$ hasta $N = 41$; usando, además, el mismo nivel de cálculos para todo el rango. La reproducción de estructuras muy estudiadas para determinados tamaños del agregado, como puede ser para $N = 19, 20, 21$, da validez al funcional de intercambio y correlación y al *pseudo-potencial* que hemos empleado, así como los distintos parámetros que requiere el código SIESTA. Además, encontramos estructuras y patrones de crecimiento nuevos para determinados tamaños y obtenemos estructuras con átomos internos para tamaños del agregado menor que en la mayoría de artículos, lo cual supone una mejora significativa respecto a estos trabajos. Las diferencias en el ordenamiento energético de los isómeros cuasi-degenerados respecto a estudios previos, que se dan para algunos tamaños, provienen de una elección distinta del funcional de intercambio y correlación.

4.2. Indicadores de estabilidad y comparación con espectros de masa

Una vez determinada la estructura geométrica de los diferentes agregados de oro, Au_N , se puede proceder a calcular una gran variedad de propiedades físicas de los agregados. En este trabajo nos vamos a centrar en calcular propiedades asociadas a la estabilidad de los agregados, ya que nos permitirá comparar nuestros resultados teóricos con datos experimentales de espectros de masa. Es de esperar que cuanto mayor sea la estabilidad de un agregado más abundante será en una determinada muestra y, por tanto, aparecerá como un pico (máximo local) en un espectro de masa.

La estabilidad de un agregado viene condicionada por su estabilidad energética o termodinámica, en la que influyen diferentes factores entre los que podemos destacar los siguientes: por un lado la estabilidad asociada a efectos estructurales como la geometría del agregado y

efectos de empaquetamiento; y por otro lado la estabilidad electrónica, asociado con el número de electrones del agregado y los niveles energéticos que ocupan. En cuanto a indicadores de estabilidad energéticos vamos a considerar tres diferentes: energía cohesiva, energía de evaporación y diferencia segunda de energías Δ_2 . En cuanto a indicadores electrónicos emplearemos: potencial de ionización, afinidad electrónica y GAP.

En primer lugar, la energía cohesiva E_{coh} se define como la energía necesaria para la disociación completa del agregado, por lo que corresponde a una medida global de la estabilidad. La energía de evaporación E_{eva} se define como la energía necesaria para arrancar un único átomo del agregado. Esta medida, al ser una diferencia primera de energías, es una medida más local de la estabilidad de un agregado ya que compara su energía con la de los agregados vecinos. Por último, y posiblemente el parámetro más importante, es la diferencia segunda de energías Δ_2 , que se obtiene a partir de las energías de evaporación, por lo que es una medida local de la estabilidad. La definición de cada una de estas magnitudes para agregados neutros es la siguiente:

$$E_{coh}(N) = \frac{NE_1 - E_N}{N} \quad , \quad E_{eva}(N) = (E_1 + E_{N-1}) - E_N, \quad (48)$$

$$\Delta_2(N) = E_{eva}(N) - E_{eva}(N+1).$$

Un determinado agregado Au_N será localmente más estable si su energía de evaporación es mayor que la del agregado Au_{N+1} , de tal manera que este tamaño evapora en favor del tamaño N , produciéndose acumulación en dicho agregado. Si Au_{N-1} tiene una energía de evaporación menor que la de Au_N eso también ayuda a que la población del agregado N sea mayor que la del $N-1$, pero es un efecto indirecto. Además, si $\Delta_2(N)$ adquiere un valor positivo significa que el tamaño N es más estable que el promedio de los agregados $N-1$ y $N+1$; por el contrario, si $\Delta_2(N)$ es negativo entonces el agregado Au_N sera menos estable que el promedio de los agregados Au_{N-1} y Au_{N+1} .

En cuanto a los indicadores de estabilidad electrónicos la definición de cada una de las magnitudes es la siguiente: el potencial de ionización (VIP) corresponde a la energía necesaria para arrancar un electron de un agregado neutro, la afinidad electrónica (VEA) es la energía que adquiere un agregado neutro al captar un electrón, y el GAP corresponde a la diferencia entre ambas magnitudes, proporcionando la diferencia de energía entre la última capa ocupada y la siguiente.

$$VIP(N) = E_N^+ - E_N, \quad VEA(N) = E_N - E_N^-, \quad GAP(N) = VIP(N) - VEA(N). \quad (49)$$

Un potencial de ionización elevado junto con una afinidad electrónica pequeña, o lo que es lo mismo, un GAP grande, es indicativo de que el tamaño del agregado correspondiente tiene un número de electrones tal que se produce un cierre de capas principales y, por tanto, el agregado adquiere una gran estabilidad electrónica.

Cabe destacar que los indicadores electrónicos calculados corresponden a las respectivas magnitudes verticales, es decir, que la energía de los aniones Au_N^- y cationes Au_N^+ no corresponden a la estructura relajada de los mismos, sino a la estructura del agregado neutro con la carga correspondiente (esto se consigue ejecutando el mismo cálculo SIESTA, indicando la carga neta que se desea y especificando que no realice ningún ciclo de optimización en las posiciones atómicas para que no se modifique la estructura).

4.2.1. Indicadores de estabilidad energéticos

Para comparar los resultados teóricos con espectros de masa experimentales vamos a emplear los trabajos realizados por Katakuse et al. [29, 30]. En la Tabla 3 se pueden observar los resultados teóricos de los diferentes indicadores de estabilidad energéticos que hemos considerado. Se puede ver que para diferentes tamaños N del agregado se obtienen máximos locales muy marcados en la estabilidad, por lo que cabría esperar que apareciesen como los agregados más abundantes en un espectro de masa. Los valores de N para los cuales esto sucede reciben el nombre de números "mágicos". Sin embargo, no es posible realizar medidas directas de espectros de masa para agregados neutros ya que es necesario que las partículas estén cargadas para realizar dicho experimento. Por ello, vamos a emplear las medidas para aniones Au_N^- y cationes Au_N^+ realizadas por Katakuse et al. [29, 30] para intentar inferir conclusiones para agregados neutros.

Si consideramos el modelo Jellium para el análisis de la estabilidad deberemos tomar como electrones de valencia deslocalizados del oro a los que ocupan la capa $6s$. En esta situación el modelo predice números mágicos para los siguientes tamaños del agregado neutro $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, \dots$. En el caso de los cationes, dado que cada agregado de oro tiene un electrón menos, el modelo Jellium predice números mágicos para el tamaño de los agregados $N = 3, 9, 19, 21, 35, 41, 59, \dots$; de la misma manera, para aniones, dado que cada agregado de oro tiene un electrón adicional, el modelo predice números mágicos para $N = 1, 7, 17, 19, 33, 39, 57, \dots$. Por tanto, cabe esperar que si los agregados Au_{N+1}^+ y Au_{N-1}^- aparecen como máximos en los espectros de masa correspondientes, es decir, que son números mágicos; entonces, el agregado Au_N será también un máximo de estabilidad y, por tanto, un número mágico o cierre de capa. Esto es lo que esperamos encontrar al comparar los resultados teóricos con los experimentales (si asumimos que los electrones deslocalizados y los cierres de capas electrónicas asociados son el factor decisivo en la estabilidad global. Esto es bastante claro para agregados alcalinos, donde todos los electrones de valencia están deslocalizados espacialmente, pero no tan claro en agregados de oro donde la capa d^{10} , más localizada, debe tener una influencia apreciable en la energía).

Dentro del rango de tamaños con el que estamos trabajando ($N = 17 - 41$), en los resultados experimentales se obtienen máximos locales para Au_{19}^+ y Au_{17}^- , ambos siendo agregados con 18 electrones dentro del modelo Jellium, lo que indica que el agregado neutro Au_{18} debería ser un cierre de capa en el modelo. Esto compara adecuadamente con los resultados teóricos, dado que para el agregado Au_{18} obtenemos que presenta un máximo local en la energía de evaporación y, además, los agregados Au_{19} y Au_{17} corresponden a mínimos locales, por lo que Au_{18} es estable y se observaría acumulación en la concentración de este agregado. De la misma manera lo muestra el valor teórico de $\Delta_2(N = 18)$.

De manera similar ocurre con los agregados Au_{21}^+ y Au_{19}^- , por lo que es de esperar que el agregado Au_{20} sea también muy estable. Para este tamaño del agregado no sólo obtenemos que sea un máximo local de $E_{eva}(N)$, sino que además presenta un máximo global de Δ_2 dentro del rango estudiado. Esto indica que es un agregado especialmente estable, lo que se debe a que $N = 20$ es un doble número mágico, es decir, para este tamaño del agregado se tiene tanto un cierre geométrico como un cierre electrónico. Por un lado se completa la estructura del tetraedro que ya mostramos anteriormente, dando lugar al cierre geométrico, y por otro lado se alcanzan los 20 electrones de valencia del modelo Jellium, dando lugar a un cierre electrónico dentro del modelo.

Para los agregados Au_{33}^- y Au_{35}^+ se da la misma situación que con los agregados Au_{19}^+ y

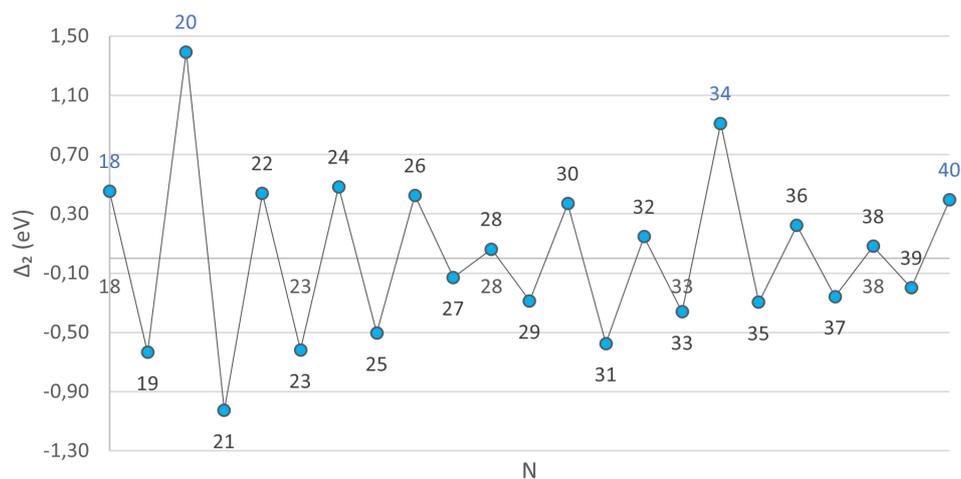
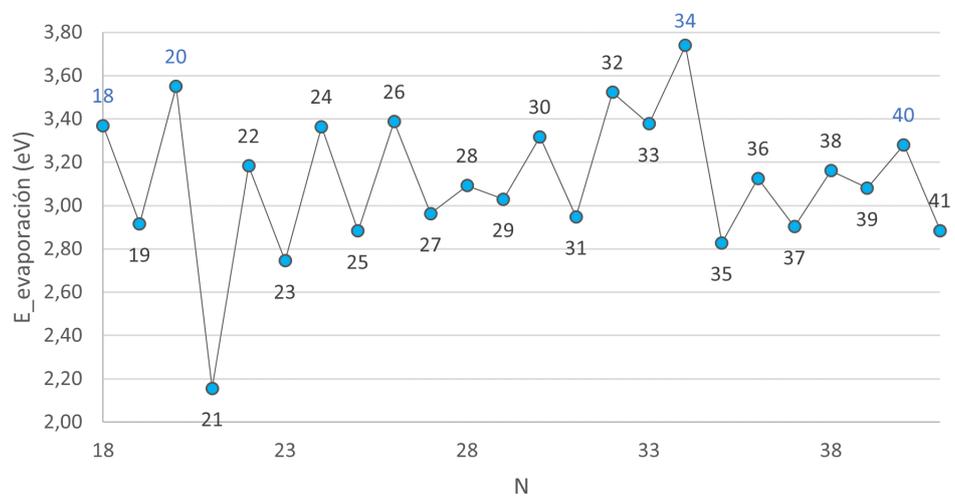
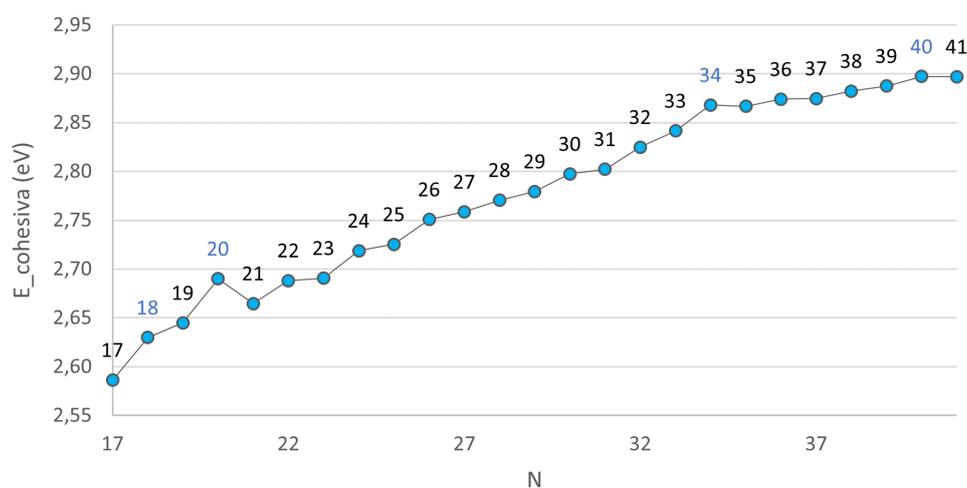


Tabla 3: Indicadores de estabilidad energética para los agregados Au_N

Au_{17}^- , lo que indica que Au_{34} debe ser estable. En los resultados teóricos obtenemos que, efectivamente, $N=34$ corresponde a un número mágico, con unos indicadores de estabilidad que sobresalen de la tendencia general, lo que lo hace muy estable. De hecho, posee el máximo global en energía de evaporación, con lo que tiene la estabilidad "intrínseca" más alta. El Au_{20} es más abundante que el Au_{34} sólo porque el Au_{21} evapora más que el Au_{35} , pero no porque sea intrínsecamente más estable.

Otro de los tamaños que debería ser mágico de acuerdo con el modelo jellium es $N = 40$, sin embargo, no se observa ningún máximo para los agregados Au_{41}^+ y Au_{39}^- , sino que además pertenecen a una tendencia decreciente general en el espectro de masas, por lo que no se espera que Au_{40} sea estable. En los resultados teóricos obtenemos que Au_{40} presenta máximos locales de la E_{eva} y Δ_2 pero no destacan sobre la tendencia general, por lo que no se espera que $N = 40$ corresponda a un número mágico. Podemos ver que en este tamaño las predicciones del modelo Jellium esférico fallan y no son suficientes para describir el agregado. Es muy satisfactorio ver que teoría y experimento concuerden exactamente en estas tendencias generales.

Para los agregados Au_{23}^+ y Au_{21}^- se observa también máximos aunque de menor intensidad, por lo que el tamaño $N = 22$ del agregado neutro podría corresponder a un número mágico "secundario". En el cálculo teórico Au_{22} presenta máximos locales aunque menos marcado que el resto de máximos, lo que sustenta la idea de que corresponda a un número mágico secundario. Además, también encontramos números mágicos secundarios para Au_{26} y Au_{30} , que coinciden con modelos Jellium deformables. Para el resto de agregados comprendidos entre los que ya hemos discutido no se observa una coincidencia entre aniones y cationes por lo que no podemos sacar ninguna conclusión clara para los agregados neutros.

Además de los aspectos que hemos discutido hasta ahora, en los resultados teóricos se observa una oscilación par-impar en la estabilidad de los agregados en todo el rango de tamaños estudiado. Experimentalmente esta oscilación también se observa en los espectros de masa de aniones y cationes, aunque sólo es acusada para los primeros tamaños, siendo apenas identificables para tamaños medianos y grandes. El motivo es que los experimentos se realizan a temperatura finita, lo que suaviza las oscilaciones par-impar, con lo que es normal que en cálculos teóricos se sigan observando hasta tamaños más grandes. Este efecto se debe a la presencia de electrones de valencia con el espín desapareado. El agregado será más estable si el espín de todos los electrones está apareado y menos si no lo está; lo que provoca que los agregados con N par sean más estables que los que tienen N impar. La oscilación par-impar es tan marcada para $N = 22, 24, 26$ que eso les hace tan estables como el $N = 18$.

El buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales, analizados teniendo en cuenta el modelo Jellium, parecería indicar que la estabilidad de los agregados viene marcada en buena medida por efectos electrónicos y no estructurales. Sin embargo, debemos comparar estos resultados con las propiedades electrónicas para saber si de verdad la estabilidad de los agregados se debe a la estructura electrónica; en cuyo caso el modelo Jellium supondría una buena descripción del sistema. No debemos esperar un acuerdo 100 % cuantitativo dado que, como mencionamos antes, el modelo Jellium no considera como electrones de valencia los localizados en la capa $5d$, y sabemos que estos también juegan un papel importante a la hora de formar enlaces con otros átomos, además de que han sido considerados como electrones de valencia en los cálculos.

4.2.2. Indicadores de estabilidad electrónicos

En la Tabla 4 se muestran los resultados teóricos obtenidos para las respectivas magnitudes verticales del potencial de ionización, la afinidad electrónica y el GAP. Estos resultados los vamos a comparar, por un lado, con los indicadores de estabilidad geométricos y los espectros de masa para concluir si la estabilidad de los agregados esta marcada por la estructura electrónica o por sus propiedades estructurales; y, por otro lado, los vamos a comparar con los únicos resultados experimentales que se han encontrado sobre propiedades electrónicas de agregados neutros de oro.

Jackschath et al. [31] realizan una medida experimental de las energías de ionización verticales de agregados neutros de oro en el rango de tamaños $N = 1 - 22$. Si bien las medidas experimentales de las propiedades electrónicas en las que estamos interesados son escasas, ya que no hay medidas de afinidad electrónica, ni del GAP, ni de potencial de ionización en un rango más amplio de tamaños, reproducir los resultados experimentales en el rango en el que coinciden con nuestros cálculos teóricos puede ser un buen indicativo de que al menos los resultados teóricos reproducen la tendencia adecuada. Para el rango $N = 17 - 20$ nos encontramos en una región con energías de ionización elevadas y oscilaciones par-impar marcadas, aunque en el experimento se ven más suavizadas. Ya para el tamaño $N = 21$ se obtiene una fuerte caída del potencial de ionización, y para $N = 22$ se observa una ligera subida de dicho potencial, resultados que se obtienen en el experimento. Por tanto, al menos, tenemos un buen acuerdo con los pocos resultados experimentales de los que disponemos. Esta concordancia parece indicar que para tamaños más grandes la tendencia en la estructura electrónica es correcta, lo que nos va a permitir comparar las propiedades electrónicas con las estructurales y los espectros de masas.

Analizando conjuntamente la energía de ionización y la afinidad electrónica de los agregados en función del tamaño podemos entender la estructura electrónica para los distintos agregados. Si para un determinado tamaño N del agregado el potencial de ionización adquiere un valor elevado y a su vez la afinidad electrónica es pequeña, esto quiere indicar que se ha alcanzado el número de electrones necesarios como para llenar una capa electrónica, dando lugar a una configuración electrónica estable. También podemos llegar a la misma conclusión al analizar los valores del GAP, ya que si presenta máximos corresponde a una diferencia de energía grande entre el último nivel ocupado y el primero desocupado, o lo que es lo mismo, que para ese tamaño del agregado se produce un cierre de capa.

En caso de que la estabilidad de los agregados estuviera marcada por las propiedades electrónicas en lugar de las estructurales cabría esperar que los agregados más abundantes fuesen aquellos para los cuales se alcanzan cierres de capas. Además, si estos cierres de capas coincidiesen con los tamaños $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40$ la estructura quedaría perfectamente descrita por el modelo Jellium.

En lo relativo a la estructura electrónica, obtenemos que los agregados que presentan un mayor GAP y, por tanto, que pueden corresponder a cierres de capas principales son para los tamaños $N = 18, 20$ y 34 , estando además en regiones con fuertes oscilaciones par-impar, y coincidiendo justamente con cierres de capas en el modelo Jellium esférico. Los tamaños $N = 26$ y 30 presentan máximos locales del GAP pero no destacan sobre el resto de máximos, estando en regiones con un potencial de ionización pequeño, indicando que no van a corresponder a cierres de capas principales, pero dado que para los tamaños adyacentes sí se observa caídas marcadas puede ser un indicativo de que pertenecen a cierres de capas secundarios, siendo además números mágicos secundarios que provienen del modelo Jellium elipsoidal. Cabe destacar también

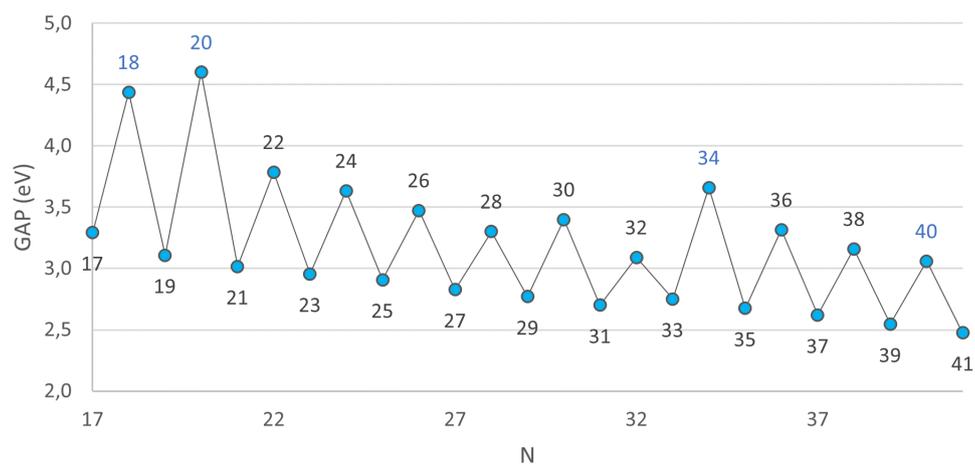
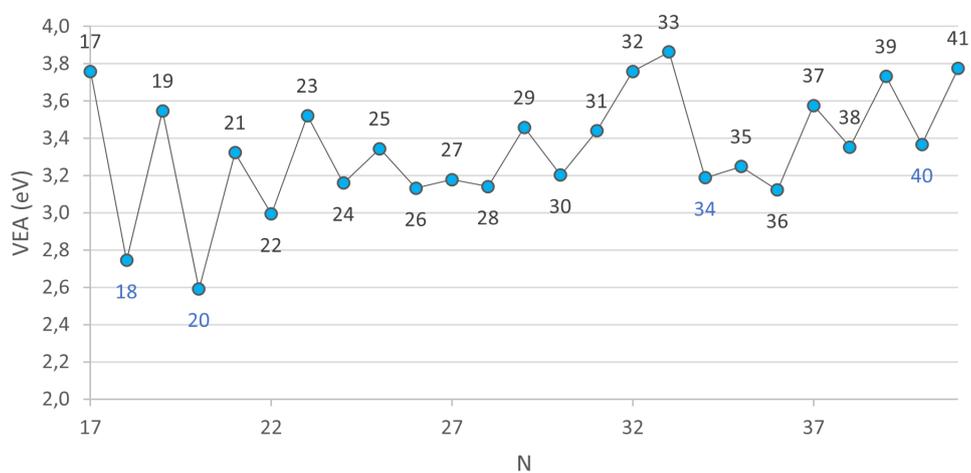
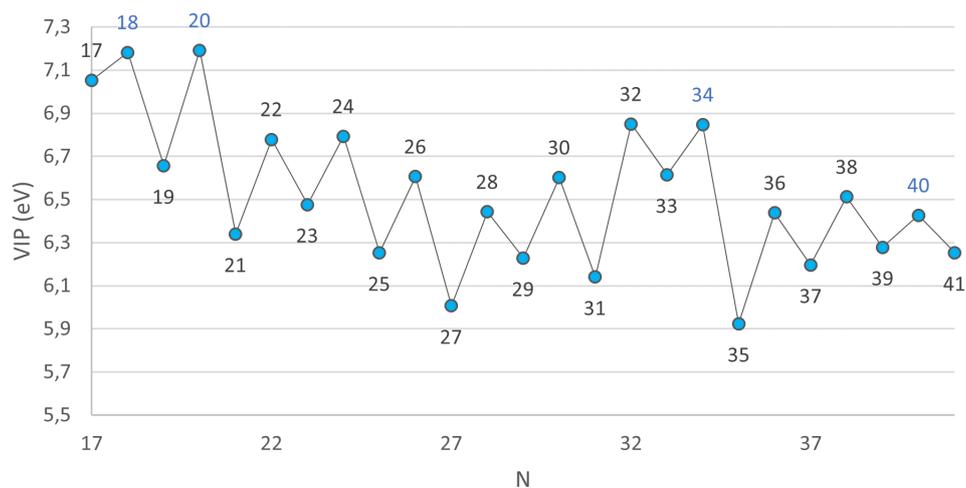


Tabla 4: Indicadores de estabilidad electrónicos para los agregados Au_N

que el agregado Au_{40} , que según el modelo Jellium debería ser un número mágico, no destaca sobre las oscilaciones par-impar en el GAP, por lo que no puede corresponder a un cierre de capa, en contra de lo que predice el modelo Jellium. Por tanto, el modelo Jellium describe de manera satisfactoria la estructura electrónica de los agregados de oro, ya que predice los cierres de capas principales y secundarios, salvo para $N = 40$. Esta discrepancia se puede deber en parte a que en la valencia del oro también influyen los electrones que ocupan la capa $5d$, los cuales sí que están bastante localizados y el modelo Jellium no los describe correctamente.

En cuanto a la comparación con los espectros de masa se obtiene que aquellos agregados que corresponderían a cierres de capas electrónicas, $N = 18, 20$ y 34 como cierres principales y $N = 26$ y 30 como cierres secundarios, aparecen como máximos en los espectros de masa y también aparecen como máximos marcados en los indicadores de estabilidad energéticos. Esto parece indicar que la estabilidad de los agregados de oro viene gobernada por la estructura electrónica en lugar de por las propiedades estructurales y geométricas de los agregados. Sin embargo, para el agregado Au_{40} parecen prevalecer los efectos estructurales frente a los electrónicos dado que electrónicamente no se muestra estable pero aparece como un máximo local, aunque poco marcado, en los indicadores energéticos.

Katakuse et al [29, 30] y Jackschath et al [31], a la vista de sus resultados experimentales, comparan el comportamiento de los agregados de metales de transición como es el Au con las predicciones del modelo Jellium para los agregados de metales alcalinos como el Na . Esto se debe a que para estos metales las medidas experimentales concuerdan adecuadamente con las predicciones del modelo Jellium, al tener realmente un único electrón de valencia deslocalizado. Sin embargo, de nuestros resultados vemos que los agregados de oro tienen una estructura electrónica más compleja y algunos tamaños como el Au_{40} no quedan descritos por el modelo. Explicar el por qué quedaría para trabajos futuros ya que requiere entrar en un análisis de la densidad de estados.

5. Conclusiones

En esta última sección se aprovecha, a modo de sumario, para mostrar los principales resultados y conclusiones del trabajo realizado, en el cual se ha estudiado la estructura de menor energía y las propiedades de estabilidad y electrónicas de agregados neutros de oro en el rango $N = 17 - 41$.

En primer lugar, se ha empleado un procedimiento de cálculo basado en primeros principios, implementado en el programa SIESTA, y que se enmarca dentro de la teoría del funcional de la densidad para el cálculo de las estructuras de mínima energía. Los cálculos *ab-initio*, básicamente, han consistido en la resolución de la ecuación de Schrödinger equivalente para una formulación en términos del funcional de la densidad, lo que de por sí da validez a los resultados obtenidos ya que no se han introducido parámetros externos. En cuanto al *pseudo-potencial* empleado también se ha obtenido mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger, al cual se le han añadido correcciones relativistas para poder estudiar un elemento pesado como es el oro. Para describir la energía de intercambio y correlación se ha empleado el funcional PBEsol, que se enmarca dentro de la aproximación GGA. El proceso de optimización se ha llevado a cabo sobre un gran número de estructuras de partida, entre las que se encuentran todas las estructuras obtenidas por autores anteriores con cuyos trabajos se han comparado nuestros resultados. Por tanto, cualquier diferencia que se haya obtenido supone una mejora significativa respecto a trabajos previos.

La obtención de las mismas estructuras de mínima energía que otros autores para el rango de tamaños $N = 17 - 21$ sugiere que tanto el *pseudo-potencial* y el funcional de intercambio y correlación elegidos describen correctamente el sistema estudiado, aunque no sería hasta una comparación con mediadas experimentales que sabríamos si estamos a un nivel de teoría mejor. En cuanto a agregados de mayor tamaño encontramos un patrón de crecimiento basado en una bipirámide trigonal entre los tamaños $N = 26$ y 29 , para posteriormente obtener estructuras mayormente compactas y sin un patrón de crecimiento claro basado en una misma estructura y, finalmente, obtener la "*twisted pyramid*" para el agregado Au_{40} . Cabe destacar que nosotros encontramos estructuras con átomos internos para tamaños menores que todos los autores con los que se ha comparado.

La comparación con espectros de masa de los indicadores de estabilidad energéticos y electrónicos calculados proporciona la primera oportunidad para comparar nuestros resultados con datos experimentales. De esta comparación se desprenden las siguientes dos conclusiones: en primer lugar, la estabilidad de los agregados parece deberse más a la estructura electrónica de los agregados que a efectos estructurales y de empaquetamiento, y segundo, la estructura electrónica del Au queda descrita en su mayoría por el modelo Jellium salvo para el tamaño $N = 40$, cuya justificación quedaría pendiente para estudios posteriores.

Por tanto, este trabajo supone uno de los estudios teóricos más extensos hasta la fecha, proporcionando resultados satisfactorios y cumpliendo con todos los objetivos propuestos. Además, abre la puerta a estudios futuros en los cuales se estudie más en detalle la estructura electrónica de los agregados mediante, por ejemplo, el análisis de la densidad de estados para comprender como depende la metalicidad de los agregados con su tamaño. En análisis sucesivos sería interesante también la consideración del efecto espín-orbita para tener una descripción más precisa.

Bibliografía

- [1] Shaowei Chen et al. «Gold nanoelectrodes of varied size: transition to molecule-like charging». En: *Science* 280.5372 (1998), págs. 2098-2101.
- [2] Lev Dykman y Nikolai Khlebtsov. «Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives». En: *Chemical Society Reviews* 41.6 (2012), págs. 2256-2282.
- [3] Marcelo J Kogan et al. «Peptides and metallic nanoparticles for biomedical applications». En: (2007).
- [4] A Sanchez et al. «When gold is not noble: nanoscale gold catalysts». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 103.48 (1999), págs. 9573-9578.
- [5] Masatake Haruta. «Size-and support-dependency in the catalysis of gold». En: *Catalysis today* 36.1 (1997), págs. 153-166.
- [6] Pekka Pyykko. «Relativistic effects in structural chemistry». En: *Chemical Reviews* 88.3 (1988), págs. 563-594.
- [7] W. Kohn y P. Hohenberg. «Inhomogeneous electron gas». En: *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871.
- [8] W. Kohn y L. J. Sham. «Self-consistent equations including exchange and correlation effects». En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138.
- [9] C. Fiolhais, F. Nogueira y M. Marques. *A primer in density functional theory*. 1.^a ed. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [10] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloë. *Quantum Mechanics*. 2.^a ed. WILEY-VCH Verlag GmbH, Co. KGaA, 2020.
- [11] A. Yang, W. Fa y J. Dong. «Geometrical structures and vibrational spectroscopy of medium-sized neutral Au_n ($n = 17-26$)». En: *Physics Letters A* 374 (2010), págs. 4506-4511.
- [12] M. Brack. «The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semi-classical approaches». En: *Reviews of Modern Physics* 65.3 (1993), págs. 677-732.
- [13] K. Clemenger. «Ellipsoidal shell structure in free-electron metal cluster». En: *Physical Review B* 32.2 (1985), págs. 1359-1362.
- [14] M. Koskinen, P. O. Lipas y M. Manninen. «Electron-gas clusters: the ultimate jellium model». En: *Zeitschrift Für Physik D* 25 (1995), págs. 285-297.
- [15] Georg Kresse y Jürgen Furthmüller. «Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set». En: *Physical review B* 54.16 (1996), pág. 11169.
- [16] E. Artacho et al. «User's guide SIESTA». En: (2018).
- [17] John P Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. «Generalized gradient approximation made simple». En: *Physical review letters* 77.18 (1996), pág. 3865.
- [18] John P Perdew et al. «Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces». En: *Physical review letters* 100.13 (2008), pág. 136406.
- [19] A. García. «ATOM User manual». En: (2010).
- [20] D. Jiang y M. Walter. « Au_{40} : A large tetrahedral magic cluster». En: *Physical Review B* 84 (2011), pág. 193402.
- [21] P. Vu Nhat et al. «Unexpected structures of the Au_{17} gold clusters: the stars are shining». En: *Royal Society of Chemistry* 58 (2022), págs. 5785-5788.

-
- [22] P. Vu Nhat, N. Thanh Si y M. Tho Nguyen. «Structural evolution and stability trend of small-sized gold clusters Au_n ($n = 20 - 30$)». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 124 (2020), págs. 1289-1299.
- [23] B. Schaefer et al. «Isomerism and structural fluxionality in the Au_{26} and Au_{26}^- nanoclusters». En: *ACS NANO* 8.7 (2014), págs. 7413-7422.
- [24] J. A. Vargas, F. Buendía y M. R. Beltrán. «New Au_n ($n = 27 - 30$) lowest energy clusters obtained by means of an improved DFT-genetic algorithm methodology». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017), págs. 10982-10991.
- [25] D. Tian et al. «Structural evolution of Au_n ($n = 29 - 35$) clusters: A transition from hollow cage to amorphous packing». En: *Computational Materials Science* 50 (2011), págs. 2359-2362.
- [26] A. F. Jalbout et al. «Low-symmetry structures of Au_{32}^Z ($Z = +1, 0, -1$) clusters». En: *Journal of Physical Chemistry* 112 (2008), págs. 353-357.
- [27] L. Zhao et al. «Unraveling special structures and properties of gold-covered gold core cage on Au_{33-42} nanoparticles». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 119 (2015), págs. 11922-11927.
- [28] L. Zhao et al. «Stuffed cage structures and properties of neutral and charged Au_{38} nanocluster». En: *J. Clust Sci* 24 (2013), págs. 123-131.
- [29] I Katakuse et al. «Mass distributions of copper, silver and gold clusters and electronic shell structure». En: *International journal of mass spectrometry and ion processes* 67.2 (1985), págs. 229-236.
- [30] I Katakuse et al. «Mass distributions of negative cluster ions of copper, silver, and gold». En: *International journal of mass spectrometry and ion processes* 74.1 (1986), págs. 33-41.
- [31] C Jackschath, I Rabin y W Schulze. «Electronic structures and related properties. electron impact ionization potentials of gold and silver clusters Men , $n \leq 22$ ». En: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 96.9 (1992), págs. 1200-1204.
- [32] Mikael P Johansson et al. «2D-3D transition of gold cluster anions resolved». En: *Physical Review A* 77.5 (2008), págs. 053202.
- [33] A. Faustino Iturbe. «Estudio de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de agregados de magnesio». En: *Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Valladolid* (2019).
- [34] E. López Rojo. «Modelización de propiedades estructurales y electrónicas en nano-agregados de cobre». En: *Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Valladolid* (2021).
- [35] P. Álvarez Zapatero. «Estudio de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de agregados de cadmio». En: *Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Valladolid* (2016).